
Femtosekundenspektroskopie an o-substituierten Nitrobenzolen - von Modellen zu photolabilen Schutzgruppen

Thomas Schmierer

Dissertationsschrift
angefertigt an der Fakultät für Physik
der Ludwig-Maximilians-Universität
München

vorgelegt von
Thomas Schmierer
aus Todtenweis

München, den 9. Mai 2011

Erstgutachter: Prof. Dr. Peter Gilch
Zweitgutachter: Prof. Dr. Joachim Rädler
Tag der mündlichen Prüfung: 13. Juli 2011

Zusammenfassung

Gegenstand dieser Arbeit ist die Erforschung der Eigenschaften von photolabilen Schutzgruppen des *ortho*-Nitrobenzyl-Typs auf der Femtosekundenzeitskala. Mit Hilfe dieser Schutzgruppen können biologisch oder chemisch aktive Moleküle zeitlich und räumlich hochselektiv freigesetzt werden. Diese Fähigkeit führte dazu, dass photolabile Schutzgruppen heute neben wenigen technischen Anwendungen vor allem in der biochemischen Forschung viele Einsatzmöglichkeiten finden. Die Stoffklasse der *ortho*-substituierten Nitrobenzole stellt dabei den überwiegenden Teil der heute verwendeten photolabilen Schutzgruppen. Daher ist die gute Kenntnis der Abspaltreaktion zur gezielten Verbesserung der Effektivität dieser Schutzgruppen wünschenswert. Doch trotz der enormen Relevanz konnte der Reaktionsmechanismus bislang nicht vollständig aufgeklärt werden. Mit der hoch zeitaufgelösten Spektroskopie, die durch die Entwicklung von gepulsten Lasern mit Impulsdauern von Femtosekunden ermöglicht wurde, können ultraschnelle Prozesse in photochemischen Reaktionen verfolgt werden. Im Rahmen dieser Arbeit wurden sowohl Schwingungs- als auch Absorptionsspektroskopietechniken mit Femtosekundenzeitauflösung verwendet, um den Reaktionsmechanismus der *ortho*-Nitrobenzole zu untersuchen. Als Vertreter der genannten Stoffklasse wurden drei Modellsysteme sowie eine „echte“ Schutzgruppe untersucht. Die durchgeführten Messungen ermöglichen es, ein konsistentes Bild für die frühen Prozesse der Photoreaktion dieser Moleküle zu erstellen. Demnach führt Anregung mit ultraviolettem Licht zunächst zu einer sehr schnellen Relaxierung in den untersten elektronisch angeregten Zustand durch innere Konversion. Die Entvölkerung dieses Zustands erfolgt innerhalb von etwa 1 ps durch drei konkurrierende Prozesse, innere Konversion, Interkombination und Photoreaktion. Auf dem Reaktionspfad konnte die Bildung des ersten Intermediats, resultierend aus einem Wasserstofftransfer, verfolgt werden. Neben der direkten Bildung aus einem Singulettzustand wird es auch über einen zweiten Kanal gebildet. Dieser involviert einen Triplettzustand. Damit konnte eine in der Literatur bislang kontrovers diskutierte Fragestellung geklärt werden. Darüberhinaus konnte die Existenz eines bislang unbekanntem triplettphasierten Biradikals auf dem Reaktionsweg mit Beteiligung des Triplettzustands entdeckt und nachgewiesen werden. Nach Erreichen des ersten Intermediats konnte keine Rückreaktion beobachtet werden. Ab diesem Punkt verläuft die Photoreaktion irreversibel. Die Ähnlichkeit des Verhaltens aller untersuchten Moleküle legt den Schluss nahe, dass der aufgestellte Reaktionsmechanismus Allgemeingültigkeit für die Gruppe der *o*-substituierten Nitrobenzole besitzt. Bei einem der untersuchten Moleküle, *o*NBA, konnte darüberhinaus der Einfluss von Schwingungsanregung auf die Stabilität eines Intermediats der Photoreaktion untersucht werden. Diese wird bei seiner schnellen Bildung durch die Umsetzung der Anregungsenergie in Schwingungsenergie verursacht. Sie führt zu einem zweiphasigen Zerfall des Zwischenprodukts mit - abhängig vom Lösungsmittel - Zerfallskonstanten, die sich teilweise um mehrere Größenordnungen unterscheiden.

Abstract

In this thesis ultrafast processes occurring in photolabile protecting groups of the *ortho*-nitrobenzyl type have been studied. These protecting groups enable the spatially and temporarily defined release of chemically or biologically active molecules. Due to these properties they find widespread applications, besides technical ones mainly in biochemical research. Molecules of the *o*-nitrobenzyl type represent the major part of photolabile protecting groups used today. Therefore, in-depth knowledge of the reaction and release mechanism is desired to improve and adapt the properties of these molecules to their applications. Despite this relevance experiments on the ultrafast behaviour of these molecules are scarce. Here, femtosecond pump probe experiments with UV/VIS, IR and Raman probing have been employed to elucidate the early processes occurring during de-protection. Model systems as well as „real“ protecting group have been investigated. Thereby, a general picture of the ultrafast processes occurring in the photoreaction of these molecules could be obtained. Excitation with uv-light to an upper singlet state leads to ultrafast internal conversion to the S_1 state. Three competing processes, internal conversion, inter system crossing and the photoreaction, contribute to the decay of this state on the time scale of 1 ps. For the reaction path the formation of the first intermediate could be traced. It results from a hydrogen transfer from the substituent in *o*-position to the nitro group and exhibits *aci*-nitro like structure. In addition to the direct formation from the S_1 state this intermediate is also formed via a second channel on the nanosecond time scale. This channel involves a triplet state. The „local“ triplet state undergoes a hydrogen transfer reaction resulting in a triplet phased bi-radical. The recombination of this biradical then yields the *aci*-nitro tautomer. Once formed the *aci*-nitro tautomer transforms into the final nitroso product and the released functionality in a yield of 100 %. Furtheron, the similarity between the reaction mechanisms of all molecules investigated leads to the conclusion that it is universal for the group of *o*-nitrobenzenes. Additionally, for *o*NBA the influence of vibrational excitation on the stability of a ground state intermediate could be traced. The ultrafast formation of the first intermediate is about one order of magnitude faster than typical cooling times for these molecules. Therefore, the dynamics of vibrational excitation and its impact on the subsequent reaction could be studied. The vibrational excitation results in bi-phasic kinetics: a fast phase during vibrational excitation of the molecule and a slower one for the thermalized molecule.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Anwendungen photolabiler Schutzgruppen	2
1.2	Die Chemie der <i>ortho</i> -substituierten Nitrobenzole	6
1.3	Zur Gliederung dieser Arbeit	9
2	Experimentelle Methoden und Datenanalyse	11
2.1	Experimentelle Aufbauten	13
2.1.1	Der Aufbau zur Femtosekunden-Stimulierten-Raman-Spektroskopie	13
2.1.2	Der Aufbau zur zeitaufgelösten Infrarotspektroskopie	19
2.1.3	Invertierte Anregung und Abfrage - ein Experiment zur Aufzeichnung von Differenzspektren nach 1 ms	19
2.2	Auswerteverfahren	21
2.2.1	Multiexponentielle Anpassung	21
2.2.2	Bandenanpassung in transienten Spektren	26
2.2.3	Quantenausbeutenbestimmung im sichtbaren Spektralbereich	30
2.3	Zusammenfassung der Parameter der Experimente und quantenchemischen Rechnungen	31
2.3.1	Quantenchemische Methoden	31
2.3.2	Lösungsmittel und Messparameter	32
3	Heiße Grundzustandschemie: Wie Schwingungsanregung die Reaktionskinetik beeinflusst	35
3.1	Hoch zeitaufgelöste Spektroskopie an <i>o</i> NBA im sichtbaren und ultravioletten Spektralbereich	40
3.1.1	Transiente Absorption in Tetrahydrofuran	40
3.1.2	Transiente Absorption in 2-Butanol	43
3.2	Hoch zeitaufgelöste Schwingungsspektroskopie an <i>o</i> NBA	45
3.2.1	Transiente Infrarotspektroskopie in Tetrahydrofuran	46
3.2.2	Transiente Infrarotspektroskopie in 2-Butanol	49
3.3	Ein Biradikal als Vorläufer des Ketens	54
3.4	Bandenanpassung transienter Spektren	57
3.4.1	Parameter für die Schwingungsanregung	58
3.4.2	Analyse der Kinetiken	59
3.4.3	Modellierung des zeitlichen Verhaltens	62
3.5	Anregung in einen $n\pi^*$ -Zustand	65

Literaturverzeichnis	141
Lebenslauf	155
Veröffentlichungen	157
Danksagung	159

1 Einleitung

Gegenstand der vorliegenden Arbeit ist die Erforschung der Photochemie von Nitrobenzolen. Die Untersuchung dieser Reaktionen ist aus mehreren Gründen interessant. So sind Nitrobenzol und seine Derivate Basisrohstoffe in der produzierenden Chemie. Jährlich beträgt die Produktion von Nitrobenzol über 2 Millionen Tonnen [1, 2] weltweit. Allein etwa 1,2 Millionen Tonnen wurden im Jahr 2000 innerhalb der EU produziert und auch weiterverarbeitet [3, 4]. Mehr als 99 Prozent davon dienen der Herstellung von Anilin [3] mittels katalytischer Hydrierung von Nitrobenzol (Abbildung 1.1). Anilin stellt den wichtigsten Grundstoff in der Farbenherstellung dar. Aus ihm werden mehr als 50 Prozent der weltweit mengenmäßig wie auch typenspezifisch hergestellten Farbstoffe produziert [5, 6].

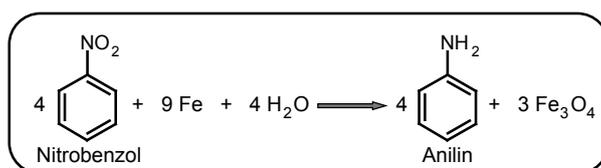


Abbildung 1.1: Reaktionsschema der klassischen Anilinherstellung aus Nitrobenzol. Sie erfolgt heute durch Hydrierung von Nitrobenzol mit Hilfe verschiedener Katalysatoren.

Ein weiterer großer Teil des Anilins wird zur Herstellung von MDI (4,4-methylene diphenyl diisocyanate), einem Grundstoff für Polyurethan-Schaum, verwendet. Viele der landläufig als Plastik oder Gummi bezeichneten Materialien wie beispielsweise Schuhsohlen, Dichtungen, Schläuche, Lacke, Klebstoffe, Armaturenbretter, Skier sowie Dämmschäume beim Häuserbau bestehen aus Polyurethanschäumen (Abb. 1.2). Aufgrund der Bedeutung von Nitrobenzol stellt sich natürlich die Frage, wie Nitrobenzol, das übrigens in der Natur nicht vorkommt, falls es beim Herstellungsprozess oder beim Transport austritt und in die Umwelt gelangt, abgebaut wird. Zum Einen können Unfälle, die zu einem Austritt von Nitrobenzol in die Umwelt führen, nie ausgeschlossen werden. So geschehen beispielsweise 2003 in einem Bayer-Werk in Uerdingen, als 1600 kg Nitrobenzol in den Rhein gelangten [7]. Doch auch während der planmäßigen Produktion und der Verwendung der Endprodukte ist davon auszugehen, dass geringe Mengen von Nitrobenzol und seinen Derivaten zum Beispiel durch verunreinigtes Prozesswasser in die Umwelt gelangen [3].

Zwangsläufig stellt sich also die Frage nach dem natürlichen Abbau dieser Substanzen in der Hydrosphäre und Atmosphäre (im Boden wird nur ein vernachlässigbarer Anteil adsorbiert) [3]. Nachdem Hydrolyse bei Nitrobenzol unter natürlichen Bedingungen nicht stattfindet, bleibt der biologische Weg über Mikroorganismen oder



Abbildung 1.2: Eine kleine Auswahl der vielfältigen Einsatzmöglichkeiten von Polyurethanschäumen.

der Abbau durch Lichtabsorption [3]. Dieser lichtinduzierte Abbau ist eine Motivation für die Untersuchung der photochemischen Eigenschaften dieses Moleküls und seiner Derivate. Ein weiterer Ansatzpunkt ist nicht der Abbau des Nitrobenzols, das unerwünscht in die Umwelt gelangt, sondern die gezielte Nutzung der photochemischen Eigenschaften von Nitrobenzol-Derivaten. In *ortho*-Position substituierte Nitrobenzole erweisen sich häufig als besonders photoreaktiv. Die hier durch Lichteinwirkung initiierte Reaktion führt meist zur Abspaltung einer Abgangsgruppe am *ortho*-Substituenten. Sie findet heute im Wesentlichen zwei Anwendungsbereiche: Die Herstellung von sogenannten DNA- oder Biotechnologie-Chips und die Verwendung als „Caged Compounds“, die im Folgenden genauer erläutert werden sollen. Allgemein spricht man in diesem Zusammenhang von photolabilen Schutzgruppen [8, 9].

1.1 Anwendungen photolabiler Schutzgruppen

Neben einem grundsätzlichen physikalisch-chemischen Interesse an der Abspaltungsreaktion nach Photoanregung ergibt sich durch die beiden Anwendungsbereiche, DNA-Chips und Caged Compounds, auch ein allgemeineres wirtschaftliches und wissenschaftliches Interesse. So betrug das geschätzte Marktvolumen der DNA-Chip-Technologie im Jahr 2005 mehr als 6 Milliarden US-Dollar [10, 11].

... in der DNA-Chip-Synthese

DNA-Chips dienen der schnellen und einfachen Sequenzierung von RNA- oder DNA-Segmenten, der Untersuchung der Vielfältigkeit und Mutationen von Genen, sowie zur Ermittlung der mRNA-Produktion zu bestimmten Genen in lebenden Zellen und den Einfluss von beispielsweise Medikamenten auf diese Produktion [11–23]. Diese Chips sind kleine, wenige cm² große Substratplättchen, an die verschiedene DNA-Sequenzen gekoppelt werden. Diese Einzelstränge sind in einem Raster angeordnet. So ergibt sich eine schachbrettartige Einteilung des Chips mit bis zu 10⁶ Feldern (rund

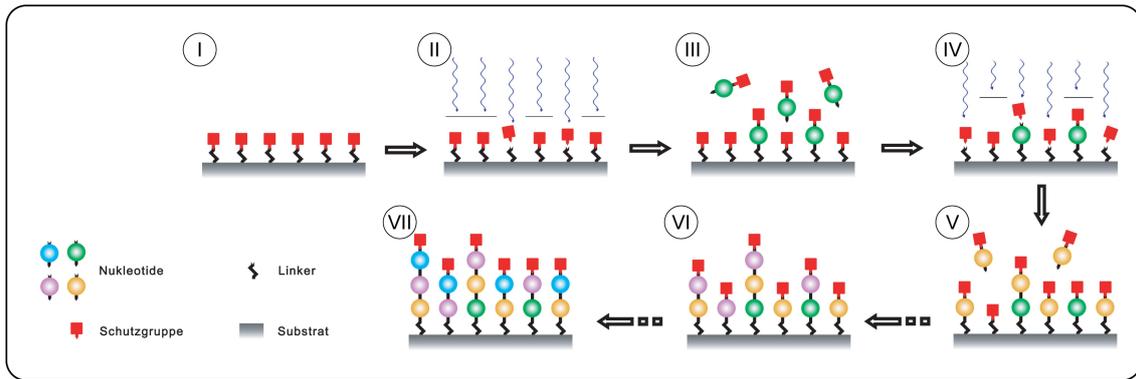


Abbildung 1.3: Schrittweise Herstellung von DNA-Chips mittels photolabiler Schutzgruppen, beginnend von links oben im Uhrzeigersinn nach links unten. Durch Bestrahlung des Chips mit einer Maske werden die photolablen Schutzgruppen in ungeschützten Bereichen abgespalten (II). Dadurch können Kernbasen eines Typs mit reaktivem 3'-Terminus an die Linker-Moleküle binden. Nach Spülen des Chips wird dieser Schritt für die vier Kernbasen so oft wiederholt, bis an jeder Stelle des Chips die gewünschte Basensequenz vorliegt.

25 μm Kantenlänge). Jedes dieser Felder trägt eine andere, jedoch genau bekannte DNA-Sequenz gleicher Länge. Die Herstellung erfolgt über verschiedene Methoden [11, 14, 24]. So können in einem Druckverfahren Einzelstränge oder kleine Segmente mit zuvor präparierten DNA-Segmenten auf das Substrat aufgebracht werden. Eine elegantere Methode, die zudem eine feinere Einteilung des Chips ermöglicht, ist die lithographische Herstellung mittels photolabiler Schutzgruppen (siehe Abb. 1.3)[12, 22, 25]. Hierzu werden zunächst sogenannte Linker-Moleküle, die an das Substrat binden, aufgebracht. Sie bilden später die Verbindung zwischen dem Substrat und den DNA-Sequenzen. An ihrem freien Ende werden sie durch photolabile Schutzgruppen chemisch maskiert, das heißt sie sind zunächst nicht reaktiv. Eine Maske erlaubt nun die UV-Bestrahlung bestimmter Bereiche des Chips. In diesen Bereichen werden die Schutzgruppen abgespalten. Zurück bleiben Linker-Moleküle mit freien OH-Gruppen. Hinzugabe eines bestimmten Nukleotids (Base A, T, G oder C) mit reaktivem 3'-Terminus und geschütztem 5'-Terminus führt zur Bindung dieses Nukleotids an das Substrat. Anschließend wird der Chip gespült, um überschüssige Nukleotide zu entfernen. Dann beginnt der Zyklus von Neuem. Wiederum werden über eine Maske all jene Stellen des Chips belichtet, an denen das nächste Nukleotid binden soll. Dadurch wird erneut die OH-Gruppe am 5'-Terminus der letzten Base freigesetzt und hinzugegebene geschützte Nukleotide können anbinden. Diese Prozedur wird so oft wiederholt, bis an jeder Stelle des Chips die gewünschte DNA-Sequenz vorliegt, bei einer gewünschten Länge der Stränge von N also maximal $4 \cdot N$ mal, aufgrund der vier verschiedenen Kernbasen Adenin, Cytosin, Guanin und Thymin. Der entstandene Chip besitzt dann an jeder Stelle des Rasters DNA-Einzelstränge einer anderen, jeweils genau bekannten, Sequenz.

Das Auslesen der DNA-Chips erfolgt meist über Fluoreszenz [11, 22, 26]. Dabei wer-

den Einzelstränge der zu untersuchenden DNA-Sequenzen mit einem Fluoreszenzfarbstoff, meist Cy3 oder Cy5¹ [11], markiert. Bei Zugabe dieser auf den DNA-Chip binden sie an den Stellen des Chips, an denen komplementäre Basenabfolge vorliegt. Bei der Bestrahlung mit Licht fluoreszieren dann jene Bereiche des Chips stärker, an denen mehr DNA-Einzelstränge gebunden haben. Somit kann in einem Fluoreszenzmikroskop die Menge verschiedener Gensegmente ausgelesen werden.

Optimierung der photolabilen Schutzgruppen kann nun die Herstellung der DNA-Chips effektiver, und damit billiger, sowie schneller machen, zur Zeit beträgt der Preis für ein einziges Experiment noch mindestens 300 Euro [11]. Auch hierfür ist eine Kenntnis des Reaktionsablaufs der photolabilen Schutzgruppen unabdingbar. Nur wenn dieser bis ins Detail bekannt ist, kann er auch manipuliert und beispielsweise die Quantenausbeute erhöht, oder die Absorptionswellenlänge verändert werden.

... als Caged Compounds

Hinter dem Schlagwort der „Caged Compounds“ verbirgt sich eine weitere sehr wichtige, nicht technische, dafür aber wissenschaftliche Anwendung der photolabilen Schutzgruppen. Hierbei wird durch Anbringen von Schutzgruppen an eigentlich biologisch und biochemisch aktive Moleküle deren Aktivität gehemmt. Durch Anregen der photolabilen Schutzgruppe mit UV-Licht spaltet sich diese ab und die Aktivität der zuvor gehemmten Funktionalität wird hergestellt [9, 27–31]. Begründet wurde dieser Forschungsbereich von Kaplan et al. die ATP (Adenosin 5-triphosphat), den Energiespeicher von Zellen, mit einer Schutzgruppe inaktivierten [32]. Sie konnten zeigen, dass das geschützte ATP von Zellen nicht als Energiespeicher verwendet werden konnte, sehr wohl aber das nach Bestrahlung der Schutzgruppe mit UV-Licht bei 340 nm freigesetzte ATP.

Der große Vorteil der photolabilen Schutzgruppen gegenüber anderen Schutzmechanismen ist hierbei die zeitlich und räumlich genau steuerbare Freisetzung. So kann ein bestimmtes Molekül zum Beispiel nur in einem bestimmten Teil einer Zelle freigesetzt und ihre Antwort darauf festgestellt werden. Zwei vor wenigen Jahren veröffentlichte Beispiele waren die durch photolabile Schutzgruppen gesteuerte Freisetzung von Cofilin und Coffein in Zellen. Beim ersten Experiment wurde von Ghosh et al. mit einer Schutzgruppe versehenes Cofilin² in Zellen injiziert, deren Möglichkeit selbst Cofilin zu produzieren, zuvor ausgeschaltet worden war [28]. Diese präparierten Zellen wurden dann in einem kleinen Bereich in der Nähe des Zellrandes mit Licht bestrahlt, um die Abspaltung der photolabilen Schutzgruppe auszulösen. In Folge der Bestrahlung konnte eine Bewegung der Zelle in Richtung der bestrahlten Seite nachgewiesen werden (Abb. 1.4, links). Mit Hilfe des fluoreszierenden Phalloidin konnte gezeigt werden, dass der Grund hierfür eine vermehrte Bildung von Actinfilamenten im be-

¹Fluoreszenzfarbstoffe aus der Gruppe der Cyanine im grünen (Cy3) und roten (Cy5) Spektralbereich, die aufgrund ihrer Reaktivität an zu markierende Moleküle angebinden werden können.

²Cofilin ist ein Protein, das an Actin - einen Baustein des Zellskeletts - bindet.

strahlten Bereich war. Bekannterweise bilden Actinflamente das Zellskelett und sind auch für die Bewegung von Zellen zum Beispiel in der Haut (Keratinocyten) verantwortlich. Hierbei werden alte Actinfilament-Strukturen aufgelöst und neue gebildet. Durch diese Arbeit konnte gezeigt werden, dass Cofilin direkt für die Bildung neuer Actinflamente verantwortlich ist.

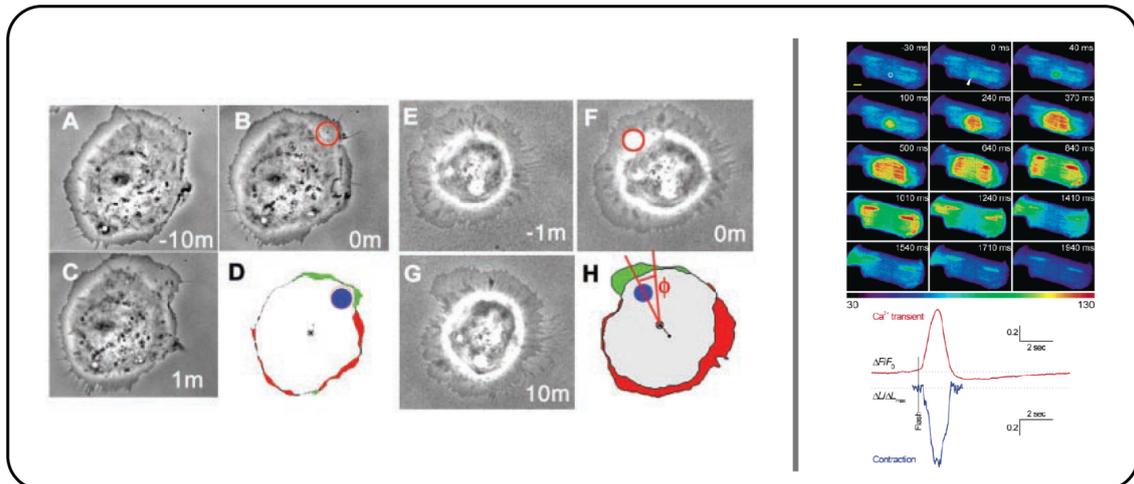


Abbildung 1.4: Zwei Beispiele für die Anwendung von Caged Compounds in der biochemischen Forschung. Links: Die photochemisch ausgelöste Freisetzung von Cofilin bedingt das Wachstum von Actinflamenten und führt dadurch zu einer Bewegung der Zelle (aus [28], mit Genehmigung von AAAS). Rechts: Photochemisch freigesetztes Coffein führt zu einer Öffnung der Ca²⁺-Kanäle und infolgedessen zu einer Kontraktion der Zelle (mit Genehmigung von [30], Copyright 2007 American Chemical Society).

Die etwas später 2007 erschienene Arbeit von Ni et al. [30] beschäftigte sich mit der durch photolabile Schutzgruppen gesteuerten Freisetzung von Coffein. Diese führt in einer Kettenreaktion innerhalb der Zelle zur Freisetzung von weiteren Ca²⁺-Ionen aus zellinternen Speichern. Dieser Vorgang spielt eine wichtige Rolle bei der Kontraktion von Muskelzellen im Herzen und in der Empfindlichkeit von Neuronen gegenüber elektronischen Reizen [30, 33, 34]. In der genannten Arbeit konnte infolge des lichtgesteuerten Freisetzens von Coffein in einem kleinen Bereich der Zelle ein Ansteigen der Ca²⁺-Konzentration in der Zelle beobachtet werden. Diese breitete sich radial vom Bestrahlungspunkt weg aus (Abb. 1.4, rechts). Zusätzlich wurde eine Kontraktion der Zelle infolge der Ca²⁺-Freisetzung beobachtet werden. Es gelang damit, künstlich eine Reaktion der Zelle auszulösen, die normalerweise durch das Öffnen von Ca²⁺-Kanälen in der Zellmembran initiiert wird.

Diese Beispiele sollen dem Leser nur einen kleinen Einblick in die Vielzahl der Experimente geben, die neue Erkenntnisse über Zusammenhänge und Vorgänge beispielsweise in Zellen liefern und die ohne photolabile Schutzgruppen nicht möglich wären. Auch für diese Experimente will man die Eigenschaften der verwendeten Schutzgruppen natürlich anpassen und optimieren [35, 36], wofür die Kenntnis des

Reaktionsablaufs wohl die vielversprechendste Möglichkeit ist.

1.2 Die Chemie der *ortho*-substituierten Nitrobenzole

Trotz der gewünschten Kenntnis des Reaktionsmechanismus existiert bislang erst ein nur teilweise experimentell belegtes Modell der Photoreaktionen von *ortho*-Nitrobenzolen. Der allgemein angenommene Reaktionsmechanismus ist schematisch in Abbildung 1.5 dargestellt. Bei Anregung mit ultraviolettem Licht führen diese Moleküle mit einer meist hohen Quantenausbeute von mehr als 10 Prozent eine Abspaltungsreaktion durch [8, 37, 38]. Hierbei wird eine Abgangsgruppe am *ortho*-Substituenten freigesetzt, zurück bleibt ein *o*-Nitrosobenzol, häufig Nitroso-Benzaldehyd [8, 9, 39]. Als primärer Schritt der Photoreaktion wird allgemein ein Wasserstofftransfer vom Substituenten zur Nitrogruppe angenommen [9, 40, 41]. Das dabei gebildete Zwischenprodukt wird als *aci*-Nitro-Tautomer bezeichnet [42, 43] (Ia und Ib, Abb. 1.5). Der Zerfall dieses Zwischenprodukts führt aber nicht direkt zum Endprodukt. Zwei weitere Intermediate, das erste mit einer Fünfring-Struktur (II), das zweite erneut offenkettig (III), wurden angegeben [9, 39].

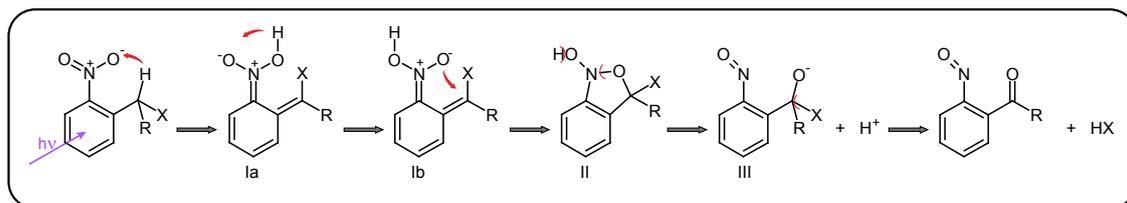


Abbildung 1.5: Schematische Darstellung der an der Photoreaktion von *o*-Nitrobenzolen beteiligten Intermediate. Nach dem photoinduzierten Wasserstofftransfer zum *aci*-Nitro-Tautomer (Ia und Ib) führt nukleophile Addition des Sauerstoffs zu einem Ringschluss (II). Über Intermediat III wird schließlich das Nitrosoprodukt gebildet und die Abgangsgruppe freigesetzt.

Die genannten Gründe für die Relevanz des Reaktionsmechanismus führten in der Vergangenheit bereits zu einer Vielzahl an Experimenten [9, 38, 39, 44] um diesen postulierten Mechanismus zu verifizieren, in Ermangelung der technischen Möglichkeiten allerdings fast ausschließlich auf der Nano- bis Millisekundenzeitskala. In Blitzlichtphotolyseexperimenten in Zeitbereichen ab einigen Nanosekunden wurde häufig eine Bande um 400 nm zur Identifizierung des *aci*-Nitro-Tautomers verwendet. Es ist bekannt, dass dieses im genannten Bereich eine typische Absorption aufweist [42]. Zwar zeigen auch die Triplettzustände von *o*-Nitrobenzolen eine typische Bande in diesem Bereich [40, 45, 46], Pikosekundenabsorptionsexperimente konnten jedoch zeigen, dass diese Triplettzustände für die Vielzahl der untersuchten Moleküle innerhalb von weniger als einer Nanosekunde zerfallen [40, 45–47]. Sie spielen daher in den zeitaufgelösten Experimenten im Nano-, Mikro- und Millisekundenbereich keine

Rolle mehr. Die häufige Verwendung dieser Bande, um die Dynamik des *aci*-Nitro-Tautomers zu verfolgen [38, 44], scheint also legitim. Von Bley et al. beispielsweise wurde unter anderem auch für das in Kapitel 5 untersuchte *o*NBAc der Zerfall des *aci*-Nitro-Tautomers auf diese Weise verfolgt [38]. Tatsächlich konnten Dunkin et al. 2001 für 2-Nitrobenzyl-Methyl-Ether die Bildung des *aci*-Nitro-Tautomers als Intermediat der Photoreaktion nachweisen [41]. Es gelang ihnen, durch Photolyse in Argon und Stickstoffmatrizen die primären Zwischenprodukte der Reaktion „einzufrieren“. Die Photolyse wurde hierzu bei Temperaturen von 12 K durchgeführt. Dadurch wird das erste Grundzustandsintermediat der Photoreaktion zwar gebildet, dieses kann aber nicht weiterreagieren, da ihm bei diesen niedrigen Temperaturen die Energie fehlt, um die Potentialbarriere zum nächsten Zwischenprodukt zu überwinden. Identifiziert wurde das so „gefangene“ *aci*-Nitro-Tautomer durch einen Vergleich des gemessenen Infrarotspektrums mit einem quantenchemisch (DFT) berechneten Spektrum. Drei Jahre später gelang es Il'ichev et al. mittels zeitaufgelöster Infrarotspektroskopie ebenfalls für 2-Nitrobenzyl-Methyl-Ether die Existenz des *aci*-Nitro-Tautomers (I) zu bestätigen [39]. Darüberhinaus konnten sie neben dem Zerfall des *aci*-Nitro-Tautomers auch die damit einhergehende Bildung des Intermediats II verfolgen (Abb. 1.5). Dies war zuvor in zeitaufgelösten Absorptionmessungen nicht gelungen, da dieses Zwischenprodukt keine Absorptionsbande im nahen ultravioletten und sichtbaren Spektralbereich aufweist. Auch die Bildung des letzten Intermediats (III), bei dem die Abgangsgruppe bereits auf den Substituenten übertragen wurde, und letztendlich die Bildung des Endprodukts konnten Il'ichev et al. in ihren Experimenten verfolgen. Nach Bildung des *aci*-Nitro-Tautomers nach einigen Nanosekunden scheint der Reaktionsmechanismus also bekannt und einigermaßen gut verstanden zu sein. Im Gegensatz hierzu gibt es im Femtosekunden- und Pikosekundenbereich nur sehr dürftige Erkenntnisse und kontroverse Deutungen der experimentellen Ergebnisse [9]. So begannen Yip et al. bereits in den 1980ern mit transienten Absorptionsexperimenten mit Zeitauflösungen im Pikosekundenbereich [40, 45, 46, 48]. Sie beobachteten den Anstieg einer Bande um 400 nm, wo die typische *aci*-Nitro-Absorptionsbande liegt, innerhalb ihrer Apparatefunktion. Demnach konnten sie für die Bildung dieser Bande lediglich eine obere Grenze von einigen zehn Pikosekunden angeben. Viel gravierender ist aber, dass sich aus dem Anstieg der Bande um 400 nm keine eindeutige Aussage über die Bildung des *aci*-Nitro-Tautomers treffen lässt. In dem betrachteten Zeitbereich spielt wie bereits erwähnt auch die Absorption des Triplettzustandes eine Rolle. Dieser besitzt ebenfalls eine charakteristische Absorptionsbande bei 400 nm [40, 45, 46]. Diese Tatsache führte dazu, dass die Absorption bei 400 nm in der Literatur unterschiedlich gedeutet wurde. So interpretierten Yip et al. ihre Ergebnisse dahingehend, dass sie von einer Bildung des *aci*-Nitro-Tautomers aus dem Triplettzustand ausgingen [45]. Schwörer et al. favorisierten hingegen aus eigenen transienten Absorptionmessungen an *o*-Nitrotoluol eine Bildung direkt aus dem Singulettzustand [49]. Hoch zeitaufgelöste schwingungsspektroskopische Messungen, die Licht in diese Angelegenheit bringen könnten, wurden bislang nicht durchgeführt. Einen Hinweis gaben allerdings Triplett-Sensibilisierungsexperimente. Mit ihnen konnte zu-

mindest gezeigt werden, dass der Triplettzustand der *o*-Nitrobenzole reaktiv ist [50–52]. Bei diesen Experimenten wird an die eigentliche Schutzgruppe ein Antennenmolekül mit hoher Triplettausbeute, beispielsweise Thioxanthon, angehängt. Angeregt wird dann das Antennenmolekül, nicht aber die eigentliche Schutzgruppe. Im Fall der von Wöll et al. durchgeführten Experimente kam es daraufhin nachweislich zu einem Triplett-Energie-Transfer vom Antennenmolekül zur Schutzgruppe. Dies führt dazu, dass ausschließlich der Triplettzustand der Schutzgruppe und kein Singulettzustand angeregt wird. Dennoch konnte in diesen Untersuchungen die Abspaltungsreaktion der Schutzgruppe beobachtet werden. Diese Experimente zeigten also, dass falls in der Photoreaktion der *o*-Nitrobenzole der Triplettzustand bevölkert wird, so ist auch davon auszugehen, dass aus diesem *aci*-Nitro-Bildung stattfindet.

Ein wesentliches Ziel dieser Arbeit ist es deshalb, mit Femtosekundauflösung die Entstehung des *aci*-Nitro-Tautomers innerhalb der ersten Nanosekunden direkt zu verfolgen. Dabei werden Themen bearbeitet, die sowohl für die Photochemie im Speziellen, aber auch für die Chemie im Allgemeinen wichtige Fragestellungen beinhalten. Wie läuft der primäre Wasserstofftransfer ab? Ist bei der *aci*-Nitro-Bildung ein Biradikal involviert wie von einigen Theoretikern vorgeschlagen [53]? Insbesondere auch die bereits angesprochene Fragestellung nach der Bildung über Singulett- oder Triplettzustand ist ein zentraler Punkt. Bisherige Absorptionsmessungen von Yip et al. [45] und Schwörer et al. [49] hatten hier bislang zu kontroversen Interpretationen geführt. Ein weiterer interessanter Aspekt ist die Quantenausbeute der *aci*-Nitro-Bildung. Für ein spezielles Nitrobenzol, *o*-Nitrotoluol, das auch in dieser Arbeit untersucht wurde, sind von Schwörer et al. Experimente durchgeführt worden, um die transiente Quantenausbeute des *aci*-Nitro-Tautomers zu bestimmen. Die von ihnen ermittelte Quantenausbeute betrug lediglich 0,1 - 1 Prozent [49]. Dieser Wert ist überraschend niedrig, bedenkt man die Reaktionsquantenausbeuten von anderen *o*-Nitrobenzolen die im Bereich von einigen 10 Prozent liegen [8, 9, 38, 54]. Es stellt sich also die Frage, warum die Quantenausbeute für Nitrotoluol sehr viel niedriger als die für ähnliche Moleküle ist und wie sich die transiente Quantenausbeute des *aci*-Nitro-Tautomers bei Schutzgruppen zur chemischen Ausbeute verhält. Weiteres Augenmerk wird auf die Abhängigkeit dieser chemischen Reaktionsquantenausbeute von der Anregungswellenlänge gelegt.

Ein spezieller Vertreter der *o*-Nitrobenzole wurde im Verlauf der letzten Jahre bereits mit diversen hoch zeitaufgelösten Methoden untersucht, *o*-Nitrobenzaldehyd (*o*NBA). Dieses Molekül nimmt in der Gruppe der Nitrobenzole eine gewisse Sonderstellung ein. Aufgrund der Carbonylgruppe bildet sich im ersten Schritt eine sehr reaktive Ketenstruktur in *o*-Position aus. Dies führt dazu, dass das *aci*-Nitro-Tautomer wesentlich schneller als bei anderen *o*-Nitrobenzolen zerfällt. Abhängig vom Lösungsmittel findet dieser Zerfall bei *o*NBA zwischen einigen Pikosekunden und Nanosekunden statt [55–57]. Außerdem läuft seine Photoreaktion ausschließlich intramolekular ab, wobei *o*-Nitrosobenzoessäure entsteht. Als erstes Molekül der Nitrobenzole wurde *o*NBA mit spektroskopischen Techniken mit Femtosekundauflösung untersucht [55–59]. Durch die Kombination verschiedener Techniken ergab sich

ein konsistentes Bild vom Ablauf der Photoreaktion von *o*NBA innerhalb der ersten 3 ns. So konnten Laimgruber et al. mit einer Kombination aus zeitaufgelöster Infrarotspektroskopie und FSRS (Femtosekunden-Stimulierte-Raman-Spektroskopie), einer speziellen Form der zeitaufgelösten Raman-Spektroskopie, die Existenz des Ketens nachweisen [55, 56, 58]. Darüber hinaus konnten sie zeigen, dass ein Teil des Ketens bereits innerhalb der ersten Pikosekunde, also direkt aus einem Singulettzustand, gebildet wird. Weitere Ketenbildung findet aus dem Triplettzustand mit einer Zeitkonstanten von einigen hundert Pikosekunden statt. Ergebnisse verschiedener Femtosekunden-Messungen unserer Gruppe deuten darauf hin, dass sich das Nitrosoendprodukt über eine zyklische Zwischenstufe bildet. Messungen von Donten et al. [60] deuten darauf hin, dass in Wasser eine direkte Umwandlung erfolgt. Über Absorptionsspektroskopie im ultravioletten und sichtbaren Spektralbereich, ebenfalls mit Femtosekundenauflösung konnte die Dynamik dieser Prozesse verfolgt werden. Die Anregung zur Auslösung der Photoreaktion fand in all diesen Experimenten mit Licht der Wellenlänge 258 nm oder 270 nm statt. Erst in diesem Bereich absorbiert *o*NBA stark genug, um die zeitaufgelösten Experimente mit guter Qualität durchzuführen. Quantenchemische Rechnungen von Leyva et al. an *o*NBA und auch seinen beiden Isomeren *m*- und *p*NBA zeigten, dass diese Anregungsenergie zur Population eines höher gelegenen Singulettzustandes führt, an den sich sehr viel schwächere Übergänge bis etwa 400 nm anschließen [61, 62]. Heinz et al. gelang es 2008 mittels zeitaufgelöster Fluoreszenz- zusammen mit Absorptionsspektroskopie den Zerfall der angeregten Zustände zu verfolgen [57]. Sie konnten zeigen, dass nach der Anregung in einen höher gelegenen Singulettzustand zunächst schnelle innere Konversion zur Population des niedrigsten angeregten Zustandes führt. Erst aus diesem erfolgt dann die Ketenbildung sowie Interkombination.

Diese Untersuchungen zeigen, dass die verwendeten Techniken der hochzeitaufgelösten Spektroskopie gut geeignet sind, die Photochemie von *o*-Nitrobenzolen zu verfolgen. An diese Ergebnisse soll in der vorliegenden Arbeit angeknüpft werden, um letztendlich ein allgemeingültiges Reaktionsbild der *o*-Nitrobenzole zu erhalten.

1.3 Zur Gliederung dieser Arbeit

In der vorliegenden Arbeit wird ein allgemeingültiges Reaktionsschema der reaktiven *o*-Nitrobenzole entwickelt. Zu diesem Zweck wurden zunächst Modellsysteme und dann eine „echte“ photolabile Schutzgruppe dieses Molekültyps untersucht.

Die zeitaufgelösten Untersuchungsmethoden, die zur Datenanalyse verwendeten Auswerteverfahren sowie die Parameter unter denen die Messungen durchgeführt wurden, sind in **Kapitel 2** zusammengefasst. Da sich diese Arbeit mit der Erforschung eines Reaktionsmechanismus und nicht der Weiterentwicklung experimenteller Methoden beschäftigt, sind die Ausführungen zu den Messaufbauten knapp gehalten. Die Referenzen zu den Veröffentlichungen, in denen sie beschrieben wurden sind angegeben. Ausgeführt werden Änderungen und Verbesserungen, die verglichen mit

dem bereits beschriebenen Aufbau im Verlauf einer solchen Arbeit natürlich stattfinden.

Kapitel 3 widmet sich der vertieften Untersuchung des ersten Modellsystems *o*NBA. Besonderes Augenmerk wird hierbei auf folgende bislang nicht untersuchte Punkte geworfen. Zunächst soll anhand von *o*NBA der Einfluss von Schwingungsanregung auf die Photochemie untersucht werden. Bisherige Experimente haben gezeigt, dass das erste Intermediat, das Keten, innerhalb von 1 ps gebildet wird. Nach dieser Zeit konnte die überschüssige Anregungsenergie noch nicht vollständig an das Lösungsmittel abgegeben werden. Dies führt zu einer hohen Schwingungsanregung dieses Ketens. Hier soll untersucht werden, welchen Einfluss diese Tatsache auf die Stabilität des Ketens hat. Dieser Aspekt ist nicht nur bezüglich schneller photochemischer Prozesse relevant. Auch in „normalen“ mehrstufigen Reaktionen können schwingungsangeregte Intermediate entstehen. Hinzu kommt die Frage nach der Rolle des Triplettzustandes bei der Bildung des Ketens. Zwar wurde in den bisherigen Experimenten ein zweiter Bildungskanal des Ketens beobachtet, allerdings kein spektroskopischer Vorläufer. Insbesondere zeigt *o*NBA im Gegensatz zu seinen nicht-reaktiven Isomeren *m*- und *p*NBA und anderen Nitrobenzolen keine typische doppelbandige Triplettabsorption. Zu guter Letzt sollen die Aussagen von Heinz et al., nach denen die Photoreaktion immer aus dem S_1 -Zustand abläuft, mit Experimenten in denen direkt in diesen Zustand angeregt wird, überprüft werden.

Kapitel 4 dreht sich um ein zweites Modellsystem, genauer gesagt ein Paar aus zwei sehr ähnlichen Modellsystemen, *o*-Nitrotoluol (*o*NT) und *o*-Ethyl-Nitrobenzol (*o*ENB). Durch absorptions- sowie schwingungsspektroskopische Messungen mit hoher Zeitaufösung wird hier zunächst die wichtige Frage behandelt, ob die *aci*-Nitro-Bildung über den Singulett- oder den Triplettkanal abläuft. In der Literatur konnte über diese Frage bislang keine Einigkeit erzielt werden. Außerdem wird die transiente Quantenausbeute für die *aci*-Nitro-Bildung sowie die Triplettbildung über zwei unabhängige Methoden bestimmt werden. Auch die Frage, welches der vier denkbaren Tautomere tatsächlich entsteht, wird untersucht.

Kapitel 5 zeigt schließlich die Untersuchung einer „echten“ photolabilen Schutzgruppe, *o*-Nitrobenzylacetat (*o*NBAc). Unter Anwendung der gleichen Methoden wie auf die Modellsysteme wird hier überprüft, in wie weit sich die gewonnenen Erkenntnisse auch auf andere *o*-substituierte Nitrobenzole übertragen lassen und ob sie Allgemeingültigkeit besitzen.

Kapitel 6 fasst das Reaktionsmodell der *o*-substituierten Nitrobenzole innerhalb der ersten Nanosekunden nach Photoanregung, das im Rahmen dieser Arbeit erstellt werden konnte, zusammen.

Die Kapitel 3 bis 5 besitzen noch einmal eigene kurze Einleitungen. Diese geben dem Leser einen Überblick über die speziell für das im jeweiligen Kapitel behandelte Molekül bereits erlangten Erkenntnisse.

2 Experimentelle Methoden und Datenanalyse

Das folgende Kapitel beschäftigt sich mit den experimentellen Aufbauten und Methoden, die im Rahmen dieser Arbeit verwendet wurden. Die Femtosekundenexperimente, die in dieser Arbeit vorgestellt werden, wurden an zwei experimentellen Aufbauten durchgeführt.

Bei ersterem handelt es sich um das von Stefan Laimgruber und Hilmar Schachenmayr aufgebaute Experiment zur Femtosekunden-Stimulierten-Raman-Spektroskopie (FSRS) [55, 63]. Diese Technik wurde zu Beginn des neuen Jahrtausends eingeführt [64]. Gegenüber konventioneller Raman-Spektroskopie bietet diese neue Technik einige Vorteile [65, 66]. So liefert sie ein um mehrere Größenordnungen stärkeres Raman-Signal als klassische Raman-Spektroskopie. Dies erleichtert insbesondere zeitaufgelöste Spektroskopie. Hier werden in der Regel sehr schwache Änderungen von Raman-Banden untersucht. Erreicht wird der Verstärkungseffekt in FSRS durch die Überlagerung eines spektral schmalen Raman-Anrege-Impulses mit einem spektral breiten Kontinuum, der Raman-Abfrage. Detektiert wird das Kontinuum, das durch den Raman-Anrege-Impuls in Form des Raman-Spektrums der Probe moduliert wird. Auch wenn die Erhöhung der Signalstärke im Vergleich zu konventioneller Raman-Spektroskopie durch die Stimulation schwer zu quantifizieren ist, spricht man in der Regel von einigen Größenordnungen [55, 67] des Signalgewinns. Hinzu kommt, dass durch das Weißlichtkontinuum die Abstrahlung der Raman-gestreuten Photonen nicht mehr isotrop, sondern gerichtet in Richtung des Kontinuums erfolgt. Im Gegensatz zur isotrop abstrahlenden spontanen Raman-Emission kann so ein größerer Teil des Raman-Signals detektiert werden. Außerdem können durch den gerichteten Prozess Untergrundsignale, wie sie zum Beispiel bei nahresonanter Anregung durch die ebenfalls isotrope Fluoreszenz entstehen, durch eine geeignete Wahl von Blenden unterdrückt werden [68].

Ein sehr entscheidender Vorteil der neu entwickelten Technik ist zudem die intrinsische Unabhängigkeit von spektraler und zeitlicher Auflösung [66, 69]. Ein Nachteil konventioneller Raman-Spektroskopie ist die Beschränkung des Produktes aus spektraler Breite und zeitlicher Auflösung durch die Unschärferelation. Unter Annahme von Gauß-Impulsen beträgt dieses Produkt $14,71 \text{ cm}^{-1}\text{ps}$. Sollen im Experiment also in etwa die natürlichen Linienbreiten von Raman-Banden in Lösung von beispielsweise 15 cm^{-1} aufgelöst werden, kann lediglich eine zeitliche Auflösung von einer Pikosekunde erreicht werden. Durch die Verwendung von zwei Impulsen zur Abfrage des Raman-Signals umgeht FSRS dieses Problem, spektrale und zeitliche Auflösung sind entkoppelt [66, 69]. Die Zeitauflösung bei FSRS ist nur durch die Kreuzkorrela-

tion aus Anregungsimpuls und Kontinuum gegeben, die spektrale Auflösung durch den Raman-Impuls. Hierdurch konnten Auflösungen im Bereich von 10 cm^{-1} bei einer gleichzeitigen Zeitauflösung von 50 fs erreicht werden [65, 66, 70, 71]. Dies bedeutet natürlich nicht, dass FSRS die Unschärferelation außer Kraft setzt. Vielmehr wird diese durch die Schwingungszustände der Moleküle selbst erhalten. Für sie gilt weiterhin das Lebensdauer-Bandbreite-Produkt. Eine hohe spektrale und zeitliche Auflösung des Experiments garantiert letztlich, dass Linienbreiten und Zerfälle nicht verbreitert oder verzögert erscheinen.

Eine theoretische Beschreibung des stimulierten Raman-Effektes zeigt, dass neben diesen vielen Vorteilen gegenüber konventioneller Raman-Spektroskopie die Signale bei beiden Techniken die gleichen sind [72–74]. Eine Vergleichsmessung von S. Laimgruber an Ethanol bestätigte diese Vorhersage [55] auch am vorliegenden Aufbau. FSRS lieferte ein identisches Spektrum wie klassische Raman-Spektroskopie bei einer um zwei Größenordnungen höheren Signalstärke. Letztendlich kann FSRS im Gegensatz zu konventioneller Raman-Spektroskopie auch auf der Anti-Stokes¹-Seite mit gleichem Signalniveau wie auf der Stokes-Seite betrieben werden [74]. Bei FSRS auf der Stokes-Seite führt die Vernichtung eines Raman-Anrege-Impulses zur Schwingungsanregung und zur Erzeugung eines Raman-Abfrage-Photons mit niedrigerer Energie als das ursprüngliche Raman-Anrege-Photon, durch welches das Weißlichtkontinuum moduliert wird. Zusätzlich liefert FSRS aber auch Raman-Signal auf der Anti-Stokes-Seite. Hier tritt der gegenteilige Effekt auf. Vernichtung eines Raman-Abfrage-Photons führt zur Schwingungsanregung und Erzeugung eines Raman-Anrege-Photons. Dies ist in der klassischen Raman-Spektroskopie nicht möglich, da hier ohne Raman-Abfrage gearbeitet wird. Hier zeigt sich auf der Anti-Stokes-Seite sehr viel schwächeres Signal als auf der Stokes-Seite, was auf die geringe Besetzung von angeregten Schwingungsniveaus bei Raumtemperatur zurückzuführen ist. Aufgrund all dieser Vorteile im Vergleich zu konventioneller Raman-Spektroskopie wurden mit dieser noch jungen Technik bereits kurz nach ihrer Einführung zahlreiche Experimente mit hoher spektraler und zeitlicher Auflösung an unterschiedlichen Systemen durchgeführt [70, 75–79]. Der in dieser Arbeit verwendete Aufbau wurde für die Untersuchung von Photoreaktionen, insbesondere von Nitrobenzyl-Verbindungen, die erst im ultravioletten Spektralbereich absorbieren, konzipiert. Aus diesem Grund wurde kein Raman-Anrege-Impuls bei der Laserfundamentalen 775 nm verwendet, sondern bei der doppelten Frequenz 387,5 nm. Diese Wellenlänge liegt für die meisten Moleküle im präresonanten Bereich, wodurch sich eine weitere Erhöhung des Raman-Signals ergibt [55, 67, 69, 74, 80].

Auch die Messungen der transienten Absorption im ultravioletten und sichtbaren Spektralbereich wurden mit dem FSRS-Aufbau durchgeführt. Da mit der Anregung und dem Kontinuum aus dem FSRS-Experiment bereits ein Anrege- und ein Abfrage-

¹Der Raman-Anrege-Impuls teilt das elektronmagnetische Spektrum in zwei Bereiche. Der Bereich größerer Wellenlängen als der Raman-Anrege-Impuls wird als Stokes-Seite bezeichnet, der kleinerer als Anti-Stokes-Bereich.

Impuls zur Verfügung stehen, sind hierzu lediglich kleine Modifikationen des Experiments nötig. Der Raman-Anrege-Impuls wird in der transienten Absorption nicht benötigt und wird geblockt. Details zum FSRS-Aufbau und den Umbauten, die für die transiente Absorption nötig sind, folgen im nächsten Abschnitt, doch zunächst eine weitere knappe Zusammenfassung der weiteren Inhalte dieses Kapitels.

Neben der Femtosekunden-Stimulierten-Raman-Spektroskopie stand außerdem ein Aufbau zur zeitaufgelösten Infrarotspektroskopie als zweite schwingungsspektroskopische Methode zur Verfügung. Dieser wurde für die im Verlauf dieser Arbeit besprochenen Messungen von Wolfgang Schreier, Karin Haiser und Nadja Regner, ebenfalls vom Lehrstuhl für BioMolekulare Optik, bedient. Als komplementäre Technik zur Raman-Spektroskopie stellt die Infrarotspektroskopie eine wertvolle Ergänzung der Raman-Messungen dar, wie sich bereits in vorangegangenen Arbeiten von Stefan Laimgruber (FSRS) und Wolfgang Schreier (IR) an NBA gezeigt hatte [58].

Auch den Methoden, mit denen die Messdaten analysiert und modelliert werden, ist in diesem Kapitel jeweils ein Abschnitt gewidmet, genauso wie den quantenchemischen Rechnungen. Diese wurden hauptsächlich dazu benutzt, Schwingungsspektren zu berechnen, um die experimentell gefundenen Differenzspektren zuordnen zu können.

Außerdem werden im letzten Abschnitt dieses Kapitels die Parameter der in den darauffolgenden Kapiteln vorgestellten Messungen zusammengefasst. Damit soll erreicht werden, dass das Augenmerk dort jeweils auf den Messungen und deren Interpretation liegt und der Gedankenfluss nicht durch Messparameter, wie zum Beispiel die Anregungsenergie, unterbrochen wird.

2.1 Experimentelle Aufbauten

2.1.1 Der Aufbau zur Femtosekunden-Stimulierten-Raman-Spektroskopie

Der verwendete FSRS-Aufbau wurde bereits in [55] und [63] ausführlich beschrieben. Dennoch soll hier noch einmal der grundsätzliche Aufbau und die Eckdaten dieses Experiments aufgeführt werden, da die an diesem Aufbau durchgeführten Messungen den zentralen Teil dieser Arbeit darstellen. Betrieben wird dieses Experiment mit einem Ti:Sa Femtosekunden-Verstärker-Lasersystem (Clark CPA 2001) mit einer Repetitionsrate von 1 kHz. Neben dem FSRS-Experiment wird mit diesem System außerdem ein Aufbau zur zeitaufgelösten Fluoreszenzspektroskopie und Femtosekunden-Stimulierten-Raman-Mikroskopie betrieben, so dass von der Ausgangsleistung des Lasers von etwa 950 mW nur etwa 340 mW für das FSRS-Experiment zur Verfügung stehen. Diese Leistung wird auf die drei nötigen Arme des Experiments, den Kontinuum- (20 mW), den Raman-Anregungs- (155 mW) und den Anregungsarm (165 mW) aufgeteilt. Abbildung 2.1 zeigt ein Foto (links) des zentralen Teils dieses Aufbaus sowie eine schematische Darstellung (rechts) die im gleichen

Maßstab gezeichnet ist. In dieser sind die optischen Komponenten im gezeigten Bereich des Experiments benannt. Um den Strahlengang auch im Foto leichter verfolgen zu können, ist dieser auch in ihm schwach eingezeichnet. Der oberste Strahlengang (rot und grau) ist für die Kontinuums erzeugung verantwortlich. Der mittlere zeigt den finalen Teil des Strahlweges des Raman-Anrege-Impulses (blau) und der unterste die Probenanregung (violett).

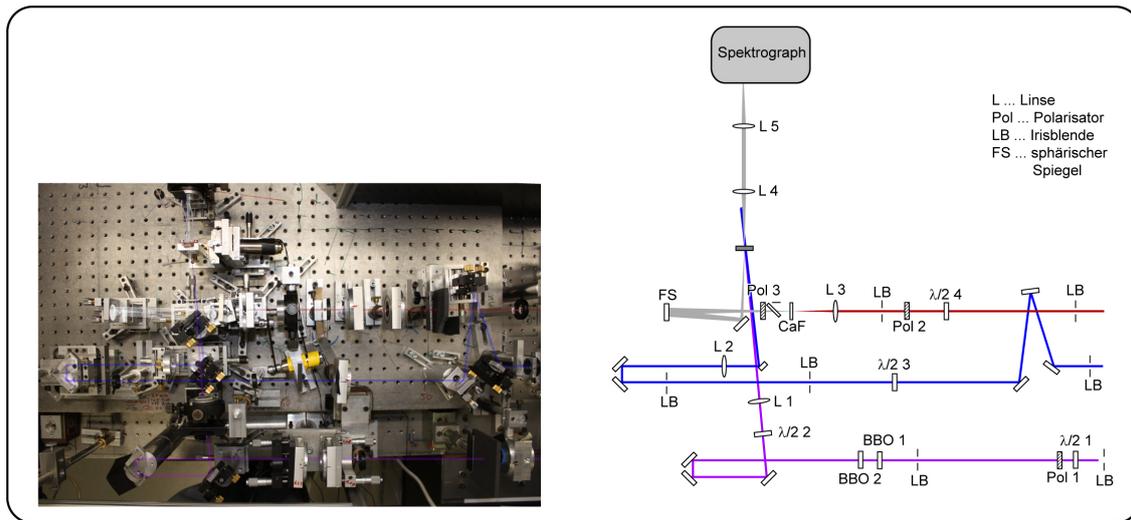


Abbildung 2.1: Foto (links) und schematische Zeichnung (rechts) des Raman-Aufbaus. Die schematische Zeichnung ist im Maßstab des Fotos gezeichnet, ihre Dimensionen stimmen also exakt mit denen aus dem Foto überein. Im Foto selbst sind die Strahlverläufe zur besseren Orientierung noch einmal schwach eingezeichnet.

Die Weißlichterzeugung findet in einer 5 mm dicken CaF_2 -Scheibe statt [81, 82]. Zur Vermeidung von Photoschäden muss diese ständig bewegt werden, was im vorliegenden Aufbau durch einen Exzenter bewerkstelligt wird. Auf diese bewegte Scheibe werden die 775 nm Impulse mit einer kurzbrennweitigen Linse (L 3, $f=+50$ mm) fokussiert. Für die Qualität des Weißlichtes, also die Stabilität und die spektrale Breite ist die Energie der Impulse sowie die Apertur entscheidend. Die Energie wird hier über eine Kombination aus $\lambda/2$ -Platte ($\lambda/2$ 4) und Drahtgitterpolarisator (Pol 2) eingestellt, die Apertur über eine Irisblende vor der Linse L 3. Nach der Weißlichterzeugung im CaF_2 durchlaufen die nun breitbandigen Impulse (siehe Abb. 2.2) einen Filter und einen Polarisator (Pol 3, Drahtgitterpolarisator). Der Filter dient dazu, die immer noch sehr starke Fundamentale im Weißlicht abzuschwächen. Der Polarisator stellt sicher, dass das Weißlichtspektrum über den gesamten Spektralbereich die gleiche Polarisierung besitzt. Dieser ist vor allem für die transiente Absorption von Bedeutung, in dem kleinen Wellenlängenbereich, der bei FSRs detektiert wird (etwa 395 bis 450 nm) ist das Weißlicht in der Regel gut polarisiert. Anschließend trifft das divergente Weißlichtkontinuum auf einen sphärischen Aluminiumspiegel ($f=+100$ mm). Dieser refokussiert und lenkt es unter einem möglichst kleinen Win-

kel auf einen letzten planen Ablenkspiegel und zum Probenort. Der Fokaldurchmesser am Ort der Probe beträgt $d=20\ \mu\text{m}$. Zwei bikonvexe achromatische Linsen fokussieren das Weißlichtkontinuum auf den Spektrographen (ISA HR460, $f=460\ \text{mm}$). In den vorgestellten Raman-Messungen wurde das Weißlichtkontinuum von einem Gitter mit 900 Linien/mm dispergiert. Die Detektion erfolgt mit einem 512 Pixel umfassenden Diodenarray (TEC 5 AG) [63]. Diese Konfiguration erlaubt es, das gesamte Raman-Spektrum von etwa $600\ \text{cm}^{-1}$ bis $3500\ \text{cm}^{-1}$ simultan zu detektieren.

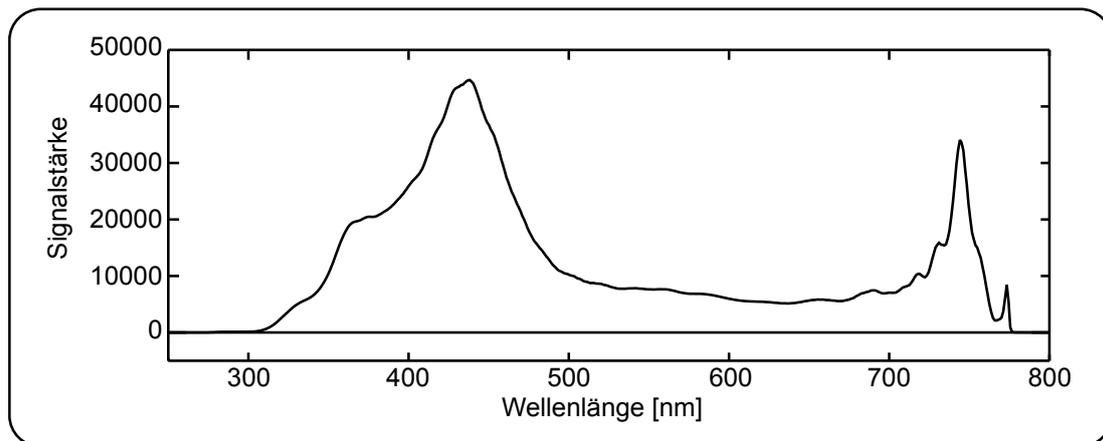


Abbildung 2.2: Weißlichtspektrum der Abfrage in der transienten Absorption unter Verwendung des neuen 100 Linien/mm Gitters und des neuen Filters zur Unterdrückung der Fundamentalen (Abb. 2.4).

Die Erzeugung der schmalbandigen Raman-Anrege-Impulse findet außerhalb des in Abb. 2.1 gezeigten Bereichs statt. Sie erfolgt durch Summenfrequenzerzeugung zweier gegensätzlich gechirpter² Impulse. Der negative Chirp wird in einem konventionellen Gitterkompressor [83] erzeugt, der positive Chirp des zweiten Impulses in einem Gitterstrecker mit 4f-Konfiguration [63, 84–86]. Die Chirps, die in diesem Strecker und Kompressor jeweils erzeugt werden, müssen vom Betrag gleich sein, jedoch unterschiedliches Vorzeichen aufweisen. Sie können über die jeweiligen Gitterabstände in Strecker beziehungsweise Kompressor eingestellt werden. Die beiden so erzeugten Impulse werden dann auf einen BBO-Kristall fokussiert und dort überlagert, um die Summenfrequenz zu erzeugen. Stimmen die positiven und negativen Chirps der beiden Impulse betragsmäßig überein, entsteht dabei ein spektral schmaler und zeitlich langer Raman-Anrege-Impuls [55, 63]. Dieser durchläuft noch eine $\lambda/2$ -Platte ($\lambda/2$ 3, Abb. 2.1) die sicherstellt, dass die Polarisation von Raman-Anregung und Raman-Abfrage gleichgerichtet sind und wird dann durch eine Linse ($f=+200\ \text{mm}$) auf den

²Von einem „Chirp“ spricht man, wenn die in einem Impuls enthaltenen Frequenzen eine Zeitabhängigkeit aufweisen, also $\omega = f(t) \simeq \omega_0 + \dot{\omega} \cdot t$. Für $\frac{d\omega}{dt} < 0$ spricht man von einem negativen Chirp, andernfalls von einem positiven.

Probenort fokussiert. Über eine manuell verstellbare Verzögerungsstrecke kann außerdem der zeitliche Überlapp zwischen Raman-Anregung und -Abfrage eingestellt werden. Der Fokaldurchmesser der Raman-Anregung am Probenort beträgt in den später gezeigten Messungen $100\ \mu\text{m}$. Die während der Charakterisierung des Aufbaus nachgewiesene spektrale Breite dieses Impulses von $12\ \text{cm}^{-1}$ [55] konnte in den vorliegenden Messungen nicht reproduziert werden. Sie betrug hier etwa $25\ \text{cm}^{-1}$ und beschränkt die spektrale Auflösung der Messungen.

Der Impuls zur Probenanregung läuft zunächst über eine Verzögerungsschiene, die ihn relativ zu den beiden Raman-Impulsen verzögert. Diese wird von den Impulsen zwei Mal passiert. Dadurch ergibt sich im Experiment eine maximal mögliche Verzögerungszeit von etwa $3\ \text{ns}$. Anschließend durchlaufen die Impulse eine Kombination aus $\lambda/2$ -Platte und Calcit-Polarisator (Pol 1, $\lambda/2$ 1) die der Energieeinstellung der Anregung dient. Die Erzeugung von ultravioletten Impulsen bei $258\ \text{nm}$ erfolgt anschließend in zwei BBO-Kristallen (BBO 1: $1\ \text{mm}$, $\Theta = 30^\circ$; BBO 2: $0,5\ \text{mm}$, $\Theta = 44^\circ$, $\Phi = 90^\circ$). Nicht-konvertiertes Restlicht bei $775\ \text{nm}$ und $387,5\ \text{nm}$ wird durch drei dichroitische Spiegel unterdrückt. Zu guter Letzt wird die Polarisation der Anregung auf den magischen Winkel zur Abfrage eingestellt ($\lambda/2$ 2) und über eine Quarzlinse (L 1, $f=+250\ \text{mm}$) auf die Probe fokussiert. Der Durchmesser am Probenort betrug $40\ \mu\text{m}$. Die zeitliche Länge der Anregung von etwa $200\ \text{fs}$ begrenzt auch die zeitliche Auflösung des Experiments.

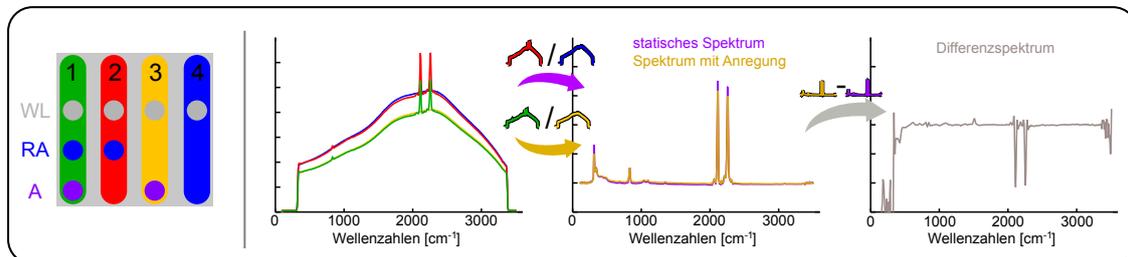


Abbildung 2.3: Links: 4er-Impulszyklus mit den vier unterschiedlichen Kombinationen (1-4) aus Weißlicht (WL), Raman-Anregung (RA) und Anregung (A). Rechts: Berechnung der Differenzspektren aus den vier Einzelspektren aus unterschiedlichen Kombinationen von Weißlicht, Raman-Anregung und Anregung. Die Farbkodierung entspricht den Hintergründen der 4er-Rhythmus-Darstellung.

Die Berechnung der zeitaufgelösten Differenzspektren erfordert zwei Chopper-Räder³, wovon jeweils eines im Anregungsstrahlengang und eines im Raman-Anregungsstrahlengang steht. Unterschiedliche Taktung mit $500\ \text{Hz}$ und $250\ \text{Hz}$, also der halben und geviertelten Repetitionsrate des Lasers führt zu vier unterschiedlichen Kombinationen aus Impulsen, die am Probenort ankommen (Abbildung 2.3). Aus den beiden

³mit der Lasertaktung synchronisierte rotierende Schlitzscheiben, die Impulse in einem vorgegebenem Verhältnis durchlassen und blocken.

Spektren ohne Anregung (blau - Weißlicht; rot - Weißlicht + Raman-Anregung) kann nun prinzipiell das statische Raman-Spektrum (violett) berechnet werden. Die entsprechenden Spektren mit Anregung (gelb; grün) ergeben das Raman-Spektrum mit Anregung (dunkelgelb). Aus diesen beiden wird dann das endgültige Differenzspektrum (grau) gebildet. In der Tat führen aber Effekte wie transiente Absorption und Fluoreszenz dazu, dass sich die Kontinua mit und ohne Probenanregung unterscheiden (siehe Abb. 2.3). Aus diesem Grund muss vor der Berechnung der transienten Differenzdaten jeweils eine Splinefunktion von den Rohspektren abgezogen werden [63].

Transiente Absorption

Das Messen der transienten Absorption (TA) im ultravioletten und sichtbaren Spektralbereich erfordert nur geringe Änderungen des FSRS-Aufbaus. Zunächst einmal ist der Raman-Anrege-Impuls in diesem Experiment überflüssig und wird geblockt. Das spektral breite Weißlicht der Raman-Abfrage wird auch in der transienten Absorption als Abfrage-Impuls verwendet. In diesem Experiment ist allerdings eine weitaus größere detektierte Bandbreite als im FSRS-Experiment wünschenswert. Die beiden achromatischen Linsen zwischen Probenort und Spektrometer werden daher gegen Quarzlinsen ausgetauscht, welche auch im ultravioletten Spektralbereich transmittieren.

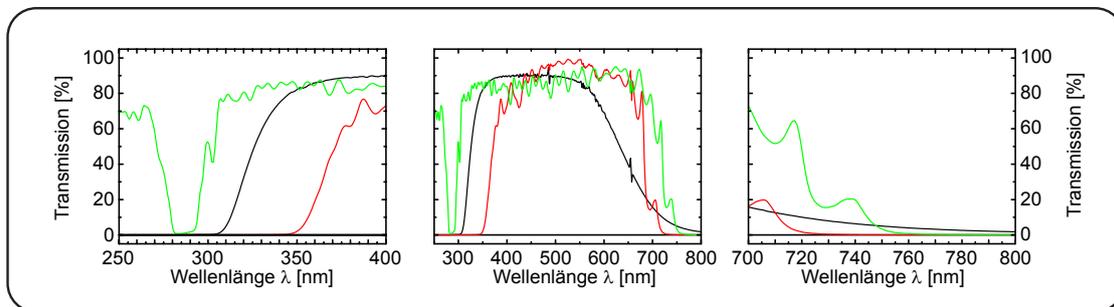


Abbildung 2.4: Transmissionsspektren der alten und des neuen Filters zur Unterdrückung der Fundamentalen nach der Weißlichterzeugung. Rot: Alter Filter aus FSRS; Schwarz: Alter Filter aus der TA; Grün: Neuer Filter für beide Experimente. In der Mitte ist der gesamte Spektralbereich gezeigt. Links und rechts sind die Grenzbereiche dieser Filter vergrößert dargestellt.

Was den Filter zur Unterdrückung der Fundamentalen nach der Weißlichterzeugung betrifft, so waren hier bislang zwei unterschiedliche Filter in FSRS und TA verwendet worden. Im FSRS-Experiment diente ein auf eine Dicke von wenigen hundert μm herunterpolierter HR800/45 dichroitischer Spiegel zu diesem Zweck (Abb. 2.4, rot). In der TA fand ein Buntglasfilter BG 40, der zwar die Fundamentale nicht ganz so gut unterdrückt, dafür aber einen größeren Spektralbereich transmittiert Verwendung

(Abb. 2.4, schwarz). Diese beiden Filter wurden durch einen neuen dichroitischen Spiegel (HR800/45) auf einem Quarzglassubstrat ersetzt (Abb. 2.4, grün), dessen Dicke ebenfalls auf 200-300 μm herunterpoliert wurde. Dieser ist im kurzwelligen Bereich sogar noch weiter durchlässig als der bislang in der TA verwendete Buntglasfilter bei gleichzeitig ebenso guter Unterdrückung der Fundamentalen wie der alte Filter aus FSRS. Dieser neue Filter wird daher für beide Experimente verwendet. Ebenfalls neu ist das Gitter im Spektrographen, das für die Messungen der transienten Absorption zum Einsatz kam. Mit nur 100 Linien/mm erlaubt dieses, den gesamten Spektralbereich von 290 nm bis 800 nm simultan zu detektieren. Die Verwendung dieses Gitters macht allerdings zwei weitere Anpassungen des Experiments erforderlich. Zum Einen überspannt das detektierte Spektrum damit mehr als eine Oktave. Für einen Gitterspektrographen bedeutet dies, dass die zweite Beugungsordnung kurzwelligen Lichts ebenfalls auf den Detektor trifft, und zwar im Bereich der doppelten Wellenlänge. Zur Vermeidung dieses Effekts wurde ein Filter inner-

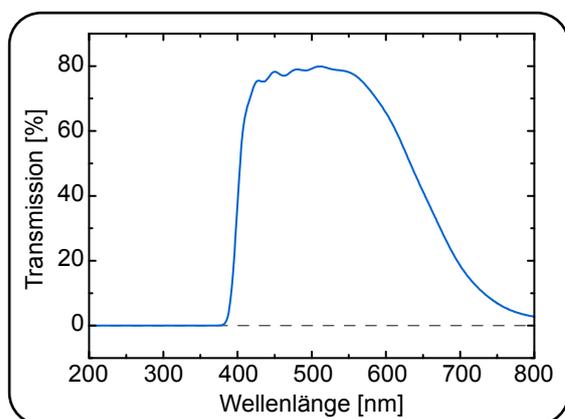


Abbildung 2.5: Transmission der Filterkombination zur Unterdrückung der zweiten Beugungsordnung kurzwelligen Lichts im Spektrographen.

halb des Spektrographen unmittelbar vor dem Bereich der Diodenzeile platziert, der den langwelligen Spektralbereich detektiert. Sein Transmissionspektrum (Abb. 2.5) zeigt, dass er Licht kurzwelliger als 400 nm unterdrückt. Eine Kombination aus 0,5 mm dickem Buntglasfilter BG 40 und einem Folienfilter garantiert, dass die Dicke dieses Filters keinen merklichen Strahlversatz verursacht. Zu guter Letzt wird durch das neue Gitter ein Spektralbereich überspannt, der bis an die Fundamentaln heranreicht. Es stellte sich heraus, dass in diesem Bereich das Weißlicht nicht mehr gut polarisiert ist. Daher wurde auch noch ein Drahtgitterpolarisator nach der Weißlichterzeugung eingebaut, um dieses Problem zu beheben. In FSRS ist dieser prinzipiell nicht nötig, da hier nicht im Bereich der Fundamentaln detektiert wird. Er kann hier deshalb entfernt werden, um eine höhere Weißlichtintensität zu erlangen. Die Korrektur der spektralen Zeitnullpunktverzerrung durch die Materialdispersion, die das Weißlichtkontinuum bis zum Probenort erfährt, erfolgt wie in [55, 87] über den Kerr-Effekt, mit dem kleinen Unterschied, dass der Winkel zwischen Anregung und Abfrage hierfür nicht auf 45° verstellt wurde, da die Kerr-Intensität auch beim magischen Winkel von $54,71^\circ$ ausreichend war. Die Wellenlängenabhängigkeit des Zeitnullpunkts wird dabei folgendermaßen bestimmt. Zunächst wird mittels eines Calcit-Polarisators zwischen Probenort und Spektrographen das Weißlichtkontinuum ausgelöscht. Die Anregung dient dann als Schaltimpuls, der das Lösungsmittel am Probenort für das Zeitfenster seiner Impuls-

dauer doppelbrechend macht (Kerr-Effekt). Dadurch werden spektrale Komponenten des Kontinuums, die sich zeitgleich mit diesem am Probenort befinden, elliptisch polarisiert und können den Polarisator vor dem Spektrographen passieren. An jede Transiente einer zeitaufgelösten Messung um den Nullpunkt wird dann eine Gauß-Funktion angepasst. Das Maximum dieser Gauß-Funktion stellt die Zeitverzögerungen der spektralen Komponenten des Weißlichtkontinuums durch Materialdispersion dar, um die die eigentliche Messung korrigiert wird.

2.1.2 Der Aufbau zur zeitaufgelösten Infrarotspektroskopie

Für Details zum Infrarotaufbau sei hier auf entsprechende Veröffentlichungen [88–91] verwiesen. Hier soll nur eine kurze Zusammenfassung der wichtigsten Parameter gegeben werden. Betrieben wird dieser Aufbau mit einem Ti:Sa Verstärker-Lasersystem mit einer Zentralwellenlänge von 814 nm und einer Repetitionsrate von 1 kHz. Zur Probenanregung wurde ein Teil der Ausgangsleistung dieses Lasers auf 270 nm frequenzverdreifacht. Am Probenort hatten die entstehenden ultravioletten Impulse eine Energie von $2 \mu\text{J}$ bei einem Durchmesser von $150 \mu\text{m}$ (FWHM). Die Abfrageimpulse im mittelinfraroten Spektralbereich wurden durch Differenzfrequenzmischung zweier in einem OPA generierten nahinfraroten Impulse erzeugt. Ihre Energie am Probenort beträgt etwa 50 nJ bei einem Durchmesser von $100 \mu\text{m}$ (FWHM). Die Zeitauflösung beläuft sich in den gezeigten Experimenten auf 350 fs (FWHM). Der Abfragestrahl wird nach der Probe von einer Germaniumplatte aufgeteilt und auf zwei getrennte Spektrographen (Acton Research) fokussiert. Die Detektion erfolgt jeweils mit einem 32 Elemente großen MCT-array (Infrared Associates). Einer der beiden Detektoren misst dabei Abfragelicht, dessen Polarisation parallel zur Anregungspolarisation ist, der andere jenes, welches senkrecht dazu polarisiert ist. Die in Abschnitt 3.2 gezeigten Infrarotdaten entsprechen einer Messung unter magischem Winkel, also ohne Effekte von Rotationsdiffusion. Diese Daten wurden aus den Rohdaten für senkrechte und parallele Polarisation berechnet. Der spektrale Bereich, der mit einer Messung abgedeckt werden kann, entspricht mit dieser Konfiguration $100\text{-}150 \text{ cm}^{-1}$. Für die gesamten Datensätze wurden also mehrere Messungen bei unterschiedlichen Wellenlängen durchgeführt und dann zusammengesetzt.

2.1.3 Invertierte Anregung und Abfrage - ein Experiment zur Aufzeichnung von Differenzspektren nach 1 ms

Der modifizierte FSRS-Aufbau, der für die Messungen der transienten Absorption verwendet wurde, ist aufgrund der Länge der Verzögerungsschiene auf Verzögerungszeiten von 3 ns limitiert. In der Photo-Tautomerisierung von *o*NT (Kapitel 4) liegt am Ende dieses Zeitbereichs ein Zwischenprodukt, das sogenannte *aci*-Nitro-Tautomer, vor. Von diesem Tautomer existieren verschiedene Isomere, deren Absorptionsbanden laut quantenchemischen Rechnungen spektral leicht verschoben sind. Für das Verständnis der Photoreaktion dieses Moleküls ist es essentiell zu erfahren, welches

dieser verschiedenen Isomere nach 3 ns vorliegt und ob dieses bestehen bleibt, oder zu einem anderen Isomer reagiert. Da kein Nanosekundenexperiment zur Verfügung stand, um den Zeitverlauf über 3 ns hinaus zu verfolgen, wurde am FSRS-Aufbau ein Experiment durchgeführt, mit dem zumindest das Differenzspektrum nach 1 ms aufgenommen werden konnte.

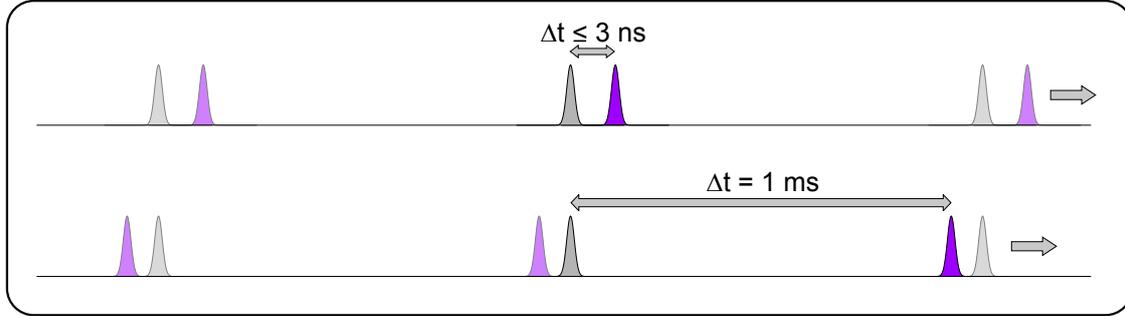


Abbildung 2.6: Schema des Prinzips des invertierten Anrege-Abfrage-Experiments. Oben ist die Impulsreihenfolge eines gewöhnlichen Anrege-Abtast-Experiments gezeigt. Hier ist die Verzögerungszeit der Abfrage durch die Länge der Verzögerungsschiene begrenzt. Für negative Verzögerungszeiten (unten) tastet erst das Weißlicht (grau) des nächsten Impulspaars die Anregung (violett) ab, da diese nach dem zugehörigen Weißlicht kommt. Die Pfeile rechts geben die räumliche Laufrichtung der Impulse an.

Eben dieses Experiment soll hier beschrieben und erklärt werden [92]. Für negative Verzögerungszeiten durchquert das abfragende Weißlicht die Probe vor der zugehörigen Anregung (Abb. 2.6, unten). Durch die Repetitionsrate des Lasers von 1 kHz folgt auf diese Anregung als nächstes die Abfrage des nächsten Impulspaars nach knapp 1 ms. Das Weißlicht tastet somit das Signal des vorangehenden Anregungsimpulses ab, was einer Verzögerungszeit von 1 ms entspricht. In dieser Konfiguration kann die Probenlösung allerdings nicht umgepumpt werden, da die angeregten Moleküle sonst vor der Abfrage aus dem Fokusbereich geschwemmt würden. Dies bedeutet auch, dass die Probe direkt nach der Abfrage wieder angeregt wird. Es akkumuliert sich also die Anregung eines ganzen Impulszuges. Das akkumulierte Signal durch diese Mehrfachanregung beläuft sich auf

$$\Delta A_{inv}(\lambda) = \sum_{n=0}^N \Delta A_{inv}^0(\lambda) \cdot e^{-k \cdot \tau \cdot n}, \quad (2.1)$$

mit der Umlaufzeit des Lasers $\tau=1 \text{ ms}$ und k der Zerfallsrate der Absorption. ΔA_{inv}^0 ist die Absorptionsänderung, die durch einen Impuls verursacht wird. Voraussetzung ist, dass die Konzentration der Probe ausreichend hoch ist, um die Absorption im Fokusbereich für den gesamten Impulszug zu dominieren. Für viele Anregungen $N \rightarrow \infty$ konvergiert diese Summe zu

$$\Delta A_{inv}^{\infty}(\lambda) = \Delta A_{inv}^0(\lambda) \frac{1}{1 - e^{-k \cdot \tau}}. \quad (2.2)$$

In der Praxis fand die Anregung jeweils für eine Sekunde, d.h. $N=1000$, statt. Das so gemessene Spektrum wurde auf ein Weißlichtspektrum referenziert, das bei geblockter Anregung aufgezeichnet wurde. Diese Prozedur wurde 15 Mal durchgeführt und die Signale aufsummiert. Die Belichtungsdauer von $N=1000$ Impulsen wurde gewählt, da für längere Belichtungsdauern die Bildung von irreversiblen Photoprodukten beobachtet wurde.

2.2 Auswerteverfahren

Als Datensatz sowohl aus der TA, sowie aus der FSRS erhält man zeitlich und spektral aufgelöste Differenzabsorptionen. Durch geeignete Darstellung können hieraus eventuell Informationen über die Bildung oder den Zerfall von Spezies gewonnen werden. Über eine qualitative Information hinaus sind allerdings auch kinetische Informationen von großem Interesse. Sie können Zusammenhänge zwischen Spezies, wie zum Beispiel Mutter-Tochter-Beziehungen, aufzeigen. Im Fall der in Kapitel 4 und 5 behandelten Photochemie von NT, ENB und NBAC führten solche kinetischen Überlegungen zur Postulierung eines bislang unbekanntem Intermediats. Im Rahmen der dieser Arbeit zugrundeliegenden Veröffentlichungen wurden zwei verschiedene Analysemethoden verwendet. Kapitel 2.2.1 beschreibt zunächst die Anpassung der experimentellen Daten beruhend auf einem Ratenmodell. Diese multiexponentielle Anpassung ist die für transiente Absorptions- sowie Fluoreszenzdaten am häufigsten zur Analyse verwendete Methode. Ihre Verwendung ist jedoch nicht immer gerechtfertigt. Prozesse, die sich zum Beispiel durch eine Verschiebung oder Verbreiterung einer Bande äußern, zum Beispiel Schwingungskühlen, Wellenpaketsdynamik oder Solvatationseffekte, lassen sich durch ein Ratenmodell eigentlich nicht beschreiben. Dennoch wird oft versucht, solches Verhalten durch eine oder mehrere Raten zu parametrisieren. Ein zweiter Ansatz, der hier versucht wurde, die Bandenanpassung in transienten Spektren, zeigte bereits in früheren Arbeiten [88, 93] seine Anwendbarkeit auf das Schwingungskühlen in Molekülen.

2.2.1 Multiexponentielle Anpassung

Die multiexponentielle Anpassung beruht auf der Annahme, die experimentellen Daten über ein Ratenmodell beschreiben zu können. In *diesem* Ratenmodell kommen nur elementare Prozesse erster Ordnung vor. Die Frage, ob und wann ein solches Ratenmodell geeignet ist, lässt sich nicht pauschal beantworten. Grundsätzlich ist zu sagen, dass ein Ratenmodell ein Konzept der chemischen Kinetik ist [94]. Dabei geht man von wenigen definierten Spezies⁴ aus. Solche Spezies liegen vor, wenn sie durch

⁴hier wird bewusst der Begriff Spezies verwendet, da es sich hier sowohl um verschiedene elektronische Zustände (S_0 , S_1 , T_1 , ...) wie auch um verschiedene Isomere in einem Zustand handeln kann.

„hinreichend“ tiefe lokale Minima der relevanten Born-Oppenheimer-Fläche repräsentiert werden. Lokalisation in solchen Minima erfolgt mit den charakteristischen Zeiten der Schwingungs- und dielektrischen Relaxierung (0,1-10 ps)[88, 93, 95–97]. Daher scheint eine Anwendung von Ratenmodellen auf Zeitskalen $\gtrsim 10$ ps gerechtfertigt. Sie werden aber sehr oft auch auf kürzeren Zeitskalen verwendet (beispielsweise in [57, 98]). Für eine Reaktion, an der m Spezies beteiligt sind, lässt sich ein solches Ratenmodell als ein System von homogenen linearen Differentialgleichungen der Form

$$\begin{aligned} \dot{c}_1 &= -k_{11}c_1 + k_{12}c_2 + \dots + k_{1m}c_m \\ \dot{c}_2 &= k_{21}c_1 - k_{22}c_2 + \dots + k_{2m}c_m \\ &\cdot \\ &\cdot \\ \dot{c}_m &= k_{m1}c_1 + k_{m2}c_2 + \dots - k_{mm}c_m \end{aligned} \tag{2.3}$$

schreiben [94, 99], mit den Ratenkonstanten $k_{ij} \geq 0$ und den Konzentrationen der Spezies c_i . Der Ansatz zur Lösung lässt sich mit Matrixschreibweise sehr viel übersichtlicher erläutern. Schreiben wir also 2.3 in folgender Form:

$$\dot{\vec{c}} = A\vec{c}. \tag{2.4}$$

Durch eine geeignete Substitution $\vec{c} = B\vec{y}$ lässt sich nun die Matrix A in eine Diagonalmatrix $C = B^{-1}AB$ überführen. Die Matrix B enthält in ihren Spalten die Eigenvektoren von A . Das Gleichungssystem stellt sich dann folgendermaßen dar:

$$\dot{\vec{y}} = B^{-1}AB\vec{y} = C\vec{y}. \tag{2.5}$$

Aufgrund der Diagonalität von C lässt sich dieses System von Differentialgleichungen leicht lösen:

$$\begin{aligned} \dot{y}_1 &= -\lambda_1 y_1 & y_{1(1)}(t) &= \beta_1 \cdot e^{-\lambda_1 t}, & y_{1(2)} &= 0 \\ \dot{y}_2 &= -\lambda_2 y_2 & y_{2(1)}(t) &= \beta_2 \cdot e^{-\lambda_2 t}, & y_{2(2)} &= 0 \\ &\cdot & \implies & \cdot & \\ &\cdot & & \cdot & \\ \dot{y}_m &= -\lambda_m y_m & y_{m(1)}(t) &= \beta_m \cdot e^{-\lambda_m t}, & y_{m(2)} &= 0 \end{aligned} \tag{2.6}$$

Die triviale Lösung braucht hier nicht explizit behandelt zu werden, da sie in der nicht-trivialen ohnehin enthalten ist (die Vorfaktoren β_i hängen von den Anfangsbedingungen ab und können 0 werden). Rücktransformation der nicht-trivialen Lösung auf die eigentlichen Konzentrationen gemäß $\vec{c} = B\vec{y}$ liefert die ursprünglichen Variablen. Diese bestehen demzufolge allgemein (insofern keine Entartung von Ratenkonstanten vorliegt) aus Linearkombinationen von abfallenden Exponentialfunktionen:

$$\begin{aligned}
c_1(t) &= \alpha_{11} \cdot e^{-\lambda_1 t} + \alpha_{12} \cdot e^{-\lambda_2 t} + \dots + \alpha_{1m} \cdot e^{-\lambda_m t} \\
c_2(t) &= \alpha_{21} \cdot e^{-\lambda_1 t} + \alpha_{22} \cdot e^{-\lambda_2 t} + \dots + \alpha_{2m} \cdot e^{-\lambda_m t} \\
&\cdot \\
&\cdot \\
c_m(t) &= \alpha_{m1} \cdot e^{-\lambda_1 t} + \alpha_{m2} \cdot e^{-\lambda_2 t} + \dots + \alpha_{mm} \cdot e^{-\lambda_m t}.
\end{aligned} \tag{2.7}$$

Die Vorfaktoren α_{ij} hängen von den elementaren Ratenkonstanten k_{ij} sowie den Anfangsbedingungen ab und können bei Kenntnis dieser bestimmt werden.

Die bisherige Behandlung basierte auf der Betrachtung von Konzentrationen. In der Spektroskopie werden diese aber nicht direkt beobachtet. Gemessen wird in der Regel die wellenlängenabhängige Differenzabsorption $\Delta A(\lambda)$. Diese hängt allgemein von der Konzentration der absorbierenden Probe c , dem Unterschied der wellenlängenabhängigen Extinktionskoeffizienten $\Delta \epsilon(\lambda)$ und der Schichtdicke d ab. Ausgehend von der Lösung des obigen Ratenmodells (2.7) setzt sich die Probe aus mehreren absorbierenden Komponenten zusammen. Deren Konzentrationen sind obendrein zeitabhängig. Dadurch wird selbstverständlich auch die Absorption zeitabhängig und setzt sich aus einer Linearkombination der absorbierenden Bestandteile zusammen:

$$\Delta A(\nu, t) = \sum_1^m c_m(t) \cdot \Delta \epsilon_m(\nu) \cdot d. \tag{2.8}$$

Da, wie wir gesehen haben, die zeitabhängigen Konzentrationen Linearkombination von exponentiellen Zerfällen darstellen, lässt sich allgemein auch die Absorption als Linearkombination von diesen angeben:

$$\Delta A(\nu, t) = \sum_1^m \Delta A_m(\nu) \cdot e^{-\lambda_m t}. \tag{2.9}$$

Die Raten λ_m liefern dann die Zeitkonstanten der beteiligten exponentiellen Zerfälle $\tau_m = \frac{1}{\lambda_m}$. Die Amplitudenspektren $\Delta A_m(\lambda)$ stellen weder transiente Spektren noch reine Speziesspektren dar. Sie stellen eine Linearkombination von gewichteten Spektren der Spezies dar, die am Prozess mit der entsprechenden Rate beteiligt sind. Sie können dabei wie die originalen Differenzdaten positive sowie negative Beiträge aufweisen. Negative Amplituden im Amplitudenspektrum bedeuten, dass das Signal in den Originaldaten positiver wird. Ausgehend von der transienten Absorption kann dies entweder bedeuten, dass negatives Signal, sprich Grundzustandsausbleichen oder stimulierte Emission, zurückgeht, oder dass durch die Bildung beispielsweise eines Intermediats Absorption entsteht. Positive Amplituden bedeuten hingegen, dass Absorption zerfällt oder negative Differenzabsorption entsteht. Welcher der jeweils beiden möglichen Fälle vorliegt, muss mit Hilfe der originalen Differenzdaten entschieden werden.

Um der endlichen Zeitauflösung der Experimente Rechnung zu tragen, wird bei der Anpassung der Daten mit einer solchen Modellfunktion, diese noch mit einer Apparatfunktion (IRF) gefaltet.

$$\Delta A(\nu, t) = IRF \otimes \sum_1^m \Delta A_m(\nu) \cdot e^{-\lambda_m t}. \quad (2.10)$$

Häufig wird der zeitliche Verlauf der Impulse durch eine Gauß-Funktion genähert. Die Faltung zweier Gauß-Funktionen (die IRF) ist wieder eine solche. Die Anpassung selbst erfolgt durch eine Minimierung der Standardabweichung χ^2 zwischen Modellfunktion (2.10) und den experimentellen Daten. Wird nicht eine einzelne Transiente sondern ein auch wellenlängenabhängiger Datensatz angepasst, spricht man von globaler Anpassung. Hier wird das χ^2 aller Wellenlängen und Zeitschritte minimiert.

Eine Schwierigkeit bei der Auswertung ergibt sich daraus, dass die Anzahl der exponentiellen Zerfälle, die im Zeitfenster einer Messung ablaufen, in der Regel nicht *a priori* bekannt ist. Sie muss vom Experimentator anhand der Qualität der Anpassung, ausgehend davon, dass das einfachste Modell, mit dem sich die Reaktion beschreiben lässt, das Wahrscheinlichste ist [99], gewählt werden. Dies liegt daran, dass aus dem experimentell beobachteten zeitlichen Verhalten nicht zwingend auf die Anzahl der beteiligten Spezies, noch auf den Reaktionsmechanismus geschlossen werden kann. Eine Hilfestellung bei der Wahl der Anzahl der Zerfallskonstanten können Methoden wie die Singularwertzerlegung geben, eine eindeutige Antwort über die Anzahl der Zerfälle geben auch sie nicht [100].

Nach dieser allgemeinen Behandlung sollen nun noch zwei für diese Arbeit besonders wichtige Spezialfälle herausgegriffen werden, der Mutter-Tochter-Zerfall und die Verzweigung.

Mutter-Tochter-Zerfall

Reaktionskaskaden sind ein in der Photochemie häufiger Fall. Im einfachsten Fall sind drei Moleküle beteiligt, wobei Molekül *A* zum Intermediat *B* zerfällt und dieses zu *C*: $A \rightarrow B \rightarrow C$. Dieses Modell wird durch die Differentialgleichungen

$$\begin{aligned} \dot{c}_A &= -k_{AB}c_A \\ \dot{c}_B &= k_{AB}c_A - k_{BC}c_B \\ \dot{c}_C &= k_{BC}c_B \end{aligned} \quad (2.11)$$

beschrieben. Die Rate k_{AB} beschreibt hierbei die Reaktionsgeschwindigkeit von $A \rightarrow B$, k_{BC} die von $B \rightarrow C$. Unter der Annahme, dass zu Beginn $c_B = 0$ und $c_C = 0$ ⁵, ergibt sich auf dem obigen Weg folgende Lösung:

$$\begin{aligned} c_A(t) &= c_A(0) \cdot e^{-k_{AB}t} \\ c_B(t) &= c_A(0) \frac{k_{AB}}{k_{BC} - k_{AB}} (e^{-k_{AB}t} - e^{-k_{BC}t}) \\ c_C(t) &= c_A(0) \left(\frac{k_{AB}}{k_{BC} - k_{AB}} e^{-k_{BC}t} - \frac{k_{BC}}{k_{BC} - k_{AB}} e^{-k_{AB}t} + 1 \right) \end{aligned} \quad (2.12)$$

⁵Dies spiegelt den typischen Fall einer Photoreaktion wieder. Elektronische Anregung führt zur Population von *A*, erst aufgrund dieser Anregung können dann *B* und *C* gebildet werden.

Besonderes Augenmerk gilt hier der Konzentration von B . Als transiente Spezies wird sie mit der Rate k_{AB} gebildet und zerfällt dann mit k_{BC} . Gesetzt den Fall, dass $k_{AB} > k_{BC}$ ist, also B schneller gebildet wird als es zerfällt, erwartet man das „normale“ Verhalten, sprich einen Anstieg von c_B mit k_{AB} und einen Zerfall mit k_{BC} . Im umgekehrten Fall aber, falls $k_{BC} > k_{AB}$, führt der Vorfaktor zum Einen dazu, dass die Population von B sehr gering bleibt, zum Anderen ist er in diesem Fall für eine Vorzeichenumkehr verantwortlich. Aus $(e^{-k_{AB}t} - e^{-k_{BC}t})$ wird dadurch $(e^{-k_{BC}t} - e^{-k_{AB}t})$. Dies bedeutet, man beobachtet einen Anstieg von c_B mit seiner Zerfallsrate und den Zerfall mit seiner Bildungsrate. Der schnellere Prozess scheint immer zuerst abzulaufen. Konkret bedeutet dies für die multiexponentielle Anpassung eine Umkehr der entsprechenden Signale von B in den Amplitudenspektren.

Verzweigung

Ein weiterer Spezialfall, der höchste Relevanz für die Photochemie hat, ist die Verzweigung. Man denke nur an den Zerfall angeregter Singulettzustände. Mit innerer Konversion, Fluoreszenz, Interkombination und nicht zuletzt der Photoreaktion selbst können einige Prozesse zu seiner Entvölkerung beitragen. Betrachten wir zur mathematischen Behandlung wiederum das einfachste Beispiel einer Verzweigung. Der Spezies A stehen zwei Zerfallskanäle, k_{AB} zu B sowie k_{AC} zu C , offen. Das Raten-schemata lässt sich dann folgendermaßen schreiben:

$$\begin{aligned}\dot{c}_A &= -(k_{AB} + k_{AC})c_A \\ \dot{c}_B &= k_{AB}c_A \\ \dot{c}_C &= k_{AC}c_A\end{aligned}\tag{2.13}$$

Löst man dieses Differentialgleichungssystem nach dem beschriebenen Verfahren, und setzt erneut die Anfangsbedingung $c_B(0) = 0$ und $c_C(0) = 0$ ein, ergibt sich als Lösung:

$$\begin{aligned}c_A(t) &= c_A(0) \cdot e^{-(k_{AB}+k_{AC})t} \\ c_B(t) &= c_A(0) \cdot \frac{k_{AB}}{k_{AB} + k_{AC}} (1 - e^{-(k_{AB}+k_{AC})t}) \\ c_C(t) &= c_A(0) \cdot \frac{k_{AC}}{k_{AB} + k_{AC}} (1 - e^{-(k_{AB}+k_{AC})t})\end{aligned}\tag{2.14}$$

Sowohl was den Zerfall von A , als auch die Bildung von B und C angeht, zeigt sich nur eine Ratenkonstante $(k_{AB} + k_{AC})$ die aus der Summe der Raten besteht, die zum Zerfall von A beitragen. Folglich kann anhand von Messdaten in diesem Fall auch nicht direkt auf die Einzelraten der Prozesse geschlossen werden. Allerdings bestimmen die Vorfaktoren $\frac{k_{AB}}{k_{AB}+k_{AC}}$ und $\frac{k_{AC}}{k_{AB}+k_{AC}}$ die relativen Quantenausbeuten für die Bildung von B und C aus A . Sind diese, neben der Gesamtrate $(k_{AB} + k_{AC})$, bekannt, kann hierüber auf indirektem Wege schließlich doch auf die Einzelraten geschlossen werden.

Das vorliegende Beispiel lässt sich auf beliebig viele Zerfallskanäle, die A offen stehen, erweitern. Als Rate wird immer die Summe aller entsprechenden Raten beobachtet, über sie ist also die exponentielle Zerfallszeit bestimmt:

$$\tau_A = \frac{1}{k_A} = \frac{1}{k_{AB} + k_{AC} + k_{AD} + \dots}. \quad (2.15)$$

Auch das Verhältnis der relativen Quantenausbeuten bleibt proportional zu den einzelnen Raten:

$$\Phi_i = \frac{k_i}{\sum_j k_j} \quad (2.16)$$

2.2.2 Bandenanpassung in transienten Spektren

Für die Untersuchung des Zusammenhangs zwischen Schwingungskühlen und Photoreaktion ist die globale multiexponentielle Anpassung wenig geeignet. Aus diesem Grund wurde zusätzlich ein weiterer Ansatz gewählt. Für jedes transiente Spektrum wird hierbei eine Anpassung mit einer spektralen Modellfunktion durchgeführt [91]. Die Modellfunktion wird durch Parameter festgelegt. Für die Anpassung wird für jedes transiente Spektrum eine χ^2 -Minimierung der Modellfunktion an das Spektrum durchgeführt. Das zeitliche Verhalten der Parameter dieser Funktion soll dann Auskunft über die Evolution bestimmter Spezies oder zum Beispiel das Schwingungskühlen geben. Da sich überlagernde Absorptionsspektren verschiedener Spezies aus vielen elektronischen Übergängen zusammensetzen können, deren Anzahl sowie Form unbekannt ist, funktioniert die Anpassung am Besten für exponierte Banden. Dies ist in Kapitel 3 teilweise gegeben. Angewendet wurde dieser Ansatz sowohl auf Daten aus der transienten Absorption wie auch aus der zeitaufgelösten Infrarotspektroskopie.

Im UV/VIS-Bereich

Zunächst zur transienten Absorption. Hier zeigt das interessierende Intermediat, das Keten in der Photochemie von oNBA, eine charakteristische Absorptionsbande bei etwa 450 nm. Diese soll mit einer Gauß-Funktion angepasst werden. Für statische Spektren im sichtbaren und ultravioletten Spektralbereich haben sich Gauß-Funktionen oft als geeignet erwiesen, um Absorptionsbanden anzupassen [61, 62, 101]. Durch die Breite der Banden in diesem Spektralbereich kommt es allerdings zu einem Überlappen der beobachteten Bande mit einem weiteren Absorptionsmaximum nahe 300 nm. Um die Qualität der Anpassung an die Ketenbande zu verbessern, wurde dem Anpassungsalgorithmus deshalb eine zweite Gauß-Funktion (im Folgenden UV-Bande) hinzugefügt, deren Parameter ebenfalls variiert werden. Des Weiteren wurde noch

ein Offset⁶ zugestanden, der über den gesamten abgedeckten Spektralbereich konstant ist (siehe Abb. 2.7). Damit ergibt sich folgende Formel für die Anpassung der Spektren:

$$A(\nu) = A_{UV} \cdot \exp\left(-\frac{(\nu - \nu_{UV})^2}{\Delta\nu_{UV}^2}\right) + A_{Ket} \cdot \exp\left(-\frac{(\nu - \nu_{Ket})^2}{\Delta\nu_{Ket}^2}\right) + A_{offset} \quad (2.17)$$

Hierbei sind A_{UV} und A_{Ket} die Amplituden der beiden Gauß-Funktionen, ν_{UV} und ν_{Ket} die Zentralfrequenzen und $\Delta\nu_{UV}$ sowie $\Delta\nu_{Ket}$ die Breiten der Banden. A_{offset} ist der Offset-Wert. Die Informationen aus der Anpassung der UV-Bande und dem Offset spielen in der späteren Diskussion der Daten keine Rolle, sie dienen lediglich einer besseren Anpassung der Ketenbande. Da die Anpassung mit obiger Modellfunktion für jede Verzögerung der zeitaufgelösten Messung durchgeführt wird, sind die Amplitude A_{UV} , die Zentralfrequenz ν_{UV} und die Breite der Bande $\Delta\nu_{UV}$ tatsächlich zeitabhängige Parameter.

$$A(\nu, t) = A_{UV}(t) \cdot \exp\left(-\frac{(\nu - \nu_{UV}(t))^2}{\Delta\nu_{UV}(t)^2}\right) + A_{Ket}(t) \cdot \exp\left(-\frac{(\nu - \nu_{Ket}(t))^2}{\Delta\nu_{Ket}(t)^2}\right) + A_{offset}(t) \quad (2.18)$$

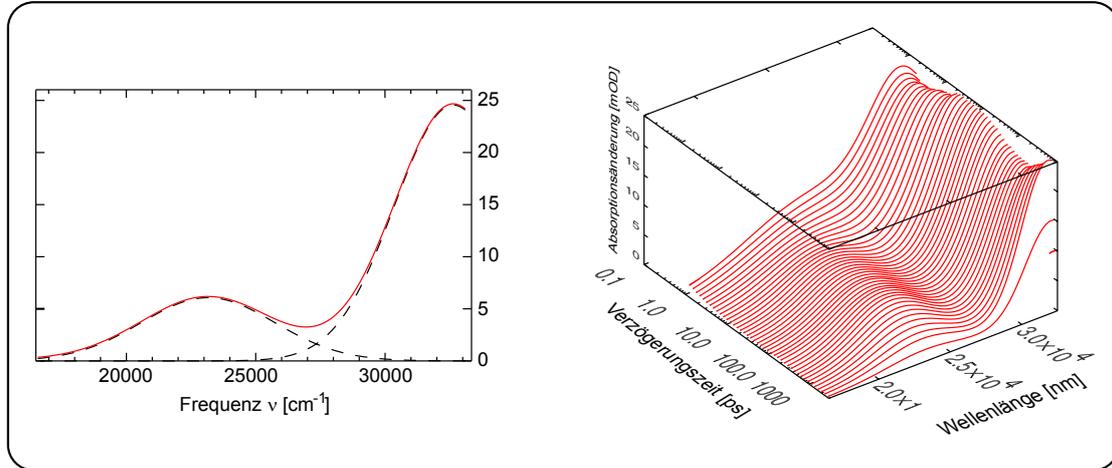


Abbildung 2.7: Links: Darstellung der Kombination aus Offset und zwei Gauß-Funktionen zur Anpassung der experimentellen Daten. Schwarz gestrichelt sind die einzelnen Gauß-Funktionen, rot ist die Summe zusammen mit dem Offset. Rechts: Ergebnis der Anwendung auf die experimentellen Daten. Gezeigt sind die Anpassungsfunktionen für einige Zeitschritte (aus Gründen der Übersichtlichkeit sind nicht alle gezeigt.)

⁶Im Gegensatz zur multiexponentiellen Anpassung handelt es sich bei diesem Offset nicht um ein Spektrum, sondern eine wellenlängenunabhängige Absorption, die zu der Summe aus Gauß-Funktionen addiert wird.

Davon ausgehend, dass die Bandenbreite und Zentralfrequenz Informationen über die Schwingungsanregung liefern [93, 95, 96, 98, 102, 103], birgt ihr zeitlicher Verlauf Informationen über das „Kühlen“ des zu Beginn stark schwingungsangeregten Ketens. Eine theoretische Behandlung der Temperaturabhängigkeit dieser beiden Parameter [102] unter der Annahme, dass harmonische Born-Oppenheimer-Potentiale vorliegen, liefert für die Bandenverschiebung eine lineare, für die Bandenbreite eine quadratische Abhängigkeit von der Temperatur. Ein solches Verhalten wurde auch in früheren experimentellen Arbeiten angenommen [93].

Was die Fläche einer Gauß-Funktion angeht, so hängt diese linear von der Breite und der Amplitude ab. Unter der Annahme, dass die Fläche der typischen Ketensbande proportional zur Ketenpopulation ist, stellt diese Fläche also ein Maß für die Konzentration des Ketens dar:

$$N_{Keten} \sim A_{UV} \cdot \Delta\nu_{UV} \quad (2.19)$$

Im infraroten Spektralbereich

Im infraroten Spektralbereich wurde grundsätzlich der gleiche Ansatz verfolgt. Allerdings steht hier mit der für das Keten charakteristischen Resonanz bei 2100 cm^{-1} eine sehr exponierte Bande zur Verfügung. Die zu erwartende Schwingungsanregung führt im infraroten Spektralbereich häufig zu einer asymmetrischen Verzerrung der Bande. Aus diesem Grund wurde eine sogenannte „skewed-Gauß“-Funktion verwendet, um die Infrarotbande zu parametrisieren. Eine mögliche Schreibweise dieser Funktion ist:

$$A(\nu) = A \cdot \exp\left(-\frac{\ln 2}{\ln(s^2)} \cdot (\ln((- \nu + \nu_{max}) \cdot \frac{s^2 - 1}{\Delta\nu \cdot s} + 1))^2\right) + A_{offset} \quad (2.20)$$

A bezeichnet hier die Amplitude des skewed-Gauß, ν_{max} seine Zentralfrequenz und $\Delta\nu$ seine Breite. Der Parameter s , die „Skewness“ ist ein Parameter für die Asymmetrie der Funktion. Für einen Wert von eins wird der skewed-Gauß zu einer gewöhnlichen Gauß-Funktion. Zusätzlich wurde noch ein über den gesamten abgedeckten Spektralbereich konstanter Offset A_{offset} hinzugefügt. Die Fähigkeit dieser Funktion, Infrarotresonanzen gut wiederzugeben und Prozesse wie Schwingungskühlen gut zu parametrisieren, wurde bereits von Schrader et al. aus unserem Institut anhand von *para*-Nitroanilin demonstriert [88].

Abbildung 2.8 zeigt, dass auch im vorliegenden Fall diese Funktion in der Lage ist die experimentellen Daten gut wiederzugeben. Auf der linken und rechten Seite sind jeweils Kontourdarstellungen der Originaldaten (links), sowie der durch die Anpassung erzeugten skewed-Gauß-Funktionen (rechts) dargestellt. Diese geben den Bandenverlauf sehr gut wieder. Einziger erkennbarer Unterschied sind Fluktuationen des Untergrundes in den Originaldaten, die in der Darstellung rechts nicht auftauchen. Zwischen den beiden Kontourdarstellungen ist zusätzlich noch ein transien-

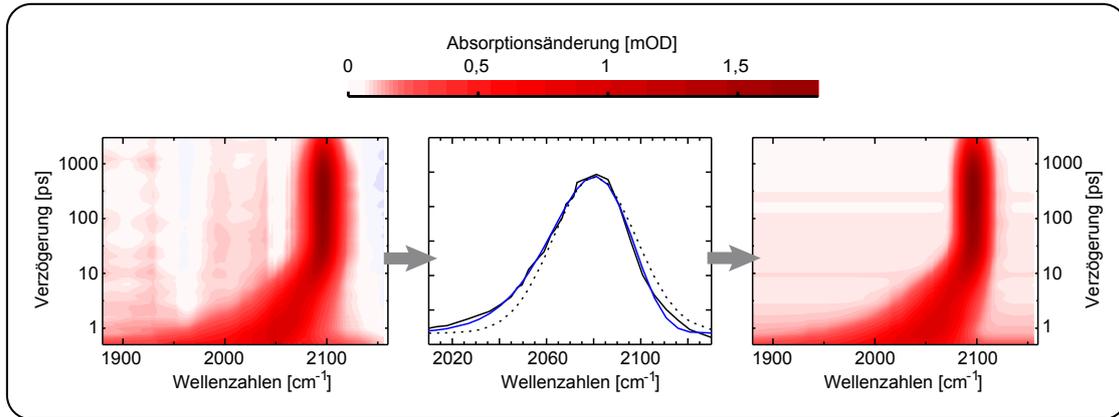


Abbildung 2.8: Links: Kontourdarstellung der charakteristischen Ketenbande im infraroten Spektralbereich. Mitte: Transientes Spektrum (schwarz), und angepasste skewed-Gauß-Funktion (blau). Gepunktet ist eine normale Gauß-Funktion gleicher Breite zum Vergleich gezeigt. Rechts: Kontourdarstellung der Anpassungsfunktionen. Die Farbkodierung für die Kontourdarstellungen ist oberhalb der Graphen angegeben.

tes Spektrum aus dieser Messung (schwarz) zusammen mit der zugehörigen Anpassung (blau) gezeigt. Diese Darstellung rechtfertigt noch einmal die Verwendung der skewed-Gauß-Funktion. Gepunktet ist hier außerdem eine normale Gauß-Funktion gleicher Zentralfrequenz und Breite zum Vergleich dargestellt. Hierdurch wird die deutliche Asymmetrie in diesem Spektrum erkennbar. Als Indiz für Schwingungsanregung eignet sich im Infrarotbereich sowohl die Breite $\Delta\nu$ einer Bande als auch die Verschiebung der Zentralfrequenz ν [88, 104, 105]. Beide Parameter erlangen wir aus der Anpassung und haben so ein Maß, um im zeitaufgelösten Experiment die Schwingungsanregung einer Spezies, in unserem Fall das Keten, zu verfolgen. Des Weiteren kann aus den erlangten Parametern auch die Fläche der Bande zu jedem Verzögerungszeitpunkt nach

$$N = A \cdot \frac{\ln(s^2 \cdot \Delta\nu)}{s^2 - 1} \cdot \exp\left(\frac{(\ln(s))^2}{4 \cdot \ln(2)}\right) \cdot \left(\frac{\pi}{\ln(2)}\right)^{\frac{1}{2}} \quad (2.21)$$

berechnet werden. Fraglich ist allerdings, ob dieses Integral als Maß für die Ketemenge verwendet werden kann. Frühere Arbeiten haben gezeigt, dass dieses Integral bei Schwingungsanregung nicht erhalten ist [88, 106]. In unserem Fall verwendeten wir dieses Integral dennoch, nicht für eine quantitative, wohl aber für eine qualitative Aussage.

2.2.3 Quantenausbeutenbestimmung im sichtbaren Spektralbereich

Die Quantenausbeutenbestimmung des *aci*-Nitro-Tautomers in der Photoreaktion von *o*NT ist eines der zentralen Ziele von Kapitel 4. Diese Bestimmung ist eine Herausforderung, weil die Tautomerisierung zu diesem Intermediat reversibel ist und deshalb nicht wie üblich in einem statischen Belichtungsexperiment bestimmt werden kann. Nun zeigt das *aci*-Nitro-Tautomer eine typische Absorption um 400 nm. Anhand der Amplitude dieser Bande im Offset-Spektrum könnte also theoretisch die transiente Quantenausbeute analog zu einer statischen Belichtung nach

$$\Phi_a = \frac{\Delta A_\infty(\lambda_a)}{\Delta \epsilon(\lambda_a) \cdot c^* \cdot d} \quad (2.22)$$

bestimmt werden, mit der Absorptionsänderung $\Delta A_\infty(\lambda_a)$ im Maximum der *aci*-Nitro-Absorption bei λ_a . $\Delta \epsilon(\lambda_a)$ ist die Differenz der Extinktionskoeffizienten von Edukt und Produkt (*aci*-Nitro) bei besagter Wellenlänge. Da das Edukt *o*NT bei 400 nm praktisch nicht absorbiert, entspricht dieses $\Delta \epsilon$ in unserem Fall dem Extinktionskoeffizienten des *aci*-Nitro-Tautomers. Allerdings kann dieser ebenfalls aufgrund der Reversibilität experimentell nicht direkt bestimmt werden. Auch die Konzentration der angeregten Moleküle im abgefragten Volumen c^* kann bestenfalls abgeschätzt werden. Lediglich die Probendicke d ist durch die Dicke der Durchflussküvette einigermaßen genau definiert. Aus diesen Gründen wäre eine Bestimmung mit Abschätzung dieser Größen mit großer Unsicherheit behaftet. Sie wird durch eine Vergleichsmessung umgangen. Neben den beiden Molekülen *o*NT und *o*ENB, deren Quantenausbeuten bestimmt werden sollen, wird ein Vergleichsmolekül, *o*NBA, unter identischen Bedingungen vermessen. Die Quantenausbeute des Zwischenproduktes (Keten) in der Photoreaktion von *o*NBA, das dem *aci*-Nitro-Tautomer entspricht, ist bekannt. Durch die gleichen Messparameter wie Anregungsenergie, Fokusgröße und die Absorption der Probe entfällt bei einem Vergleich der unsichere Parameter c^* . Durch angemessene Integrale $\int \Delta A_\infty(\lambda) d\lambda$ der typischen Absorptionsbanden kann der wellenlängenabhängige Extinktionskoeffizient $\epsilon(\lambda)$ durch die Oszillatorenstärken f ersetzt werden. Diese sind proportional zu diesen Integralen [107] und können quantenchemisch berechnet werden. Dadurch lässt sich folgende Formel für die Quantenausbeutenbestimmung herleiten:

$$\Phi_a = \Phi_k \frac{\int \Delta A_a(\lambda) d\lambda}{\int \Delta A_k(\lambda) d\lambda} \cdot \frac{f_k}{f_a} \quad (2.23)$$

Φ_k ist dabei die Quantenausbeute des Ketens, $\int \Delta A_a(\lambda) d\lambda$ das Integral der Absorptionsbande des *aci*-Nitro-Tautomers und $\int \Delta A_k(\lambda) d\lambda$ das Integral der Absorptionsbande des Ketens.

2.3 Zusammenfassung der Parameter der Experimente und quantenchemischen Rechnungen

2.3.1 Quantenchemische Methoden

Die Zuordnung von sowohl statischen als auch transienten Schwingungsspektren basiert auf einem Vergleich dieser Spektren mit quantenchemisch berechneten Spektren. Deren Berechnung erfolgte mittels Dichtefunktionaltheorie (DFT)⁷ entweder am Lehrstuhl für BioMolekulare der LMU München mit Gaussian 98 [108], oder wurde von der kooperierenden Gruppe um Johannes Neugebauer⁸ mit ADF [109, 110] und Turbomole [111] durchgeführt. Im Folgenden findet sich eine Auflistung der Referenzen, die angeben welche der in dieser Arbeit gezeigten Ergebnisse quantenchemischer Methoden unter welchen Bedingungen berechnet wurden.

Sämtliche Strukturoptimierungen und Schwingungsspektren mit quantenchemischen Methoden in Kapitel 3 wurden unter den in [91] genannten Bedingungen durchgeführt. Für die Berechnung von Grundzustandsspektren wurde das B3LYP-Funktional verwendet, für Triplettsspektren das UB3LYP-Funktional. Als Basissatz wurde in beiden Fällen 6-311G** verwendet. Die Wellenzahlachsen der gezeigten Spektren wurden mit einem empirischen Skalierungsfaktor von 0,96 multipliziert [112].

Das in Abbildung 4.12 gezeigte Raman-Schwingungsspektrum sowie die Strukturoptimierungen die als Grundlage für Abbildung 4.27 dienten wurden mit den in [91] genannten quantenchemischen Methoden berechnet. Auch hier wurde für das Grundzustandsspektrum das B3LYP-Funktional und der Basissatz 6-311G** verwendet. Die Optimierung der Struktur des Triplettzustandes fand unter Verwendung des UB3LYP-Funktionals, ebenfalls mit dem Basissatz 6-311G**, statt. Weiterhin wurde die Wellenzahlachse des Spektrums in Abbildung 4.12 mit einem empirischen Skalierungsfaktor von 0,96 multipliziert [112]. Mit dem gleichen Skalierungsfaktor wurden auch die Infrarotschwingungsspektren des Grundzustandes (B3LYP/6-311G**) und niedrigsten Triplettzustandes (UB3LYP/6-311G**) in Abbildung 4.24 multipliziert. Die Bedingungen, unter denen sämtliche weiterführenden Berechnungen dieses Kapitels, sowohl zu Absorptions- als auch Schwingungsspektren, durchgeführt wurden, sind in [92] beschrieben. Diese weiteren Spektren wurden ohne jegliche Skalierung dargestellt.

⁷Für ihre Entwicklung wurde 1998 der Nobelpreis für Chemie an Walter Kohn vergeben. Nobelpreisvortrag: http://nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/1998/kohn-lecture.pdf

⁸Leiden Institute of Chemistry, Leiden University, P.O. Box 9502, 2300 RA Leiden, The Netherlands

2.3.2 Lösungsmittel und Messparameter

Im Folgenden findet sich eine Auflistung der Parameter und sonstigen Bedingungen, unter denen die in den nächsten Abschnitten vorgestellten Messungen durchgeführt wurden.

zu Kapitel 3

Absorptionsspektren

Absorptionsspektren - Abbildungen 3.2 und 3.27 - wurden in einem Perkin-Elmer Lambda 19 Zweikanal-Absorptionsspektrographen aufgenommen. Spektren in Lösung wurden in einer 1 mm dicken Quarzglasküvette der Firma Hellma gemessen. Die Konzentrationen wurden so gewählt, dass die jeweils stärkste Absorptionsbande eine optische Dichte von 2-2,5 aufwies. Das Gasphasenspektrum wurde in einer teilweise selbst gebauten Küvette mit großer Weglänge (10,4 cm) aufgenommen [62]. Die Endfenster dieser Küvette bildet doppelwandiges Quarzglas. Der Rumpf besteht aus einem zylindrischen Messingteil, das von einer hohlen Messingspirale umgeben ist. Durch das Spülen der Endfenster und der Messingspirale mit erhitztem Wasser kann die Temperatur der gesamten Küvette erhöht werden, wodurch sich der Dampfdruck und folglich die Konzentration der Probenmoleküle in Gasphase erhöht. Erhitzen der doppelwandigen Endfenster verhindert außerdem Kondensation von Probenmolekülen an eben diesen.

Zeitaufgelöste Absorptionsmessungen im sichtbaren/ultravioletten und infraroten Spektralbereich

Die Messungen aus den Abschnitten 3.1 bis 3.4 mit Anregung bei 258 nm, beziehungsweise 266 nm, wurden unter den in [91] genannten Bedingungen durchgeführt. Für die Messung der transienten Absorption mit langwelligerer Anregung - Abschnitt 3.5 - wurde 388 nm Licht durch Frequenzverdopplung des zur Anregung verwendeten Teils der Laserfundamentalen verwendet. Die Energie dieser Impulse betrug 210 nJ bei einem Fokaldurchmesser am Probenort von etwa 85 μm . Durch Variation der Energie wurde sichergestellt, dass das Differenzsignal bei dem letztlich gewählten Wert linear von der Energie abhing. Dies wurde als ausreichendes Indiz gewertet, dass Zweiphotonenabsorption vernachlässigt werden kann. Der Fokaldurchmesser des abfragenden Weißlichts belief sich auf etwa 40 μm . Die Polarisation zwischen Anregung und Abfrage wurde auf 54,7°, den magischen Winkel, eingestellt. Aufgrund der niedrigen Extinktion von oNBA bei 388 nm wurde eine relativ hohe Konzentration von etwa 48 mM bei einem Probenvolumen von 50 ml verwendet.

Die Messung im infraroten Spektralbereich im selben Abschnitt wurde unter den gleichen Bedingungen wie in [91] durchgeführt. Lediglich die Anregung wurde durch die frequenzverdoppelte Laserfundamentale bei 400 nm ersetzt. Ihre Impulsenergie

belief sich auf 240 nJ. Auch hier wurde sichergestellt, dass Zweiphotonenabsorption keine Rolle spielt. Die Probenkonzentration belief sich in diesem Fall auf 170 mM.

Chemikalien

Die Probe *o*NBA wurde von Merck (Deutschland) gekauft, ebenso die verwendeten Lösungsmittel 2-Butanol (zur Analyse) und Tetrahydrofuran (Uvasol). Alle Chemikalien wurden nicht weiter aufgereinigt, sondern direkt wie vom Hersteller erhalten verwendet.

zu Kapitel 4

Absorptionsspektren

Auch diese Absorptionsspektren wurden mit dem Zweikanal-Absorptionsspektrographen Lambda 19 der Firma Perkin Elmer gemessen. Als Probengefäße wurden 1 mm Küvetten aus Quarzglas der Firma Hellma verwendet.

Zeitaufgelöste Absorptionmessungen im sichtbaren/ultravioletten und infraroten Spektralbereich sowie FSRS

Die in diesem Kapitel gezeigten Daten der transienten Absorption, sowie FSRS wurden unter den in [92] genannten Bedingungen gemessen. Die Energie des Raman-Anrege-Impulses musste deutlich geringer als in früheren Untersuchungen an *o*NBA gewählt werden [56]. Im Gegensatz zu diesem Molekül befindet sich bei *o*NT die Absorptionsbande eines Intermediats in Resonanz mit dem Raman-Anrege-Impuls. Die Energie wurde deshalb so gewählt, dass kein nennenswertes Ausbleichen von Raman-Banden aufgrund elektronischer Anregung dieses Intermediats durch den Raman-Anrege-Impuls festgestellt werden konnte. Die zeitaufgelösten Infrarotmessungen wurden mit dem in [91] beschriebenen Aufbau durchgeführt.

Chemikalien

Sämtliche verwendeten Chemikalien stammten von kommerziellen Anbietern. So wurden *o*NT (99+ %), *m*NT (99%), *p*NT (99%) und *o*ENB (96%) von Sigma-Aldrich gekauft. Das Lösungsmittel THF (Uvasol - Merck, Deutschland) wurde ebenso wie die Probensubstanzen verwendet wie vom Anbieter erhalten.

zu Kapitel 5

Absorptionsspektren

Auch das Absorptionsspektrum von *o*NBAc - Abbildung 5.3 - wurde in einer 1 mm dicken Küvette im Zweikanal-Absorptionsspektrographen Lambda 19 von Perkin-Elmer gemessen.

Zeitaufgelöste Absorptionsmessungen im sichtbaren/ultravioletten Spektralbereich sowie FSRS

Die Parameter in der transienten Absorption und FSRS von *o*NBAC in Acetonitril waren wie in [113] beschrieben. Die Messung der transienten Absorption in THF wurde anstatt in einem drahtgeführten Jet in einer Durchflussküvette mit einer Dicke von 500 μm durchgeführt.

Chemikalien

Das *o*NBAC wurde von der Gruppe um PD Dr. Klaus Schaper der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf⁹ nach [114] synthetisiert. Details zur verwendeten Vorschrift sind in [113] zu finden. Das Lösungsmittel Acetonitril wurde von Sigma-Aldrich (spectrophotometric grade) gekauft, THF von Merck (Uvasol).

⁹Institut für Organische Chemie und Makromolekulare Chemie, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, Universitätstr. 1, D-40225 Düsseldorf

3 Heiße Grundzustandschemie: Wie Schwingungsanregung die Reaktionskinetik beeinflusst

Von den drei möglichen Nitrobenzaldehyd-Isomeren (NBA) *ortho*, *meta* und *para* ist nur erstere Spezies photoreaktiv [115–117]. Die Photoreaktion von *o*NBA wurde bereits vor über einem Jahrhundert, 1901, von Ciamician und Silber entdeckt [115].

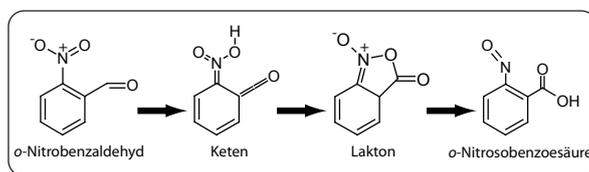


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung der Photoreaktion von *o*NBA.

Unter Bestrahlung mit ultraviolettem Licht wiesen sie die Bildung von *ortho*-Nitrosobenzoessäure nach. Das Schema in Abbildung 3.1 zeigt den vorgeschlagenen Mechanismus dieser Reaktion. Als erster Schritt wird ein Wasserstofftransfer von der Aldehyd- zur Nitrogruppe angenommen [56–58, 63, 91]. Das dabei gebildete Keten zerfällt über weitere Zwischenprodukte, höchstwahrscheinlich ein Lakton, zum Produkt. Erste zeitaufgelöste Experimente zum Reaktionsmechanismus zeigten im Pikosekunden- und Nanosekundenbereich stark lösungsmittelabhängige Transienten dieser Reaktion [118]. Aus späteren Experimenten schlossen Yip et al. [119], dass es sich bei der verantwortlichen Spezies um das Keten handelt. 1992 konnte dieses Keten dann in einer Argon-Matrix „gefangen“ und nachgewiesen werden [120]. Auch dank dieser Arbeit wird heute der Wasserstofftransfer und die damit verbundene Bildung des Ketens als primärer Schritt der Photoreaktion von *o*NBA angenommen [9]. Über die Bildung des Ketens war lange Zeit nur bekannt, dass ein Teil innerhalb der Zeitaufösungen der verwendeten Experimente von einigen Pikosekunden gebildet wird. Neuere Experimente der Schwingungs-, Absorptions- und Fluoreszenzspektroskopie mit Femtosekundenauflösung, hauptsächlich von Laimgruber et al., zielten darauf ab, die Bildung des Ketens direkt zu verfolgen [55–58, 91]. Aufgrund der geringen Absorption von *o*NBA in Lösung bei Wellenlängen größer als 320 nm [57, 61] (siehe Abb. 3.2) wurde in diesen Experimenten mit ultraviolettem Licht zwischen 258 und 270 nm angeregt. Kürzlich in Zusammenarbeit mit der Gruppe um Leticia González entstandene Arbeiten vergleichen experimentelle Spektren der Nitrobenzaldehydisomere mit anderen Nitrobenzolderivaten sowie quantenchemisch berechneten Spektren [61, 62].

Dabei zeigt sich, dass Bestrahlung mit 258 bis 270 nm zur Anregung eines höher angeregten Singulettzustandes S_n mit $\pi\pi^*$ -Charakter führt. Darunter liegen weitere

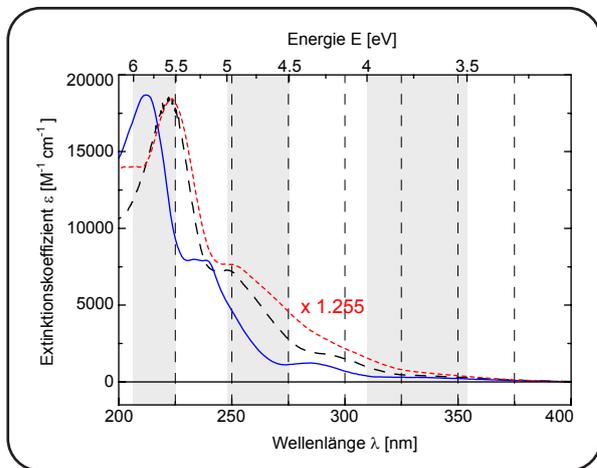


Abbildung 3.2: Absorptionsspektren von *o*NBA in Gasphase (blau), Cyclohexan (schwarz, gestrichelt) und Acetonitril (rot, gepunktet). Das Gasphasenspektrum wurde beliebig skaliert, das in Acetonitril mit dem angegebenen Faktor. Neben der linearen Wellenlängenachse ist oben zusätzlich eine reziproke Energieachse gegeben. Ähnlich zu Abbildung 1 in [62]

energetisch niedrigere $\pi\pi^*$ -Übergänge sowie sehr schwache $n\pi^*$ -Übergänge die sich bis etwa 400 nm erstrecken. Sowohl die experimentellen Spektren als auch die berechneten Zustände ähneln denen anderer Nitrobenzole im betrachteten Bereich stark [61, 62, 121, 122]. Bemerkenswert ist auch der Vergleich des Gasphasenabsorptionsspektrums von *o*NBA mit dem in Lösung ([61, 62], Abbildung 3.2). Zwischen dem Spektrum in Gasphase und dem in beispielsweise Acetonitril tritt lediglich eine Verschiebung von etwa 0,25 eV zu niedrigeren Energien auf. Abgesehen davon sind beide Spektren sehr ähnlich. Die Breite der einzelnen sich überlappenden Absorptionsbanden wird also nicht durch die Wechselwirkung mit dem Lösungsmittel, sondern durch molekulinterne Prozesse verursacht. Die breiten verwaschenen Banden lassen auf eine kurze Lebensdauer der angeregten Zustände von *o*NBA schließen [62]. In der Tat zeigte eine von Heinz et al. [57] durchgeführte Arbeit aus hochzeitaufgelöster Fluoreszenz- und Absorptionsspektroskopie einen schnellen biphasischen Zerfall des angeregten Zustandes mit $\tau_1 < 100$ fs und $\tau_2 \approx 1$ ps (Abb. 3.3). Mit der ersten Zerfallskomponente geht ein starker Abfall der transienten Absorption sowie der Fluoreszenzintensität einher. In Kombination mit den Ergebnissen aus den quantenchemischen Rechnungen führte dieser Sachverhalt zu folgendem Schluss: Die erste Zerfallskomponente ist einer schnellen inneren Konversion des angeregten $\pi\pi^*$ -Zustandes in den untersten, dunklen, $n\pi^*$ -Zustand zuzuschreiben. Der zweite Abfall der Fluoreszenzintensität (τ_2) zeigt dann den Zerfall dieses S_1 -Zustandes. Welche Prozesse zur Entvölkerung des S_1 -Zustandes beitragen, konnte teilweise mittels schwingungsspektroskopischen Arbeiten von Laimgruber et al. entschlüsselt werden [55, 56, 58]. Eine Ergänzung stellt die in diesem Kapitel präsentierte Arbeit dar. Erneut soll hier Schwingungsspektroskopie bei der Identifizierung von Intermediaten helfen. Abbildung 3.4 zeigt die berechneten Infrarot- und Raman-Schwingungsspektren des Ketens. Beide weisen jeweils eine dominante Schwingungsbande auf, deren Normalmode anhand der jeweils nebenstehenden Struktur gezeigt ist. Die dominante Raman-Bande wird im Folgenden als *cis*-Butadien-Schwingung bezeichnet. Quantenchemische Rechnungen,

die die Resonanz mit der transienten Absorptionsbande um 450 nm [56, 57] in Betracht ziehen, zeigen eine größere Dominanz dieser Bande im Raman-Spektrum [56].

Zunächst konnte in einem Femtosekunden-Infrarotexperiment in Ethanol die Bildung der typischen Ketens treckschwingung bei 2100 cm^{-1} gezeigt werden. Die Kontourdarstellung dieser Messung aus [58] ist in Abbildung 3.5 gezeigt. Neben starkem Kühlverhalten, das sich durch eine Verschiebung und Verschmälerung der Bande äußert, zeigte sich, dass bereits nach etwa 400 fs die Ketenschwingung vorhanden ist. Dies stimmt mit der Zerfallszeit des S_1 -Zustandes überein. Zumindest in Ethanol wird also bereits aus dem Singulettzustand Ketten gebildet. Zeitaufgelöste Raman-Messungen in Acetonitril mittels FSRS [56] verfolgten die Evolution der stärksten Raman-Resonanz, die *cis*-Butadien-Schwingung bei etwa 1515 cm^{-1} (Abbildung 3.6). Sie zeigten einen Anstieg der *cis*-Butadien-Schwingung mit einigen Pikosekunden, dann eine weitere Erhöhung dieser Bande mit einigen hundert Pikosekunden und schließlich den Abfall dieser

Schwingung auf der Nanosekunden-Zeitskala. Der erste Anstieg ist langsamer als der Zerfall des Singulettzustandes. Dies wurde aber auf das Kühlverhalten des schwingungsangeregten Ketens zurückgeführt. Auf der Zeitskala von einigen Pikosekunden ist, ähnlich zur Infrarotmessung, eine Verschmälerung und Verschiebung der Bande zu größeren Wellenzahlen zu beobachten. Dadurch scheint der Anstieg in der Transiente verzögert. Was den zweiten Anstieg angeht, so findet sich auch in der transienten Absorption ein zusätzlicher Anstieg der Ketensabsorption um 450 nm mit einer Zeit von etwa 200 ps [56, 57]. Ketens wird also sowohl über den Singulettzustand als auch über einen zweiten Kanal, vermutlich mit Einfluss eines Triplettzustandes gebildet. Unklar ist noch, über welches Zwischenprodukt genau diese zweite Ketensbildung abläuft. Die typische Triplettabsorptionscharakteristik der Nitrobenzole ist bei *o*NBA nicht zu erkennen. Zwar zeigen die beiden nicht reaktiven Isomere *m*- und *p*NBA diese doppelbandige Struktur mit Maxima um 400 und 650 nm, bei *o*NBA ist jedoch direkt nach Zerfall des Singulettzustandes nur die Ketensabsorption zu erkennen [57]. Das Zwischenprodukt, das den Vorläufer des über den zweiten Kanal

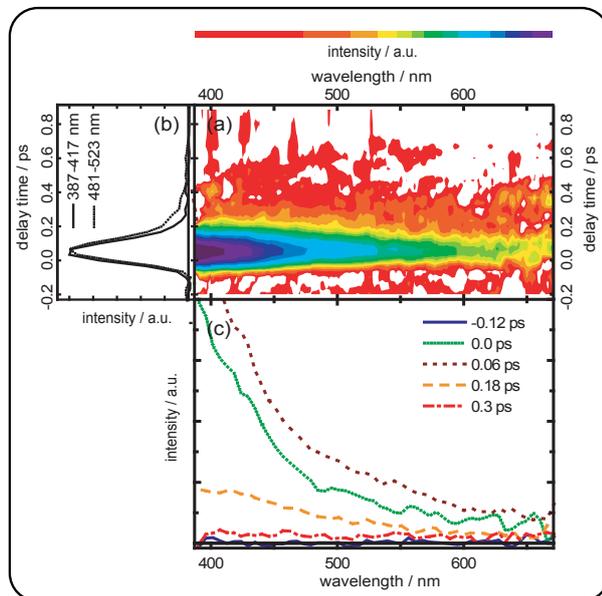


Abbildung 3.3: Darstellung des zeitaufgelösten Fluoreszenzverhaltens von *o*NBA in Acetonitril. (a) zeigt eine Kontourdarstellung der transienten Fluoreszenz, (b) gemittelte Transienten der beiden angegebenen Bereiche und (c) transiente Fluoreszenzspektren zu den angegebenen Zeiten. Entnommen aus [57], mit Genehmigung von Elsevier.

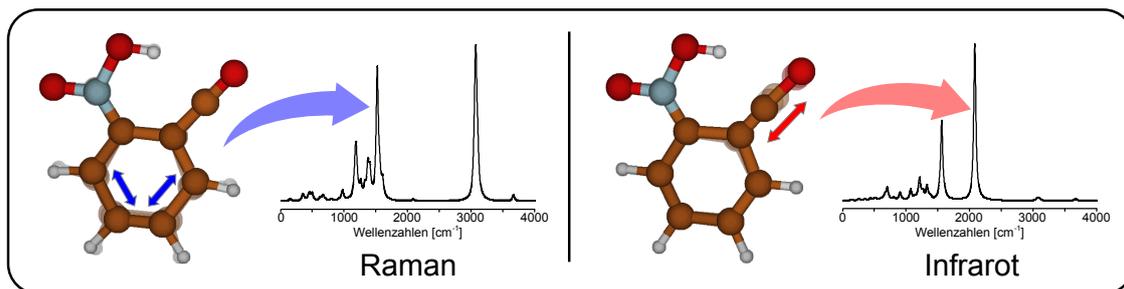


Abbildung 3.4: Berechnete Schwingungsspektren des Ketens jeweils zusammen mit der entsprechend charakteristischsten Schwingung, erläutert an einer Strukturzeichnung.

gebildeten Ketens darstellt, zeigt offensichtlich keine starke Absorption im sichtbaren Spektralbereich.

Unter anderem ist die Identifizierung dieses Intermediats und damit die vollständige Entschlüsselung des Keten-Bildungsweges Gegenstand dieses Kapitels. Zeitaufgelöste Infrarotspektroskopie soll uns dabei ermöglichen, die Struktur des Ketenvorläufers aufzudecken.

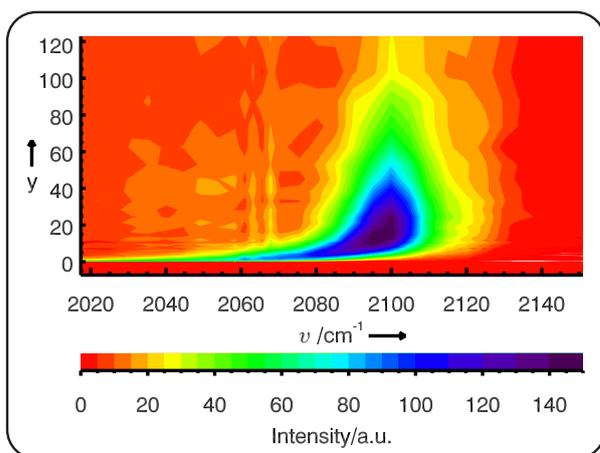


Abbildung 3.5: 2D-Darstellung der zeitaufgelösten Infrarotmessung von *o*NBA in Ethanol. Zu sehen ist die typische Ketenbande bei 2100 cm^{-1} . Mit Genehmigung von [58], Copyright Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA

deponierten Energie auch nach Bildung des Ketens in Form von Schwingungsanregung im Molekül steckt. Eine solche Schwingungsanregung wird zum Beispiel für die Bildung von Photohydraten von Pyrimidinbasen verantwortlich gemacht [123–125]. Diese Photoschäden könnten nicht aus dem elektronisch angeregten Zustand, sondern aus einem schwingungsangeregten Grundzustand heraus gebildet werden. Schnelle innere Konversion führt also nicht zwangsläufig zu einer Stabilität des Moleküls.

Als Hauptaspekt kommt noch eine weitere interessante und für die Chemie allgemein wichtige Fragestellung hinzu, der mit Hilfe der Photoreaktion von *o*NBA nachgegangen werden soll. Die sehr schnelle Ketenbildung aus dem Singulettzustand innerhalb von 400 fs bewirkt, dass das Keten kurz nach seiner Bildung hochgradig schwingungsangeregt vorliegt. Typische Kühlzeiten für Moleküle dieser Größe liegen in den verwendeten Lösungsmitteln im Bereich von einigen Pikosekunden [93, 104], wie sie auch für NBA beobachtet werden. Das ist deutlich langsamer als die Bildungszeit des Ketens, wodurch ein Großteil der durch die Anregung und den ersten Reaktionsschritt im Molekül de-

Für *o*NBA liefert eine kurze Abschätzung für die Überschussenergie, die das Keten im Grundzustand besitzt einen Wert von 30000 cm^{-1} . In diese geht zum Einen die Anregung mit 258 nm ein, was einer Energie von etwa 38750 cm^{-1} entspricht.

Die Grundzustandsenergie des Ketens liegt laut quantenchemischen Rechnungen etwa 8700 cm^{-1} höher als die von *o*NBA [91]. Dies führt zu der genannten Energiedifferenz. Diese Energie liegt im Keten in Form von Schwingungsanregung vor. Mit einer Zerfallszeit von 2 ns dürfte die Potentialbarriere zwischen Keten und Laktone im Bereich von einigen hundert bis wenige tausend cm^{-1} liegen¹. Interessant ist nun, ob und falls ja in welcher Weise, diese Schwingungsanregung, die zu Beginn deutlich höher als die Potentialbarriere ist, die Photochemie von *o*NBA beeinflusst. Entscheidend ist hierfür die Wärmekapazität, aber auch die Verteilung dieser Energie auf verschiedene Moden. Im Zuge der schnellen Ketenbildung muss diese nicht der Verteilung des thermalisierten Ketens entsprechen. Diese Fragestellung besitzt nicht nur Relevanz für die Photochemie und schnell gebildete Grundzustandsintermediate. Auch in der thermischen Chemie können durch schnelle Reaktionsschritte heisse Grundzustandsmoleküle gebildet werden. Was das für die weitere Reaktion bedeuten kann, soll im Folgenden analysiert werden.

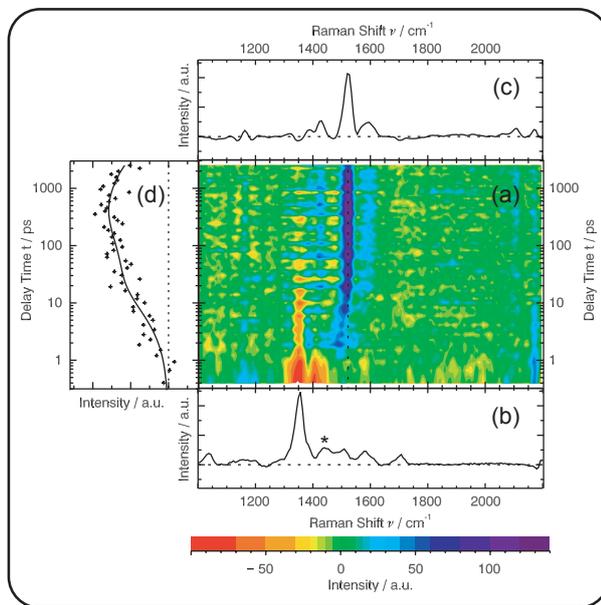


Abbildung 3.6: Darstellung der zeitaufgelösten FSRS Messung an *o*NBA in Acetonitril. (a) Kontourdarstellung der Differenzdaten, die Farbkodierung ist unterhalb angegeben (b) stationäres Raman-Spektrum mit abgezogenem Lösungsmittelspektrum, die Sterne markieren Artefakte dieser Subtraktion (c) Spektrum des Ketens, hierfür wurden alle Differenzspektren ab einer Verzögerungszeit von 20 ps addiert (d) zeigt eine Transiente im Maximum der entstehenden *cis*-Butadien-Schwingung. Entnommen aus [56], mit Genehmigung von “the PCCP Owner Societies“.

¹Frequenzfaktoren chemischer Reaktionen liegen typischerweise im Bereich zwischen 10^{13} s^{-1} und 10^{15} s^{-1} . Setzt man zudem eine Zerfallszeit des Ketens von 2000 ps bei Raumtemperatur in die Arrhenius-Gleichung $k(T) = k_0 \cdot \exp(-\frac{E_a}{k_b T})$ ein, liefert diese Barrierenhöhen zwischen 2000 cm^{-1} und 3000 cm^{-1} .

3.1 Hoch zeitaufgelöste Spektroskopie an *o*NBA im sichtbaren und ultravioletten Spektralbereich

Messungen der transienten Absorption von *o*NBA wurden in den beiden Lösungsmitteln Tetrahydrofuran (THF) und 2-Butanol (BuOH) durchgeführt. Nach früheren Ergebnissen [58, 119] ist als Hauptunterschied die verschiedenen Zerfallszeiten des Ketens zu erwarten. In beiden Lösungsmitteln werden zur quantitativen Analyse zunächst multiexponentielle Anpassungen vorgenommen. Die im Methodenkapitel (2.2.2) vorgestellte Bandenanpassung wird etwas später in einem eigenen Abschnitt durchgeführt und diskutiert werden. Die Messungen wurden am FSRS-Aufbau unter den in Abschnitt 2.1.1 genannten Bedingungen durchgeführt.

3.1.1 Transiente Absorption in Tetrahydrofuran

Messergebnisse

Die Differenzabsorption aus der transienten Absorption von *o*NBA in THF ist in Abbildung 3.7 gezeigt. Im gesamten spektral und zeitlich abgedeckten Bereich treten ausschließlich positive Signale auf.

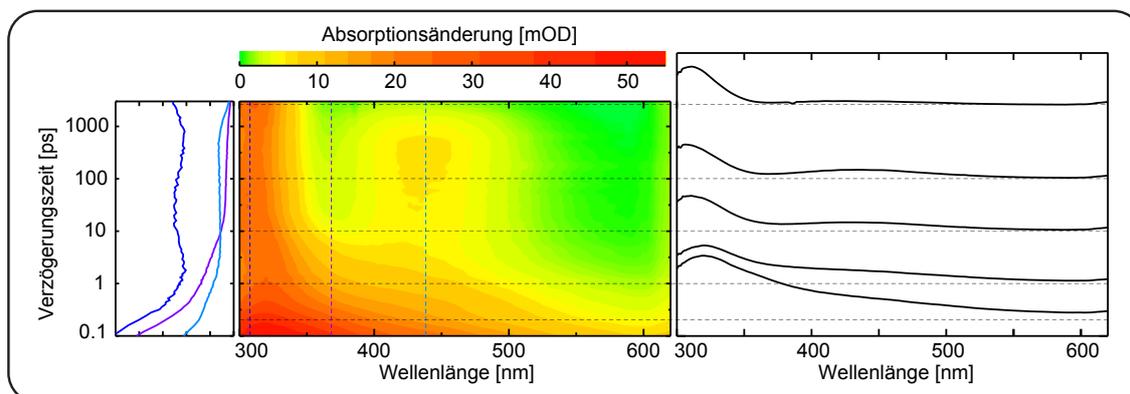


Abbildung 3.7: Darstellung der transienten Differenzabsorption von *o*NBA in THF. In der Mitte befindet sich eine zweidimensionale Kontourdarstellung. Die entsprechende Farbkodierung ist oberhalb angegeben. Die logarithmische Zeitachse von 0,1 ps bis 3 ns auf der Ordinate teilt sie sich mit den Graphen ausgewählter Transienten (links). Die Positionen dieser Transienten sind in der Kontourdarstellung durch vertikale gestrichelte Linien der gleichen Farben gekennzeichnet. Rechts sind transiente Spektren dargestellt, hier ist die jeweilige Verzögerungszeit auch durch die in die Kontourdarstellung hinein verlängerten Grundlinien angezeigt. Die gezeigten Daten entsprechen jenen aus [91], die Darstellung wurde modifiziert.

Die Absorption des Grundzustandes, die Ausläufer bis 400 nm zeigt, ist im detektierten Bereich zu schwach, um mit der Absorption des angeregten Zustandes zu

3.1 Hoch zeitaufgelöste Spektroskopie an *o*NBA im sichtbaren und ultravioletten Spektralbereich

konkurrieren [57]. Ebenso ist die Fluoreszenz, in der transienten Absorption also stimulierte Emission, zu schwach um sichtbar zu sein [57]. Zu Beginn erstreckt sich ein stark positives Differenzsignal über den gesamten Spektralbereich. Von 620 nm steigt es bis zu einem Maximum bei 320 nm stark an. Dieses breite Signal zerfällt innerhalb der ersten Pikosekunde. Übrig bleiben zwei Banden, um 310 nm und 440 nm. Bis etwa 10 ps verändern sich diese Banden noch leicht. Bei der Bande um 310 nm ist hauptsächlich eine Verschmälerung zu beobachten. Die Bande bei 450 nm wird mit zunehmender Verzögerungszeit ebenfalls schmaler und verschiebt sich zu größeren Wellenlängen. Auf der Zeitskala von hundert Pikosekunden steigt die Absorption bei 450 nm noch einmal leicht an. Aus früheren Ergebnissen konnte diese Bande bereits als typische Ketenabsorption identifiziert werden [56]. Auf der gleichen Zeitskala dieses Anstiegs fällt die Absorption bei 310 nm leicht ab. Dieses Verhalten ist an der dunkelblauen Transienten besser zu erkennen als in der Kontourdarstellung. Im Bereich von Nanosekunden zerfällt schließlich die Ketenabsorption parallel zu einem Wiederanstieg der Absorption bei 310 nm. Sie ist damit unter anderem der Nachfolgepezies des Ketens, dem vermuteten Laktone, zuzuordnen. Allerdings lässt sie vor Zerfall des Ketens keinen Rückschluss auf die Konzentration des Laktone zu, da auch das Keten und üblicherweise der Triplettzustand von Nitrobenzolen in diesem Bereich absorbieren. Das Verhalten von *o*NBA in THF gleicht dem bereits intensiv untersuchten Verhalten in Acetonitril stark [56, 57]. Zum Vergleich zeigt Abbildung 3.8 die aus [56] entnommene transiente Absorption von *o*NBA in diesem Lösungsmittel. Man beachte die abweichende Farbkodierung der Kontourdarstellung. Wesentlicher Unterschied ist die längere Lebensdauer der Ketenbande, die in Acetonitril erst außerhalb des abgedeckten Bereichs mit 20 ns zerfällt. Anhand der großen Ähnlichkeit

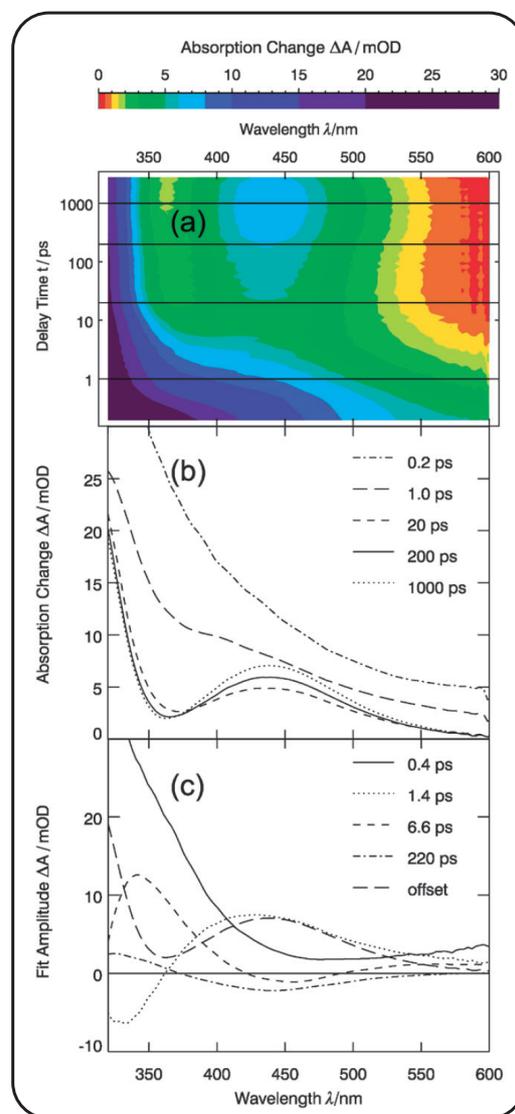


Abbildung 3.8: Darstellung der Differenzabsorption von *o*NBA in Acetonitril, bestehend aus Kontourdarstellung (a), transienten Spektren (b) und Amplitudenspektren (c). Entnommen aus [56], mit Genehmigung von “the PCCP Owner Societies“.

können in der folgenden Analyse die in Acetonitril gewonnenen Erkenntnisse direkt auf die Messung in THF übertragen werden. Hauptsächliches Augenmerk wird bei den transienten Absorptionsdaten auf das zeitliche Verhalten gelegt werden.

Multiexponentielle Anpassung

Analog zur Analyse der transienten Absorption in Acetonitril [56, 57] werden für die multiexponentielle Anpassung in THF fünf Zerfallskonstanten und ein Offset benötigt (Abb. 3.9). In eben diesen Vorarbeiten sowie den schwingungsspektroskopischen Arbeiten zu *o*NBA [56, 58, 63] wurde bereits eine schlüssige Zuordnung der Zeitkonstanten zu molekularen Prozessen getroffen. Die Ähnlichkeit der Ergebnisse für *o*NBA in THF erlaubt daher eine direkte Zuordnung und Diskussion der Amplitudenspektren. Das Amplitudenspektrum zu $\tau_1=0,1$ ps zeigt positives Signal über den gesamten Spektralbereich. Zu kürzeren Wellenlängen hin steigt es bis zu einem Maximum bei 310 nm stetig an. Dieser Zerfall ist der inneren Konversion aus dem angeregten $\pi\pi^*$ -Zustand in den S_1 -Zustand, der $n\pi^*$ -Charakter aufweist, zuzuordnen (ein eventuell vorhandener Lösungsmittelbeitrag wird in Abschnitt 5.3 diskutiert). Die Zeitkonstante selbst liegt unterhalb der Apparatefunktion, was ihren Zahlwert relativ unsicher macht.

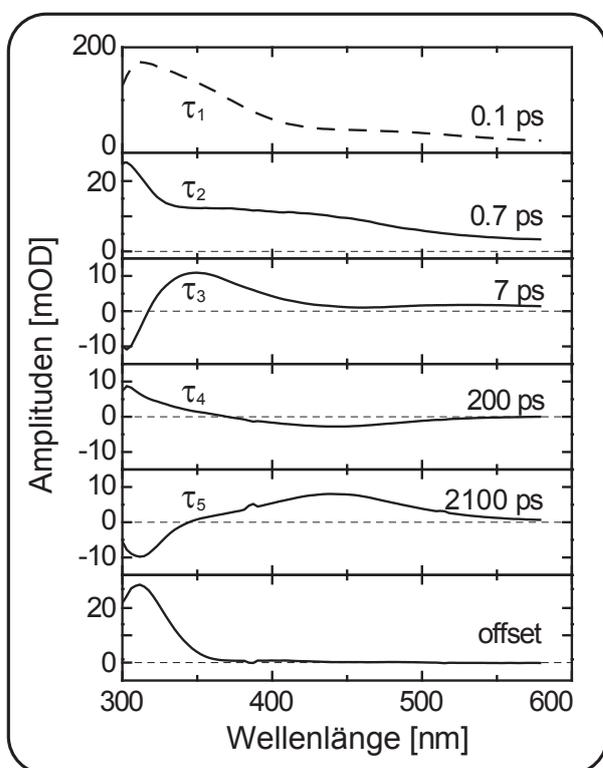


Abbildung 3.9: Amplitudenspektren zur multiexponentiellen Anpassung von *o*NBA in THF mit fünf Zerfallskonstanten und einem Offset. Ähnlich zu Abbildung 5 in [91].

Das Spektrum zu $\tau_2=0,7$ ps zeigt ebenfalls positives Signal, das sich über den gesamten Bereich erstreckt und zu kürzeren Wellenlängen hin ansteigt. Die Amplitude ist etwa einen Faktor zehn schwächer als die der ersten Zerfallskonstanten. Die beiden Zerfallszeiten τ_1 und τ_2 decken sich mit den beiden, die in der Fluoreszenz beobachtet wurden [57]. Daraus ergibt sich, dass dieser zweite Zerfall den Zerfall des S_1 -Zustandes zeigt. Das dritte Amplitudenspektrum zeigt um 350 nm die für Schwingungskühlen charakteristische sigmoidale Struktur [93, 96]. Auch die Zeitkonstante von 7 ps ist typisch für Schwingungskühlen von Molekülen dieser Größe. Dieses Schwingungskühlen setzt sich aus dem Kühlen des gebildeten Ketens sowie des Grundzustandes zusammen. Das Spektrum zu $\tau_4=200$ ps zeigt positives Signal am kurzwelligen Rand des Spek-

trums. Das Spektrum zu $\tau_5=2100$ ps zeigt positives Signal am kurzwelligen Rand des Spek-

tralbereichs und eine negative Bande im Bereich der *o*NBA-Absorption bei 450 nm. Da die Differenzdaten insbesondere in diesem Bereich nur positives Signal zeigen, bedeutet dieses negative Signal einen Anstieg der Differenzabsorption (Abschnitt 2.2.1). Wie die Raman-Messungen [56] zeigt also auch die transiente Absorption eine Kettenbildung mit 200 ps. Das Amplitudenspektrum zu $\tau_5=2100$ ps zeigt schließlich den Zerfall des Ketens. Damit einher geht ein Anstieg einer einzigen Absorptionsbande bei 310 nm, der mutmaßlichen Laktonabsorption. Diese bildet auch die einzige Absorption im Offset-Spektrum.

3.1.2 Transiente Absorption in 2-Butanol

Messergebnisse

Die Differenzdaten der transienten Absorption von *o*NBA in 2-Butanol (Abb. 3.10) sehen denen von THF ähnlich, markanter Unterschied ist die im protischen Lösungsmittel wie zu erwarten [58, 119] stark verkürzte Lebensdauer des Ketens. Auch hier ist über den gesamten spektralen Bereich nur positives Signal vorhanden.

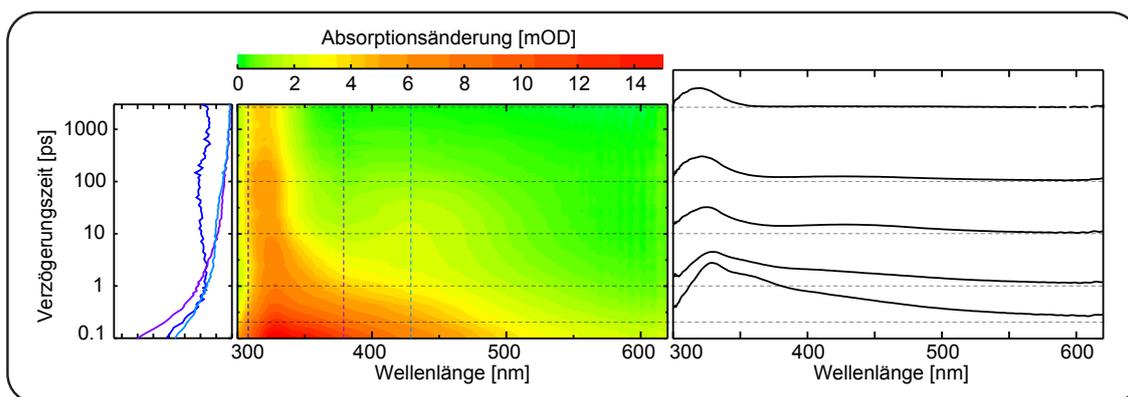


Abbildung 3.10: Zeitaufgelöste Differenzabsorption von *o*NBA in 2-Butanol. Die Darstellungsweise ist die gleiche wie in Abbildung 3.8, bestehend aus - Links: Transienten bei charakteristischen Wellenlängen; Mitte: Kontourdarstellung, die Farbskala ist oberhalb gezeigt; Rechts: Transiente Spektren. Die gezeigten Daten entsprechen jenen aus [91], die Darstellung wurde modifiziert.

Zu Beginn des zeitlichen Bereichs zeigt sich ein bis 330 nm stark ansteigendes positives Signal, das anschließend bis 300 nm rapide abnimmt. Innerhalb einer Pikosekunde zerfällt dieses Signal und hinterlässt erneut zwei Banden, bei 330 nm und 440 nm. Auch hier erfahren sie eine Verschmälerung und Verschiebung innerhalb der ersten 10 ps. Bei der Kettenbande geht diese Verschiebung direkt in den Zerfall über, der bereits nach 100 ps zu einem erheblichen Teil abgeschlossen ist. Die Bande bei 330 nm ist etwas besser definiert als in THF und zu größeren Wellenlängen verschoben. Sie zeigt einen leichten Anstieg mit unter 100 ps und dann einen etwas stärkeren Abfall mit einigen hundert Pikosekunden.

Aufgrund des schnellen Zerfalls des Ketens lässt sich die in THF beobachtete verspätete Kettenbildung mit einigen hundert Pikosekunden nicht beobachten. Es wird sich allerdings im weiteren Verlauf zeigen, dass auch hier dieser Effekt auftritt.

Multiexponentielle Anpassung

Da in 2-Butanol die gleichen elementaren Prozesse stattfinden wie in THF, nur mit anderen Zerfallskonstanten, wurde auch hier die multiexponentielle Anpassung mit 5 Zeitkonstanten und einem Offset durchgeführt (Abbildung 3.11). Bei Durchführung der Anpassung zeigte sich außerdem, dass die Anpassung mit dieser Anzahl erheblich besser funktioniert als mit 4 Zerfallskonstanten.

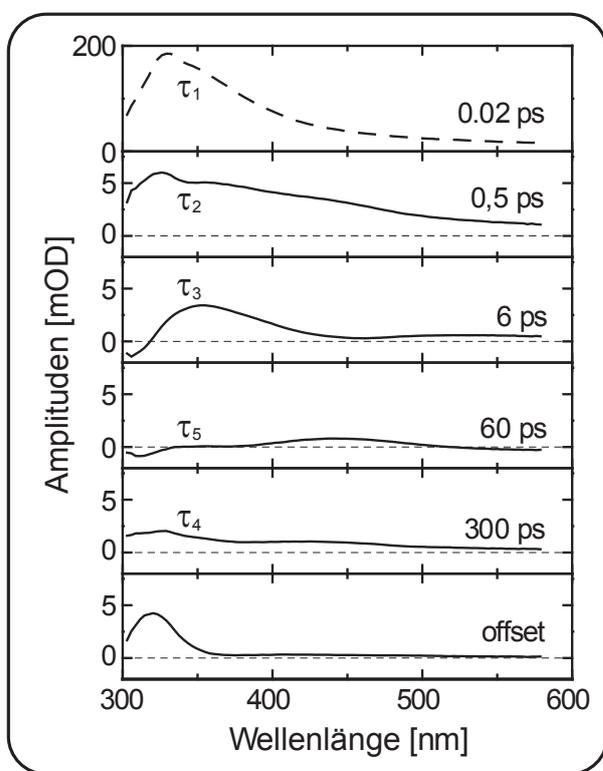


Abbildung 3.11: Amplitudenspektren zur multiexponentiellen Anpassung der transienten Absorption von *o*NBA in 2-Butanol. Ähnlich zu Abbildung 5 in [91].

nicht entsprechend der Reihenfolge. Die Zeitkonstante von $\tau_5=60$ ps zu diesem Zerfall ist erheblich kürzer als im anderen Lösungsmittel THF, wo sie 2100 ps beträgt. Es war allerdings bereits bekannt, dass sich die Lebensdauer des Ketens in protischen Lösungsmitteln drastisch verkürzt [58, 119]. Es stellt sich dann die Frage, was die Zerfallskonstante τ_4 zeigt. In THF zeigt diese negatives Signal im Bereich der Kettenabsorption und im kurzwelligen Bereich eine ansteigende Flanke. Dieser durch

Die ersten drei Amplitudenspektren sowie die entsprechenden Zerfallskonstanten τ_1 – τ_3 ähneln denen von *o*NBA in THF. Sie werden somit auch den Prozessen, Zerfall des S_n -Zustandes, Zerfall des S_1 -Zustandes und Schwingungskühlen zugeordnet. Auch das Offsetspektrum zeigt wie in THF nur eine einzige Bande, vermutlich des Laktons. Im Gegensatz dazu unterscheiden sich die Amplitudenspektren zu τ_5 und τ_4 , wie auch die Zeitkonstanten selbst, von denen in THF. Fokussiert man sich auf die reine Form des Spektrums, nicht auf die Zerfallszeit, fällt auf, dass das vorletzte Spektrum in 2-Butanol dem der letzten Zeitkonstante in THF sehr stark ähnelt. Wie in THF weist es auch in 2-Butanol einen Zerfall der Kettenbande bei 450 nm auf. Hinzu kommt das negative Signal im Bereich der Laktonabsorption bei 320 nm, was dessen Bildung aus dem Keten anzeigt. Aus diesem Grund wurde dieses Amplitudenspektrum mit τ_5 benannt und

das negative Signal parametrisierte Anstieg des Ketens war auch in einer Transiente der Rohdaten direkt zu sehen, durch den Zerfall welcher Spezies er verursacht wird, werden wir erst später klären. In 2-Butanol liegt die Zeitkonstante zwar in der gleichen Größenordnung, die spektrale Signatur unterscheidet sich allerdings deutlich. Im kurzwelligen Bereich ist sie ebenfalls positiv. Im Bereich der Ketenabsorption zeigt sich nun kein negatives Signal sondern eine Ketenbande, aber positiv. Der Grund hierfür ist eine Vorzeichenumkehr. Wir nehmen an, dass die elementaren Prozesse in beiden Lösungsmitteln die gleichen sind. Für die zeitabhängige Population einer Spezies $p(t)$ mit einer Bildungsrate k_f und einer Zerfallsrate k_d gilt (siehe Mutter-Tochter-Zerfall in Abschnitt 2.2.1):

$$p(t) = \frac{k_f}{k_d - k_f} \cdot (e^{-k_f t} - e^{-k_d t}) \quad (3.1)$$

Wird wie in THF das Keten schneller gebildet als es zerfällt, ist also k_f größer als k_d , wird das „gewohnte“ Verhalten, ein Anstieg mit k_f und ein Zerfall mit k_d beobachtet. Für den Fall, dass die Rate für den Zerfall aber größer als die für die Bildung ist, ergibt sich durch den Nenner im Vorfaktor eine Vorzeicheninversion, was gleichbedeutend mit einem „Vertauschen“ der beiden Exponentialfunktionen in Gleichung 3.1 ist. Man erwartet in diesem Fall also einen Anstieg mit der Zerfallzeit und einen Zerfall mit der Bildungszeit. Damit erklärt sich die identische spektrale Signatur der Amplitudenspektren zu τ_5 . Allerdings müsste demnach das Spektrum zu τ_4 eine Bildung im Bereich der Ketenbande zeigen, tatsächlich zeigt sich aber auch hier eine positive Bande, sprich ein Zerfall. Der Grund ist, dass die Zerfallszeit von 60 ps nicht nur den Zerfall von aus dem Triplettzustand gebildeten Keten zeigt. Diese Zerfallskonstante gilt natürlich auch für Keten, das bereits aus dem Singulettzustand gebildet wurde. Für dieses ergibt sich keine Vorzeicheninversion. Das Amplitudenspektrum zu τ_4 bildet also die Summe aus dem Ketenzerfall, das über den Singulettzustand gebildet wurde und der Ketenbildung aus dem Triplettzustand. Das positive Signal im Bereich der Ketenabsorption bedeutet dann, dass mehr Ketten aus dem Singulett- als aus dem Triplettzustand gebildet wird. Führt man diese Betrachtung fort, so bedeutet das positive Signal im Bereich zwischen 300 nm und 350 nm, dass das positive Signal des zerfallenden Triplettzustands, der zum Keten führt, größer ist als die Amplitude des Laktons in diesem Bereich, das aus Keten aus dem Singulettzustand gebildet wurde.

3.2 Hoch zeitaufgelöste Schwingungsspektroskopie an oNBA

Die schwingungsspektroskopischen Messungen im infraroten Spektralbereich wurden unter den in Abschnitt 2.3.2 kurz vorgestellten Bedingungen von Wolfgang Schreier, ebenfalls vom Lehrstuhl für BioMolekulare Optik, durchgeführt. Die Eignung der Infrarotspektroskopie zum Nachweis von Ketenstrukturen, insbesondere auch in der

Photoreaktion von *o*NBA, zeigte sich bereits in früheren Arbeiten [58, 120, 126, 127]. Charakteristische Bande ist die antisymmetrische Streckschwingung der Ketenfunktion =C=O um 2100 cm^{-1} [128, 129]. Im Gegensatz zu den bereits früher vorgestellten Messungen um 2100 cm^{-1} , die zur Identifizierung des Ketens beitrugen [58], decken die nun vorgestellten Messungen einen erheblich größeren spektralen Bereich ab. Insbesondere erstrecken sie sich über einen Großteil des Bereichs der „charakteristischen Schwingungen“. Daraus erhoffen wir uns noch detailliertere Informationen zur Ketenbildung, sowie zu dessen Vorläuferspezies bei Reaktion über den langsamen Kanal.

3.2.1 Transiente Infrarotspektroskopie in Tetrahydrofuran

Die in THF durchgeführte zeitaufgelöste Infrarotmessung erstreckt sich über einen spektralen Bereich von fast 1500 bis 2200 cm^{-1} . Damit überdeckt sie einen Bereich, in dem sowohl die für das Keten sehr charakteristische Ketenschwingung, als auch Carbonyl- und Nitro-Schwingungen liegen. Wie wir im weiteren Verlauf sehen werden, beinhaltet dieser Bereich ebenfalls eine spezifische Bande, die uns verraten wird welcher Natur das Zwischenprodukt zwischen Triplettzustand und Keten ist.

Messergebnisse

Beginnend bei großen Wellenzahlen zeigt die Darstellung der transienten Infrarotdifferenzdaten zunächst eine starke positive Bande. Zu Beginn befindet sich ihr Maximum bei etwa 2050 cm^{-1} , außerdem ist sie extrem verbreitert. Innerhalb von etwas mehr als 10 ps verschiebt sie sich zu 2100 cm^{-1} und wird deutlich schmaler, ehe sie schließlich auf der Zeitskala von Nanosekunden zerfällt. Es handelt sich hier um die für das Keten typische asymmetrische =C=O Streckschwingung, welche bereits früher zur Identifizierung des Ketens herangezogen wurde [58].

Die transienten Spektren heben die Veränderung der Bande, was Position und Breite angeht, noch einmal hervor, insbesondere wenn man das Spektrum nach 1 ps mit dem nach 100 ps vergleicht. Die starke Verschiebung und Verbreiterung zu Beginn der Verzögerung sind typische Indizien für Schwingungskühlen, das Keten ist offensichtlich nach seiner Bildung hochgradig schwingungsangeregt. Zusätzlich zeigt die Transiente durch diese Bande (blau) nach dem durch das Kühlen verzögerten Anstieg ein weiteres langsames Ansteigen der Bande mit einigen hundert Pikosekunden. Sowohl das Kühlverhalten als auch der weitere Anstieg decken sich mit den Ergebnissen der transienten Absorption im sichtbaren Spektralbereich, wo das gleiche Verhalten beobachtet wurde. Zu kürzeren Wellenzahlen hin zeigt sich als nächstes eine schwache positive Bande bei 1814 cm^{-1} . Eine vergrößerte Darstellung wird in einem der nächsten Abschnitte zu sehen sein (3.3). Sie steigt innerhalb von 10 ps noch leicht an, ehe sie mit einigen hundert Pikosekunden zerfällt, auf der gleichen Zeitskala wie der zweite Ketenanstieg. Möglicherweise handelt es sich hier also um den gesuchten Vorläufer des Ketens, doch dazu später mehr. Zwischen 1700 und 1750 cm^{-1} findet

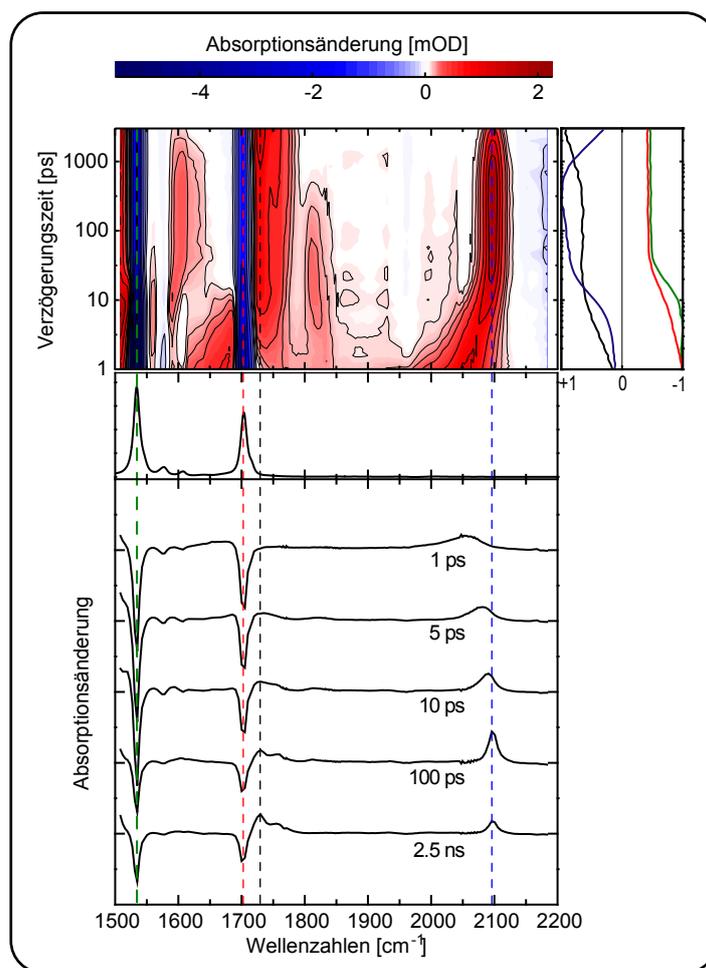


Abbildung 3.12: Kontourdarstellung der Differenzabsorption im infraroten Spektralbereich von *o*NBA in THF (oben, links). Die Farbkodierung ist oberhalb angegeben. Die Zeitachse auf der Ordinate reicht logarithmisch von 1 ps bis 3 ns und gilt auch für die sich rechts anschließenden Transienten. Die Wellenzahlachse teilt sich die Kontourdarstellung mit den darunterliegenden Spektren. Oberstes Spektrum ist das statische Infrarotspektrum von *o*NBA, darunter befinden sich transiente Differenzspektren zu den angegebenen Zeiten. Die spektralen Positionen der Transienten sind in Kontourdarstellung und Spektren als vertikale gestrichelte Linien der jeweiligen Farbe angegeben. Ähnlich zu Abbildung 1 in [91]

sich eine negative und eine positive Absorption sehr nahe beieinander. Die negative Bande zeigt das Ausbleichen der Carbonyl-Streckschwingung von *o*NBA, die auch im statischen Spektrum oberhalb der transienten Spektren gut zu erkennen ist. Ihre Transiente zeigt eine teilweise Wiederbevölkerung des Grundzustandes mit etwa 10 ps und verharrt dann bis zum Ende des abgedeckten Zeitbereichs auf konstantem Niveau. Dies bedeutet insbesondere, dass aus dem Zustand, der auf der Zeitskala von einigen hundert Pikosekunden zur Ketenbildung führt, keine Bildung von *o*NBA

im Grundzustand auftritt. Die Photoreaktion ist also bereits ab der Spezies, die auf dem Triplettfad zum Keten führt, irreversibel. Die positive Absorption, die sich bei größeren Wellenzahlen direkt an das Ausbleichen anschließt, zeigt einen zweiphasigen Anstieg. Wie an der zugehörigen Transiente (schwarz) gut zu erkennen ist, findet der erste Anstieg wiederum im Zeitbereich des Schwingungskühlens um 10 ps statt. Dann bleibt das Niveau dieser Bande lange Zeit konstant ehe sie, in Zusammenhang mit dem Ketenzerfall, erneut ansteigt. Offensichtlich profitiert die Spezies, zu der diese Bande gehört, vom Zerfall des Ketens. Wenn es sich dabei also um den „Nachfolger“ des Ketens handelt, ist allerdings erstaunlich, dass diese Bande bereits zu Beginn des betrachteten Intervalls erkennbar ist. Sie zeigt sogar einen starken Ausläufer über das Ausbleichen hinweg, dessen Maximum zu Beginn bei etwa 1670 cm^{-1} liegt. Ein Teil dieser Spezies wird also direkt zu Beginn gebildet und weist starkes Schwingungskühlen auf. DFT-Rechnungen zeigen, dass diese Bande von ihrer Stärke und spektralen Position her durchaus vom vermuteten Nachfolger des Ketens, dem Lakton herrühren kann [91]. Um 1600 cm^{-1} ist eine weitere schwache positive Bande zu sehen, die dem Keten zuzuordnen ist (Abb. 3.4). Auch sie zeigt zu Beginn eine Verschiebung zu kleineren Wellenzahlen, auch wenn diese teilweise durch das Ausbleichen der zwei schwachen *o*NBA Banden bei 1575 und 1504 cm^{-1} kompensiert wird. Zu guter Letzt zeigt sich bei 1534 cm^{-1} noch das Ausbleichen der antisymmetrischen NO_2 -Streckschwingung von *o*NBA. Wie die ausgebleichte Carbonylbande zeigt auch sie einen Rückgang des Ausbleichens um etwa 50 Prozent mit etwas über 10 ps. Sie bestätigen damit auch die statisch bestimmte Quantenausbeute für die Photoreaktion von *o*NBA von 50 Prozent [58, 118, 130].

Multiexponentielle Anpassung

Das starke Kühlverhalten der Keten- und Laktonbanden innerhalb einiger 10 ps zeigt sich in einer typischen Verbreiterung und Verschiebung dieser Banden [88, 104, 105]. Das Relaxieren auf die Breite und spektrale Position des thermalisierten Moleküls wird durch multiexponentielle Anpassung nicht gut beschrieben [131]. Aus diesem Grund wurde der Zeitbereich bis 50 ps aus der multiexponentiellen Anpassung ausgeschlossen. Eine detaillierte Analyse des Verhaltens in diesem Zeitbereich wird mit der später folgenden Bandenanpassung der transienten Spektren erfolgen. Diese ist besser geeignet, um auch das Kühlverhalten zu parametrisieren. Für die multiexponentielle Anpassung ab 50 ps werden zwei exponentielle Zerfallskonstanten und ein Offset benötigt um die Daten wiederzugeben. Wie wir an den Daten bereits gesehen haben, und was sich anhand dieser Analyse bestätigen wird, unterstützt die Infrarotmessung die Interpretation aus der transienten Absorption. Die beiden Zeitkonstanten aus der Anpassung und die zugehörigen Amplitudenspektren wurden deshalb entsprechend mit $\tau_4=270\text{ ps}$ und $\tau_5=2000\text{ ps}$ benannt. Das Amplitudenspektrum zu τ_4 zeichnet sich durch drei Banden aus. Die stärkste von ihnen ist negativ und liegt mit 2095 cm^{-1} genau an der spektralen Position der $=\text{C}=\text{O}$ Keten-Streckschwingung. Eine weitere, deutlich schwächere, negative Bande befindet sich bei 1607 cm^{-1} . Auch diese zer-

fallende Bande konnten wir anhand eines Vergleichs der Daten mit Rechnungen als Ketenbande identifizieren. Somit zeigt sich im infraroten ebenso wie im sichtbaren Spektralbereich ein Anstieg des Ketens. Die Zeitkonstanten liegen bei 270 ps (IR) und 200 ps (UV/Vis).

Schließlich liegt bei 1814 cm^{-1} eine positive Bande deren Herkunft bislang nicht geklärt wurde. Der gleichzeitige Zerfall mit einem Anstieg des Ketens zeigt aber, dass es sich hier um den Vorläufer des über den zweiten Kanal gebildeten Ketens handelt. Eine Zuordnung dieser Bande folgt in Abschnitt 3.3. Das Amplitudenspektrum zu τ_5 zeigt nun genau an den spektralen Positionen der Ketenbanden bei 1607 cm^{-1} und 2095 cm^{-1} positive Banden und damit den Zerfall des Ketens. Im Offsetspektrum sind an diesen Positionen keine positiven Signale vorhanden, das bedeutet der Zerfall des Ketens mit $\tau_5=2000\text{ ps}$ ist vollständig. Außerdem zeigt sich eine negative Doppelbande um 1730 cm^{-1} , die damit dem Reaktionsprodukt des Ketens, wahrscheinlich das Lakton, zuzuordnen ist. Auch im Offsetspektrum ist diese Bande der einzig positive Beitrag. Bemerkenswert ist aber, dass die Amplitude in etwa doppelt so hoch ist wie die entsprechende zu τ_5 . Da sich im Spektrum zu τ_4 in diesem Spektralbereich überhaupt keine Änderungen abzeichnen, muss etwa die Hälfte des Laktons bereits innerhalb der ersten 50 ps, die in der Anpassung nicht berücksichtigt wurden, gebildet werden. Zusätzlich zeigt das Offset-Spektrum zwei negative Banden an den Positionen der ausgebleichten Grundzustandsbanden der NO_2 -Streckschwingung und der Streckschwingung der Carbonylgruppe.

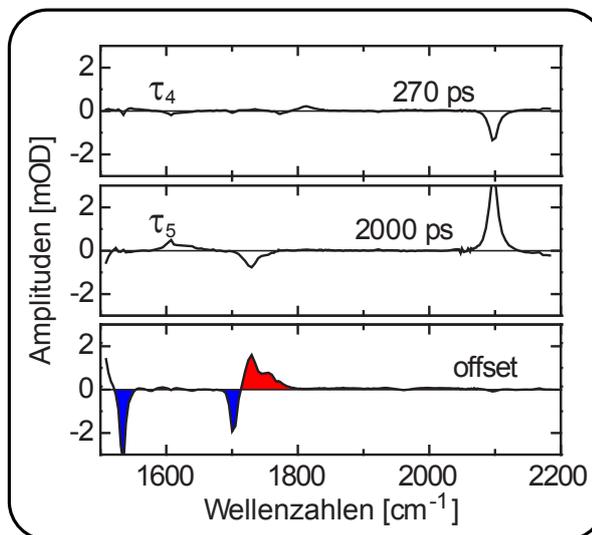


Abbildung 3.13: Amplitudenspektren zur multiexponentiellen Anpassung der zeitaufgelösten Infrarotmessung in THF. Die Anpassung erfolgte ab 50 ps. Ähnlich zu Abbildung 3 in [91].

die damit dem Reaktionsprodukt des Ketens, wahrscheinlich das Lakton, zuzuordnen ist. Auch im Offsetspektrum ist diese Bande der einzig positive Beitrag. Bemerkenswert ist aber, dass die Amplitude in etwa doppelt so hoch ist wie die entsprechende zu τ_5 . Da sich im Spektrum zu τ_4 in diesem Spektralbereich überhaupt keine Änderungen abzeichnen, muss etwa die Hälfte des Laktons bereits innerhalb der ersten 50 ps, die in der Anpassung nicht berücksichtigt wurden, gebildet werden. Zusätzlich zeigt das Offset-Spektrum zwei negative Banden an den Positionen der ausgebleichten Grundzustandsbanden der NO_2 -Streckschwingung und der Streckschwingung der Carbonylgruppe.

3.2.2 Transiente Infrarotspektroskopie in 2-Butanol

Die in 2-Butanol durchgeführte Infrarotmessung zeigt nicht den kompletten Bereich der Messung in THF. Der Bereich von 1810 cm^{-1} bis 1960 cm^{-1} wurde hier ausgespart.

Messergebnisse

Die Darstellung der zeitaufgelösten Infrarotmessung ist dieselbe wie in THF, bestehend aus Kontourdarstellung, Transienten und transienten Spektren (Abb. 3.14). Im erfassten Bereich zeigt die Messung in Butanol die gleichen positiven sowie negativen

3 Heiße Grundzustandschemie: Wie Schwingungsanregung die Reaktionskinetik beeinflusst

Beiträge wie in THF. Deutlich zu erkennen ist die verkürzte Lebensdauer der Ketenbanden. Dies führt dazu, dass die schwächere der beiden Banden bei 1600 cm^{-1} kaum zu erkennen ist. Bei der stärkeren =C=O Streckschwingung des Ketens bei 2100 cm^{-1} geht die Verschiebung und Verschmälerung der Bande direkt in ihren Zerfall über. Infolgedessen ist auch kein Anstieg durch Ketenbildung aus dem Triplettzustand zu erkennen.

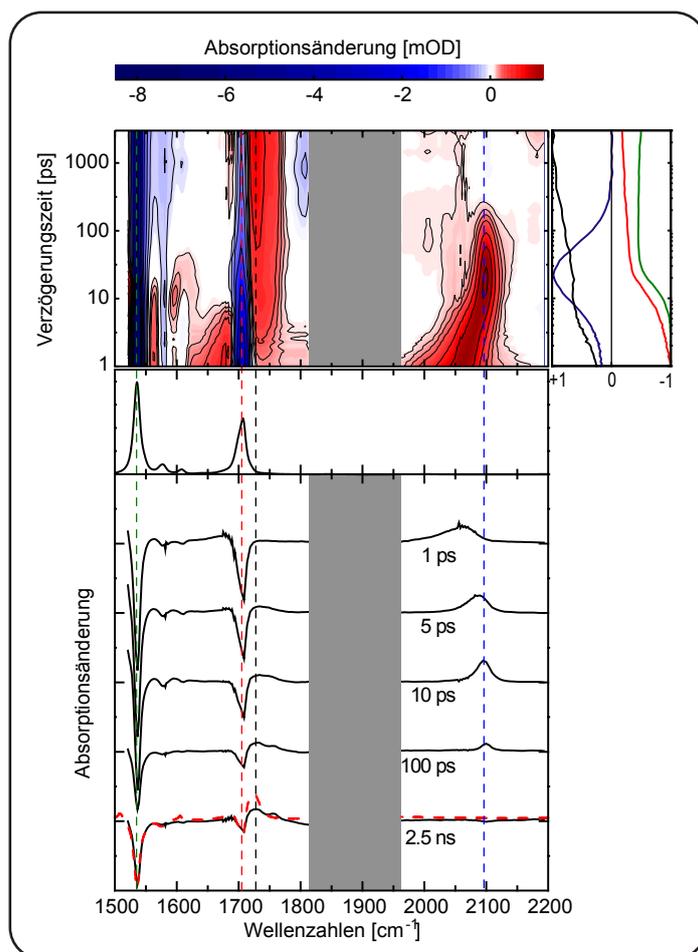


Abbildung 3.14: 2D-Darstellung der Differenzabsorption im infraroten Spektralbereich von *o*NBA in 2-Butanol. Zentraler Bestandteil ist die Kontourdarstellung, deren Farbskala oberhalb gezeigt ist. Unterhalb schliesst sich eine Darstellung des statischen Spektrums sowie transientser Spektren an. Über das letzte transiente Spektrum nach 2,5 ns ist außerdem ein statisches Differenzspektrum (rot, gestrichelt) gezeichnet. Rechts schliessen sich Transienten charakteristischer Banden an. Ähnlich zu Abbildung 1 in [91]

Die positive Bande des Laktons oberhalb von 1700 cm^{-1} ist erneut schon zu Beginn der Messung vorhanden und zeigt starkes Kühlverhalten. Mit dem Zerfall des Ketens steigt sie weiter an. Das Ausbleichen der Carbonyl-Streckschwingung, das sich zu kleineren Wellenzahlen hin an diese Bande anschließt, zeigt auch nach Ab-

schluss des Schwingungskühlens eine Erholung. Dabei handelt es sich aber wohl nicht um eine tatsächliche Wiederbevölkerung des Grundzustandes. Vielmehr ist zu späten Verzögerungszeiten ein schwach positiver Ausläufer bei kleinen Wellenzahlen erkennbar. Dieser gehört wohl zur Flanke der Laktonbande, sodass durch den Überlapp das Grundzustandsausbleichen bei Anstieg der Laktonbande scheinbar zurückgeht. Zu guter Letzt deutet ein Vergleich zwischen dem statischen Differenzspektrum (rot, gestrichelt) und dem Differenzspektrum nach 2,5 ns (schwarz, durchgezogen) einen Unterschied an. Beide Spektren sind ähnlich aber nicht gleich. Dies bedeutet, dass im Zeitfenster der vorgestellten Messungen wohl noch nicht das Endprodukt Nitrosobenzoessäure gebildet wird.

Multiexponentielle Anpassung

Auch in 2-Butanol wurde die multiexponentielle Anpassung erst ab 50 ps durchgeführt um spektrale Veränderungen durch Schwingungskühlen zu ignorieren. Die Anpassung selbst erfordert in 2-Butanol drei exponentielle Zerfälle anstatt nur zwei wie in THF. Das ist auch eine Zerfallskonstante mehr als für die Anpassung der transienten Absorption benötigt wurde. Die Amplitudenspektren aus dieser Anpassung sind in Abbildung 3.15 gezeigt. Auch hier zeigt sich wie in den sichtbaren Daten, dass aufgrund der stark verkürzten Lebensdauer des Ketens in 2-Butanol die Rate des Ketenzersfalls größer als die der Bildung ist. Aus diesem Grund wurde analog zum Vorgehen in der transienten Absorption auch hier die Nummerierung der Zeitkonstanten nicht entsprechend ihrer Größe sondern entsprechend dem Verhalten in THF vorgenommen. Das Spektrum zur damit kürzesten Zeitkonstante τ_5 zeigt das gleiche Verhalten wie das zu τ_5 in THF. Positive Banden bei 1607 cm^{-1} und 2095 cm^{-1} , also im Bereich der Carbonyl- und NO_2 -Strettschwingungen des Ketens, zeigen den Zerfall des Ketens mit $\tau_5=60\text{ ps}$ an. Diese im Vergleich zu THF stark verkürzte Zerfallszeit im Alkohol deckt sich exakt mit dem Wert aus der multiexponentiellen Anpassung der transienten Absorption. Auch im Spektrum zu τ_4 ist die Ketenban-

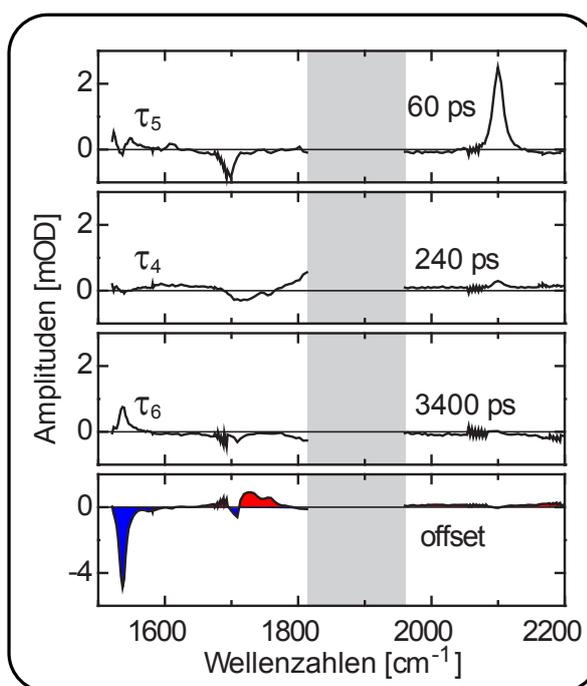


Abbildung 3.15: Amplitudenspektren der multiexponentiellen Anpassung der zeitaufgelösten Infrarotmessung in 2-Butanol. Die Anpassung erfolgte ab 50 ps. Ähnlich zu Abbildung 3 in [91].

de um 2100 cm^{-1} schwach positiv zu erkennen. Auch dieses Verhalten stimmt mit der transienten Absorption überein und ebenso wie in diesem Experiment, lässt sich diese Tatsache auch im infraroten Spektralbereich mit einer Vorzeicheninversion der Amplituden beschreiben. Auch was diesen Prozess angeht, stimmen die Zeitkonstanten aus transienter Absorption mit $\tau_4=270\text{ ps}$ und Infrarotabsorption mit $\tau_4=240\text{ ps}$ gut überein. Im Gegensatz zur transienten Absorption wird hier allerdings noch eine weitere Zeitkonstante $\tau_6=3400\text{ ps}$ benötigt, um eine zufriedenstellende Anpassung an die Messdaten zu erreichen. Dieser Prozess könnte bereits mit dem Zerfall des Laktons verknüpft sein, über den bereits von Laimgruber et al. berichtet wurde [58]. Zu guter Letzt zeigt das Offset-Spektrum wie in THF negative Beiträge an den Stellen der *o*NBA Grundzustandsbanden. Die einzigen positiven Beiträge sind im Bereich um 1720 cm^{-1} zu sehen und ähneln in ihrer Form denen in THF.

Nutznier des Ketenerfalls

Die Struktur der Spezies, die mit dem Ketenerfall gebildet wird, wurde bislang noch nicht aufgeklärt. Es wird vermutet, dass nicht direkt das Endprodukt Nitrosobenzoesäure gebildet wird. Die häufig angenommene Struktur des nächsten Intermediats in der Photoreaktion von *o*NBA ist das in Abbildung 3.1 gezeigte Lakton.

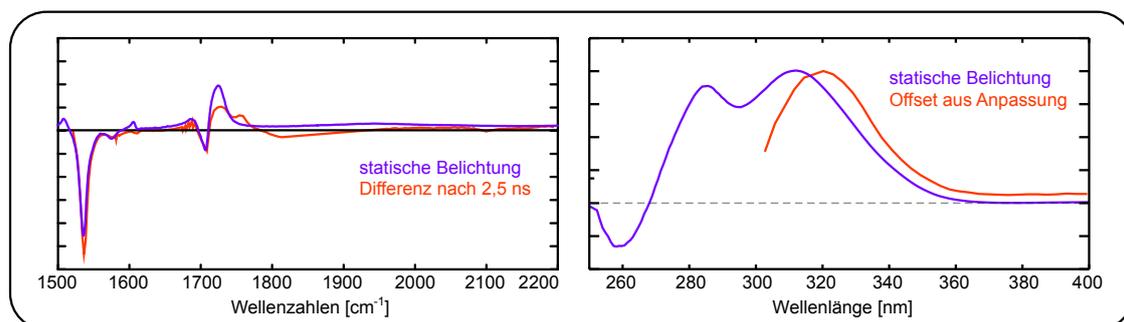


Abbildung 3.16: Vergleich der statischen Belichtungsspektren (violett) mit den Differenzspektren nach 2,5 ns (orange) beziehungsweise aus der multiexponentiellen Anpassung im IR (links), sowie UV/Vis (rechts).

Sowohl aus der transienten Absorption als auch der zeitaufgelösten Infrarotspektroskopie kennen wir die Differenzspektren dieser Spezies. In 2-Butanol wurden außerdem statische Belichtungsexperimente durchgeführt und die Differenzspektren im sichtbaren und infraroten Spektralbereich gebildet. Abbildung 3.16 zeigt diese Differenzspektren (violett) zusammen mit den Differenzspektren aus der transienten Absorption nach 2,5 ns (orange, IR), beziehungsweise das Offsetspektrum der multiexponentiellen Anpassung (orange, UV/Vis). Im ultravioletten und sichtbaren Spektralbereich zeigt das statische Belichtungsspektrum eine ab 370 nm ansteigende Absorption mit einem ersten Maximum bei 311 nm. Auf ein leichtes Minimum folgt ein zweites Maximum bei 284 nm. Anschließend fällt das Differenzspektrum bis

zu einem negativen Minimum bei 260 nm ab. Das Offset-Spektrum aus der multi-exponentiellen Anpassung der transienten Absorption zeigt zunächst einmal einen kleinen Offset über den gesamten Spektralbereich (hier ist nur ein kleiner Ausschnitt gezeigt). Davon abgesehen steigt eine Absorptionsbande ebenfalls ab etwa 370 nm bis zu einem Maximum bei 321 nm an. Darauf folgt ein Abfall bis zum Ende des detektierten Spektralbereichs bei 305 nm. Obwohl beide Differenzspektren im selben Wellenlängenbereich positives Signal zeigen, sind sie doch unterschiedlich. Zum Einen sind die beiden Hauptmaxima um etwa 10 nm gegeneinander verschoben. Zum Anderen, und dieser Punkt scheint noch signifikanter, ist die Form deutlich verschieden. Während das Offset-Spektrum eine ziemlich symmetrische gauß-artige Form aufweist, fällt das statische Spektrum nach dem dominierenden Maximum nur leicht und langsamer ab, da sich ein zweites Maximum anschließt.

Auch im infraroten Spektralbereich ergeben sich Unterschiede zwischen dem statischen Differenzspektrum und dem Differenzspektrum aus dem zeitaufgelösten Experiment nach einer Verzögerungszeit von 2,5 ns (Abb. 3.14, unten). Abbildung 3.16 (links) zeigt diese beiden Spektren noch einmal vergrößert. Neben den negativen Banden des Grundzustandsausbleichens in beiden Differenzspektren zeigen sie ähnliche aber doch unterschiedliche positive Banden. Das statische Differenzspektrum (violett) zeigt eine breite positive Bande bei etwa 1730 cm^{-1} . Eine zweite schwächere Bande ist außerdem knapp über 1600 cm^{-1} zu erkennen. Das Differenzspektrum nach 2,5 ns aus der zeitaufgelösten Messung (orange) zeigt ebenfalls eine Bande bei 1730 cm^{-1} . Bei Skalierung auf eine ausgebleichte Bande ist ihre Amplitude allerdings nur etwa halb so hoch wie die aus dem statischen Spektrum bei gleicher Wellenzahl. Hinzu kommt eine zweite Bande um 1760 cm^{-1} , die im statischen Differenzspektrum überhaupt nicht zu erkennen ist. Dahingegen ist die im statischen Spektrum beobachtete schwache Resonanz knapp über 1600 cm^{-1} im zeitaufgelösten Spektrum nicht vorhanden.

In beiden Spektralbereichen, dem ultravioletten und sichtbaren sowie dem infraroten, zeigen sich also deutliche Unterschiede zwischen dem statischen Differenzspektrum und dem aus den zeitaufgelösten Experimenten. Sowohl transiente Absorption, als auch zeitaufgelöste Infrarotspektroskopie zeigen damit, dass das Zerfallsprodukt des Ketens nicht dem Endprodukt der Photoreaktion Nitrosobenzoesäure (Abb. 3.1) entspricht². Einen Beweis, dass es sich bei dieser Spezies um das Lakton handelt, liefert diese Messung nicht. Zeitaufgelöste Raman-Messungen von Laimgruber et al. [63] hatten allerdings eine nicht-aromatische Ringstruktur dieses Intermediates vermuten lassen, was mit der Laktonstruktur in Einklang wäre.

²Dies gilt für die hier verwendeten Lösungsmittel. Für *o*NBA in Wasser schlugen Donten et al. eine direkte Bildung des Endproduktes aus dem Keten vor [60].

3.3 Ein Biradikal als Vorläufer des Ketens

Sowohl in der transienten Absorption als auch in der zeitaufgelösten Infrarotspektroskopie zeigt die Ketenbande einen zweiphasigen Anstieg. Es ist naheliegend anzunehmen, dass die beiden dafür verantwortlichen Kanäle einmal über einen Singulettzustand und einmal über einen Triplettzustand laufen, zumal die Bildung über den ersten Kanal offenbar innerhalb der ersten Pikosekunden abläuft, was der Zerfallszeit

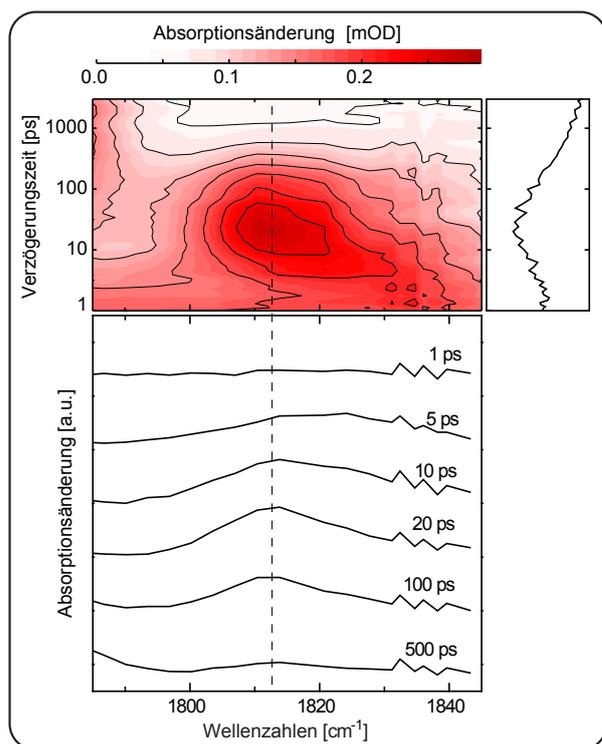


Abbildung 3.17: Vergrößerte Darstellung der Bande um 1810 cm^{-1} aus Abb. 3.12. Auch diese Darstellung besteht aus einer Kontourdarstellung an die sich transiente Spektren (unten) sowie eine Transiente (rechts) anschließen. Ähnlich zu Abbildung 2 in [91].

konsistent mit der Beobachtung aus der zeitaufgelösten Infrarotspektroskopie. Hier wurde eine Bande um 1800 cm^{-1} beobachtet, deren Zerfall mit der zweiten Ketenbildung zusammenfällt. Vermutlich handelt es sich hier also um eine IR-Resonanz des gesuchten Intermediats. Aus dem Zeitverlauf dieser Bande ist zu ersehen, dass sie bereits nach 1 ps fast vollständig vorhanden ist (Abbildung 3.17 zeigt eine vergrößerte Darstellung der in 3.12 erkennbaren Bande um 1800 cm^{-1}).

Da nach wie vor davon ausgegangen werden kann, dass der zweite Kanal dennoch über einen Triplettzustand führt, wurde mit quantenchemischen Methoden eine

des Singulettzustands entspricht. In dieser Zeit passiert der Zerfall des S_1 -Zustandes und die im Molekül gespeicherte Schwingungsenergie wird an das Lösungsmittel abgegeben. Die Bildung über den zweiten Kanal erfolgt mit etwa 200 ps. Überraschend ist allerdings, dass die für Nitrobenzylverbindungen typische doppelbandige Triplettabsorption auf dieser Zeitskala nicht zu beobachten ist. Dass diese Banden für die beiden nicht-reaktiven NBA-Isomere *meta* und *para* beobachtet wurden [57], für das reaktive *o*NBA aber nicht deutet darauf hin, dass die Ketenbildung über den zweiten Kanal nicht direkt aus dem Triplettzustand erfolgt. Nehmen wir also an, dass ein Zwischenprodukt existiert, das aus dem Triplettzustand gebildet wird und mit dessen Zerfall Ketten entsteht. Da auch keine Triplettabsorption nach Abklingen der Absorption des angeregten Zustands und dem Schwingungskühlen auftritt, muss die Bildung dieses Intermediats relativ schnell, innerhalb der ersten Pikosekunden, erfolgen. Diese Vermutung ist

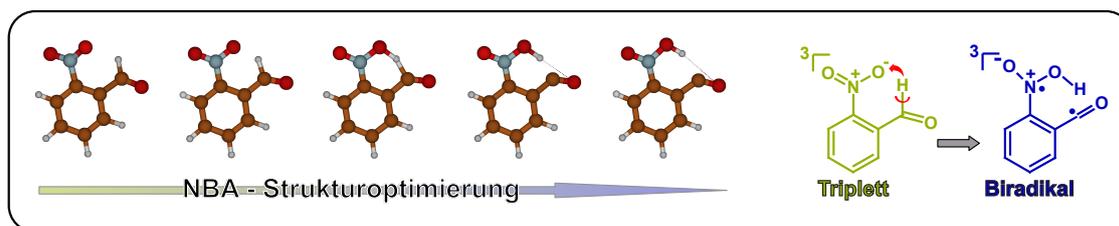


Abbildung 3.18: Quantenchemische Optimierung (UB3LYP/6-311G**) der Struktur des niedrigsten Tripletzustandes von *o*NBA führt zu einer Biradikalbildung. Links sind einige Strukturen auf dem Weg der Optimierung gezeigt, rechts die Anfangs- und Endstruktur anhand von Strukturformeln.

Strukturoptimierung des niedrigsten Tripletzustandes durchgeführt. Als Ausgangsstruktur wurde die optimierte Grundzustandskonfiguration aus zuvor durchgeführten Rechnungen verwendet. Diese Strukturoptimierung brachte ein überraschendes Ergebnis.

Im Verlauf der Optimierung wanderte der zum aromatischen Ring α -ständige Wasserstoff der Carbonylgruppe „automatisch“ zur Nitrogruppe (Abbildung 3.18). Da dem Molekül bei dieser Optimierung keine Energie zur Überwindung einer Potentialbarriere zur Verfügung steht, bedeutet das, dass der Wasserstofftransfer von der Carbonyl- zur Nitrogruppe im Tripletzustand barrierefrei abläuft. Dieser barrierelose Prozess würde einen schnellen Zerfall des Tripletzustandes erklären. Die Spezies, die bei der Optimierung gebildet wird, ist ein Biradikal, das Tripletcharakter aufweist. Seine Struktur ist in Abbildung 3.18 zu sehen.

Diese Optimierung gibt einen Hinweis darauf, warum möglicherweise keine Tripletabsorption in der transienten Absorptionsmessung erkennbar ist. Die Frage ist nun, ob ein Biradikal dieser Struktur die Schwingungsresonanz bei 1800 cm^{-1} zu erklären vermag, die von uns als Vorläufer des Ketens identifiziert wurde. Abbildung 3.19 zeigt das mit quantenchemischen Methoden berechnete Infrarot-Schwingungsspektrum des Triplet-Biradikals. In der Tat zeigt dieses Spektrum eine sehr dominierende Resonanz bei etwa 1800 cm^{-1} . Es handelt sich bei dieser Resonanz um eine Streckerschwingung der radikalischen Carbonylgruppe. Weitere Resonanzen tauchen bei etwa 2900 cm^{-1} und unterhalb von 1550 cm^{-1} auf. Die meisten liegen damit au-

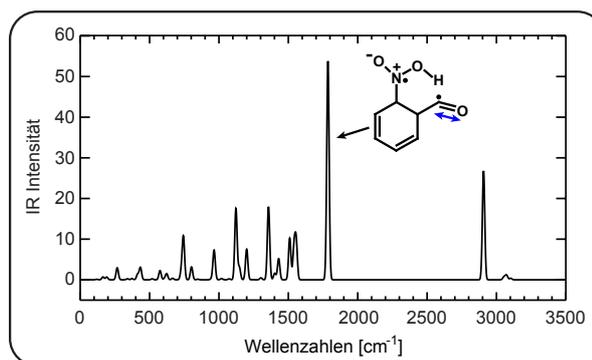


Abbildung 3.19: Berechnetes IR-Schwingungsspektrum des Biradikals. Die Strukturformel zeigt die Schwingungsart der stärksten Resonanz, die auch in der zeitaufgelösten Messung beobachtet wurde. Ähnlich zu Abbildung 8 in [91]

ßerhalb des Spektralbereichs der in der Infrarotmessung abgedeckt wurde. Lediglich knapp oberhalb von 1500 cm^{-1} liegen zwei Schwingungsbanden die im Messbereich liegen, allerdings genau in einer spektralen Region, in der starkes Grundzustandsausbleichen von *o*NBA auftritt.

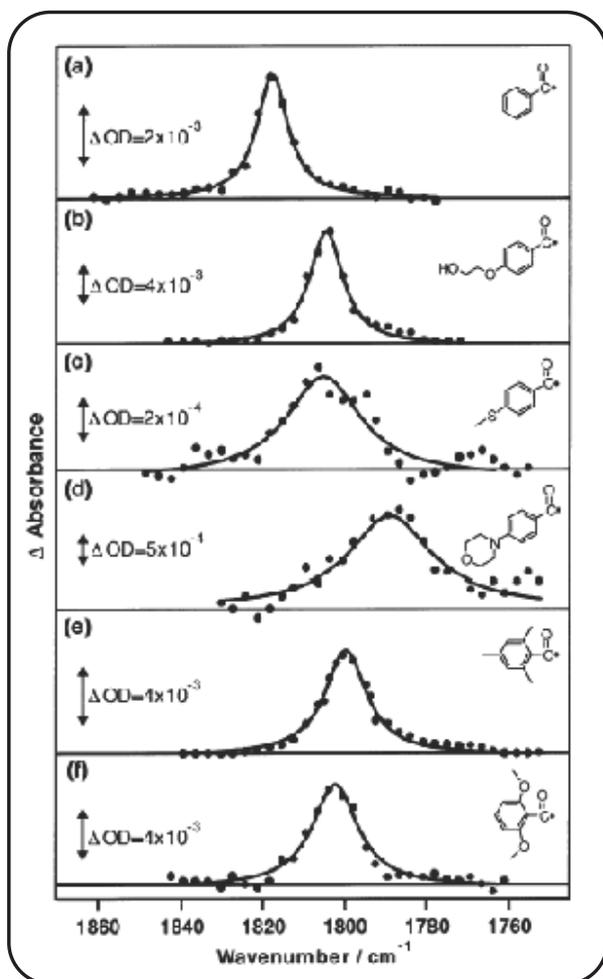


Abbildung 3.20: IR-Spektren von Radikalen ähnlicher Struktur wie die des *o*NBA Biradikals. Mit Genehmigung von [132], Copyright 2002 American Chemical Society.

konsistentes Bild für den Ablauf der Ketenbildung über den zweiten Kanal (siehe Abb. 3.21). Neben der inneren Konversion existieren zwei weitere Kanäle, die zum Zerfall des S_1 -Zustandes beitragen. Zum Einen wird direkt aus dem Singulettzustand Keten gebildet. Zum Anderen findet Interkombination statt. Der dabei gebildete Triplettzustand zerfällt barriereelos und damit sehr schnell zu einem triplettphasierten Biradikal. Über dessen Infrarot-Resonanz um 1800 cm^{-1} kann die Evolution dieser Spezies verfolgt werden. Zusammen mit ihrem Zerfall mit etwa 200 ps findet die

Das berechnete Spektrum gibt also einen starken Hinweis darauf, dass die Spezies, aus der das Keten gebildet wird, tatsächlich das gezeigte Triplett-Biradikal ist. Indiz ist dabei nicht nur das Vorhandensein einer Resonanz bei der richtigen Frequenz, sondern auch das Fehlen anderer Resonanzen in der Rechnung im betrachteten Spektralbereich, da in der Messung auch keine weiteren Banden mit demselben zeitlichen Verhalten zu sehen sind. Neben der gezeigten Rechnung des Schwingungsspektrums zeigen auch gemessene Infrarotspektren ähnlicher aromatischer Radikale ein charakteristische Bande um 1800 cm^{-1} . Abbildung 3.20 zeigt die Spektren einiger solcher von Colley et al. gemessenen Radikale [132]. Trotz unterschiedlicher Substitutionen am aromatischen Ring zeigen alle diese Verbindungen, denen der aromatische Ring zusammen mit der radikalischen Carbonylgruppe gemein ist, eine Schwingungsbande zwischen 1795 cm^{-1} und 1820 cm^{-1} . Sie liegen damit isoliert in einem Bereich, in dem nur wenige Moleküle Schwingungen aufweisen und können daher als charakteristisch für diese Art von Radikal angesehen werden. Aus diesen Ergebnissen ergibt sich nun ein

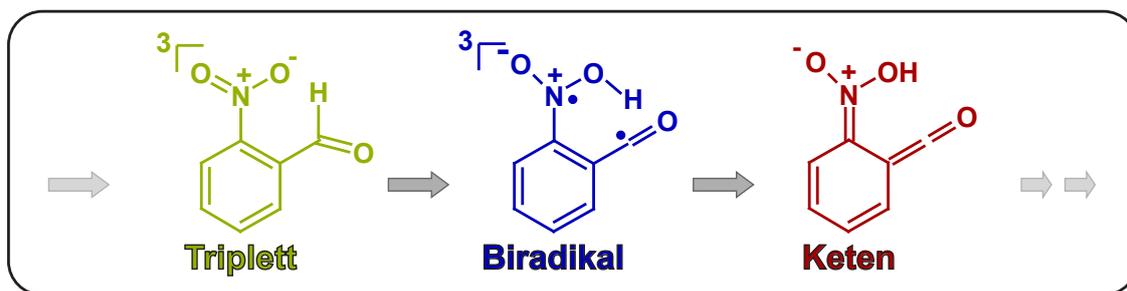


Abbildung 3.21: Schema der Moleküle, die an der Ketenbildung über den Triplettkanal beteiligt sind.

zweite Ketenbildung statt. Das Biradikal ist also offensichtlich der direkte Vorläufer des über den zweiten Kanal gebildeten Ketens.

3.4 Bandenanpassung transienter Spektren

Besonderes Augenmerk galt im Rahmen der Untersuchung der Photochemie von *o*NBA dem Einfluss der Schwingungsanregung. Die Anregung in einen $\pi\pi^*$ -Zustand mit 258 nm entspricht einer Energiezufuhr an das Molekül von etwa 38800 cm^{-1} . Die innere Konversion in den S_1 -Zustand und die darauffolgende Bildung des Ketens im Grundzustand führt dazu, dass der größte Teil dieser Energie in Schwingungsenergie umgesetzt wird. Mit einer berechneten Ketengrundzustandsenergie, die um etwa 8700 cm^{-1} höher liegt als die von *o*NBA, ergibt sich eine Energiedifferenz von ungefähr 30000 cm^{-1} , die zunächst im Molekül deponiert wird [91]. Dass ein geringer Teil der Photonenenergie durch Solvatation an das umgebende Lösungsmittel abgegeben wird [93], wird hier nicht berücksichtigt. Die Bildungszeit des Ketens läuft mit 400 fs deutlich schneller ab, als die Schwingungsenergie an das umgebende Lösungsmittel abgegeben werden kann. Als charakteristische Zeiten für die Schwingungsrelaxierung waren in der transienten Absorption Zeiten von 7 ps (THF) beziehungsweise 6 ps (2-Butanol) bestimmt worden. Demnach steckt der Hauptanteil der 30000 cm^{-1} noch in Form von Schwingungsanregung im Ketenintermediat. Angesichts typischer Schwingungsfrequenzen im Bereich um 1000 cm^{-1} [133] wird klar, dass diese Energie für die Anregung zahlreicher Schwingungsquanten ausreicht. Ob, und falls ja in welcher Art und Weise, diese Schwingungsanregung Einfluss auf die Photochemie hat, soll im Folgenden näher beleuchtet werden. Im Zuge der Schwingungsrelaxierung verändern sich Bandenparameter (Breite, Position, etc. - siehe Abschnitt 2.2.2). Diese Veränderungen lassen sich schlecht mittels exponentieller Funktionen der Verzögerungszeit beschreiben. Aus diesem Grund wurde stattdessen die in Abschnitt 2.2.2 vorgestellte Anpassung transienter Spektren angewandt. Im infraroten Spektralbereich wurde diese Form der Anpassung bereits vorher verwendet [88, 93], etwa um das Schwingungskühlen von *para*-Nitroanilin im Grundzustand zu verfolgen [88].

3.4.1 Parameter für die Schwingungsanregung

Die Anpassung der transienten Spektren erfolgte im sichtbaren Spektralbereich (siehe Abschnitt 2.2.2) mit zwei Gauß-Funktionen. Hierbei parametrisiert eine dieser Gauß-Funktionen die typische Absorptionsbande des Ketens bei 450 nm. Folglich werden nur die Gauß-Parameter dieser Bande für die weitere Analyse verwendet. Da sich im höherenergetischen Bereich eine teilweise überlappende stärkere Bande anschließt, wurde die zweite Gauß-Funktion eingeführt um die Anpassung an die Ketenresonanz zu verbessern. Als zeitabhängige Parameter dieser Bande liefert die Anpassung die Amplitude $A_{Ket}(t)$, die Breite $\Delta\nu_{Ket}$ sowie die Zentralfrequenz ν_{Ket} . Nach Abschnitt 2.2.2 werden hiervon die Breite und die Zentralfrequenz durch Schwingungsanregung beeinflusst. Das zeitliche Verhalten dieser Parameter ist in Abbildung 3.22 für die Lösungsmittel THF (links) und 2-Butanol (rechts) dargestellt. Zur besseren Vergleichbarkeit des zeitlichen Verhaltens der Parameter für Schwingungskühlen und insbesondere auch der verschiedenen Methoden wurden alle Kurven auf ihren Wert nach 1,5 ps normiert. Zu früheren Verzögerungszeiten ist die Absorption der angeregten Zustände zu stark, um die Anpassung zuverlässig konvergieren zu lassen.

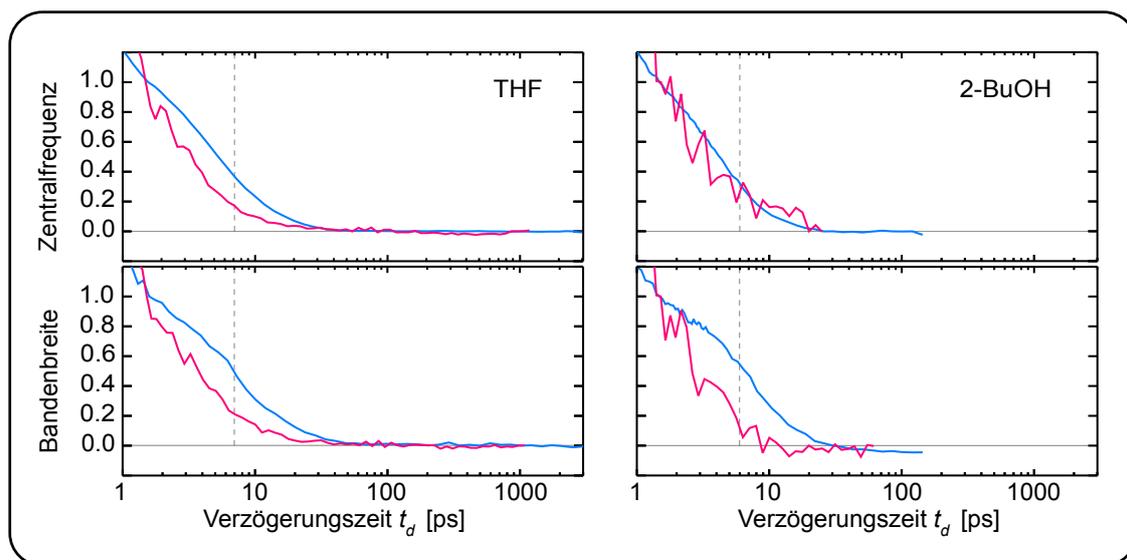


Abbildung 3.22: Darstellung der normierten Bandenparameter Breite (unten) und Zentralfrequenz (oben) der Ketenresonanzen im sichtbaren (pink) und infraroten Spektralbereich (blau-türkis). Links sind beide Parameter für THF als Lösungsmittel gezeigt, rechts für 2-Butanol. Eine vertikale gestrichelte Linie markiert die Zeitkonstante für das Schwingungskühlen aus der multiexponentiellen Anpassung im sichtbaren Spektralbereich.

Beide Parameter für Schwingungskühlen, die Zentralfrequenz (Abb. 3.22 oben, pink) und die Bandenbreite (unten, pink) zeigen in THF sehr ähnliches Verhalten. Innerhalb von etwa 10 ps fallen sie auf ihren thermalisierten Wert ab. Die Kühlzeit aus der multiexponentiellen Anpassung (7 ps) ist zum Vergleich mit einer vertikalen

gestrichelten Linie gekennzeichnet. In 2-Butanol zerfallen die beiden Parameter für Schwingungsanregung ebenfalls innerhalb von 10 ps fast komplett. Dargestellt ist lediglich ein Zeitbereich bis zu einigen zehn Pikosekunden. Da das Keten in 2-Butanol innerhalb von 60 ps zerfällt, liefert die Anpassung für spätere Zeiten keine Werte mehr, die die Ketenbande repräsentieren. Auch in diesem Lösungsmittel zeigen beide Parameter identisches Verhalten, das obendrein dem in THF sehr ähnlich ist. Eine signifikante Beschleunigung des Schwingungskühlens im protischen Lösungsmittel 2-Butanol zeigt sich bei dieser Analyse im sichtbaren Spektralbereich also nicht.

Die Anpassung der Daten aus der zeitaufgelösten Infrarotspektroskopie mit einer skewed-Gauß-Funktion (Abschnitt 2.2.2) liefert als Parameter, die von der Schwingungsanregung abhängen, ebenfalls die Zentralfrequenz und die Breite der Bande. Auch diese Parameter sind in Abbildung 3.22 (blau-türkis) zusammen mit dem jeweils entsprechenden Graphen aus dem Sichtbaren dargestellt. Die Verschiebung der Zentralfrequenz fällt im infraroten Spektralbereich etwas langsamer auf Null ab als im sichtbaren Spektralbereich. Gleiches Verhalten zeigt sich auch was die Bandenbreite angeht. Im Infraroten geht diese langsamer auf ihren thermalisierten Wert zurück als im Sichtbaren. Verglichen mit dem Verhalten der Zentralfrequenz der gleichen Technik zeigt sich aber identisches Verhalten. Im Gegensatz dazu verhalten sich die beiden Parameter für Schwingungskühlen aus der zeitaufgelösten Infrarotmessung in 2-Butanol leicht unterschiedlich. Während sich die Zentralfrequenz gleich wie im Sichtbaren verhält, geht die Bandenbreite deutlich langsamer auf Null zurück. Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass sich die zeitlichen Parameter, als Indikatoren für Schwingungskühlen, innerhalb der beiden Techniken jeweils sehr ähnlich verhalten. Hierbei verläuft der Abfall im infraroten Spektralbereich etwas langsamer als im sichtbaren. Dennoch kann festgestellt werden, dass alle Parameter innerhalb von etwa 10 ps annähernd auf ihren Wert bei Raumtemperatur abfallen.

3.4.2 Analyse der Kinetiken

Die aus den Bandenanpassungen im sichtbaren und infraroten Spektralbereich erhaltenen Parameter für das Schwingungskühlen zeigen einheitlich, dass die Abgabe der Schwingungsenergie vom Keten an das Lösungsmittel innerhalb von ~ 10 ps abläuft. Das Interesse gilt allerdings nicht primär dem Kühlverhalten, sondern dem Einfluss der Schwingungsanregung auf die Reaktivität des Ketens. Daher benötigt man neben den Kühlparametern auch ein Maß für die Ketenpopulation. Geht man zunächst davon aus, dass die Flächen der Ketenbanden im sichtbaren und infraroten Spektralbereich direkt proportional zur Ketenkonzentration sind, erhalten wir die Ketenpopulation ebenfalls aus unserer Anpassung. Im Sichtbaren wurde die Ketenbande mit einer Gauß-Funktion angepasst. Deren Fläche ist direkt proportional zur Breite und zur Amplitude, so dass uns hier das Produkt aus diesen beiden Parametern als Maß für die Ketenmenge dienen soll. Für die Fläche der Ketenresonanz im Infraroten wurde Gleichung 2.21 verwendet. Diese beschreibt die Fläche unter der verwendeten skewed-Gauß-Funktion.

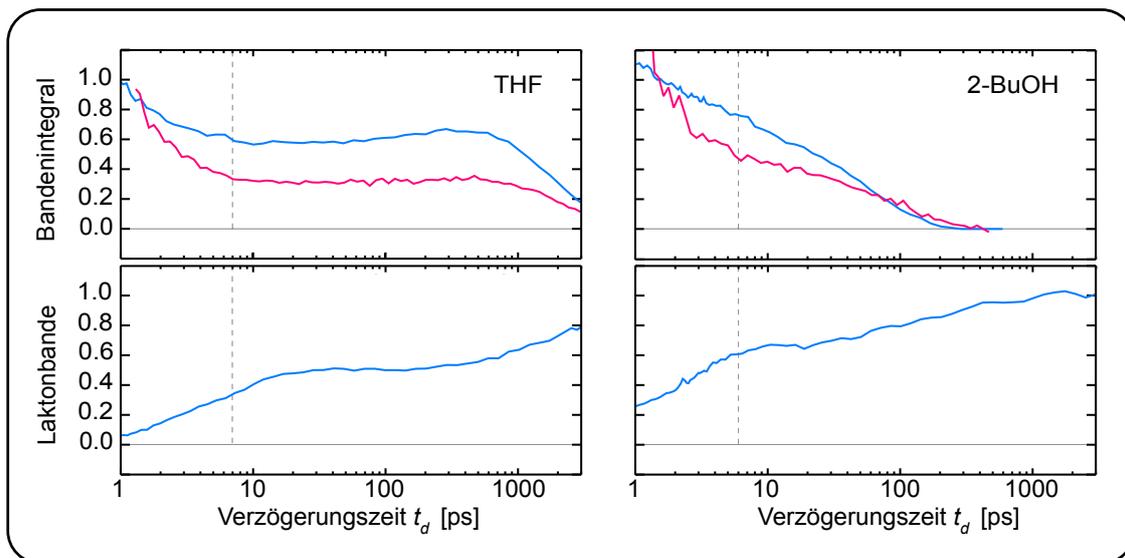


Abbildung 3.23: Bandenintegrale der Ketenresonanzen (oben) im sichtbaren (pink) und infraroten (blau-türkis) Spektralbereich. Unten sind zusätzlich Transienten der Laktonbande im Infraroten dargestellt.

Abbildung 3.23 (oben) zeigt die so erhaltenen zeitabhängigen Integrale der Ketenbanden im Sichtbaren (pink) und Infraroten (blau-türkis) - links in THF, rechts in 2-Butanol. Hier zeigt sich ein deutlich anderes Bild als die multiexponentielle Anpassung der Daten vermuten ließ. Die Interpretation der Amplitudenspektren führte uns zu der Annahme, dass innerhalb von 400 fs die Ketenbildung aus dem Singulettzustand abläuft. Weiteres Keten wird dann aus dem Triplettzustand mit 200-300 ps nachgebildet, bevor das Keten mit 2 ns (THF) beziehungsweise 60 ps (2-Butanol) zerfällt. Entspräche dieses Bild dem tatsächlichen Verhalten, müsste die Ketenpopulation ausgehend von 1 ps in THF (2-Butanol) zunächst konstant sein, dann mit 200-300 ps (60 ps) leicht ansteigen bevor sie mit 2 ns (300 ps) zerfällt. Im Gegensatz dazu beobachtet man in THF mit beiden Techniken direkt ab 1 ps einen starken Abfall der Ketenbande der bis etwa 10 ps andauert. Erst dann folgt das erwartete Verhalten mit Anstieg durch den Triplett und letztendlich der Zerfall. Der starke Abfall zu Beginn fällt in beiden Spektroskopiearten unterschiedlich aus, macht aber ungefähr die Hälfte der Anfangsamplitude aus. Auch in 2-Butanol beobachtet man mit Absorptions- sowie Infrarotspektroskopie von Beginn an einen starken Abfall der Ketenbande anstatt eines Plateaus. Aufgrund der kürzeren Zerfallszeit des Ketens in 2-Butanol geht dieser Abfall direkt in den Zerfall des thermalisierten Ketens über. In beiden Lösungsmitteln fällt der anfängliche Abfall in der transienten Absorption im sichtbaren und ultravioletten Spektralbereich stärker aus, als in der Infrarotspektroskopie.

Spiegelten beide Bandenintegrale die tatsächliche Ketenpopulation wieder, müsste sich mit beiden Techniken identisches Verhalten zeigen. Folglich können nicht die

Bandenintegrale beider Techniken linear mit der Konzentration skalieren. Zu entscheiden, welche der beiden das bessere Ergebnis liefert ist zunächst nicht möglich, da beide Techniken diesbezüglich Nachteile aufweisen. Von Infrarotbanden ist bekannt [88, 106], dass ihr Integral bei Schwingungsanregung nicht erhalten ist, die tatsächliche Population wird hier üblicherweise unterschätzt. Dieses Problem besteht in der transienten Absorption nicht, hier wurden bei Schwingungsanregung konstante Bandenintegrale beobachtet [93, 102]. Die Unsicherheit in der transienten Absorption besteht allerdings darin, dass die Ketenbande innerhalb der ersten Piko-sekunden von einem weitaus stärkeren Signal des angeregten Zustandes überlagert wird. Die Anpassungsfunktion setzt sich aus zwei Gauß-Funktionen und einem Offset zusammen. Nimmt die Absorption des angeregten Zustandes eine Form an, die sich durch eine Gauß-Funktion und den Offset nicht gut beschreiben lässt, funktioniert auch die Anpassung der Ketenbande nicht mehr zuverlässig.

Allerdings liefert die zeitaufgelöste Infrarotmessung noch eine weitere wichtige Bande, die der charakteristischen Laktenschwingung bei 1730 cm^{-1} . Diese Bande zeigt nach unserem Modell den Anstieg der Spezies, die vom Ketenzerfall profitiert und liefert damit indirekt ein unabhängiges Maß für die Menge an Keten, die bereits zerfallen ist. Transienten dieser Bande in THF (links) und 2-Butanol (rechts) sind ebenfalls in Abbildung 3.23 (unten) gezeigt. In beiden Lösungsmitteln hat diese Transiente in etwa die Form des gespiegelten Ketenverlaufs. Innerhalb der ersten 10 ps erfolgt ein erster Anstieg auf etwa die Hälfte der letztendlichen Gesamtamplitude. Dann bleibt das Signalniveau in THF zunächst konstant, bevor die Laktonbande gegen Ende des detektierten Zeitfensters erneut ansteigt. In Butanol ist die Rate für den Ketenzerfall so groß, dass der erste Anstieg des Laktons direkt in den durch Zerfall des thermalisierten Ketens übergeht. Die Laktonbande bietet noch einen weiteren Vorteil gegenüber der integrierten Ketenbande, sie ermöglicht eine Abschätzung, wie hoch der Anteil des Ketens ist, der innerhalb der ersten ~ 10 ps zerfällt. Eine solche Abschätzung ist bei der Ketenbande schwierig und unzuverlässig. Der Grund hierfür liegt in der starken Schwingungsanregung des Ketens. Dieser Nachteil entfällt bei Betrachtung des Laktonanstiegs. Hier kann die Menge des schnell gebildeten Laktons nach einigen 10 ps auf die Gesamtmenge des Laktons nach einigen Nanosekunden referenziert werden. Dies hat den Vorteil, dass nach diesen Verzögerungszeiten das Molekül thermalisiert vorliegt, das heißt, dass Kühleffekte keine Rolle spielen. Analyse des Laktonanstiegs in 2-Butanol liefert einen Anteil von 65 Prozent der Gesamtmenge die bereits über den schnellen Ketenzerfall gebildet wird. In THF erfolgt der Zerfall des thermalisierten Ketens erst mit 2 ns, das heißt innerhalb des Zeitbereichs der Messung von 3 ns ist dieser noch nicht vollständig abgeschlossen. Eine monoexponentielle Anpassung lieferte allerdings eine gute Beschreibung dieses Anstiegs. Durch diese Anpassung wird der Anstieg gewissermaßen über die Verzögerungszeit hinaus extrapoliert und die Amplituden dieser Anpassung erlauben Rückschlüsse auf die Laktonbildung aus den beiden Kanälen. In THF zerfallen 50 Prozent des Ketens bereits über den schnellen Kanal.

3.4.3 Modellierung des zeitlichen Verhaltens

Das zunächst überraschende Verhalten, nämlich der zweiphasige Zerfall des Ketens, soll nun genauer untersucht werden. Zusätzlich zum langsamen Zerfall des thermalisierten Ketens trat ein schnellerer Zerfall innerhalb der ersten 10 ps nach Photoanregung auf, der mit ungefähr 50 Prozent bereits zum Zerfall eines beträchtlichen

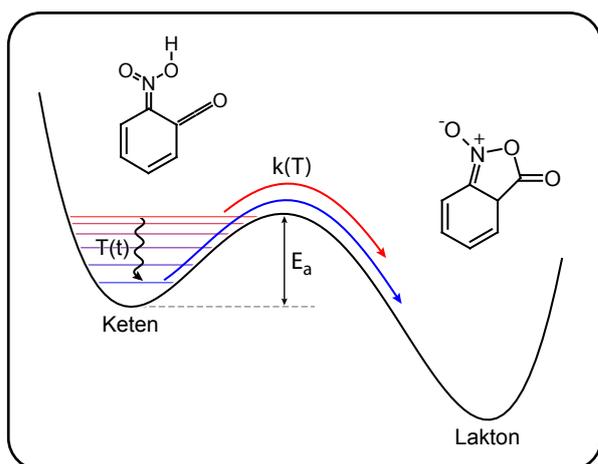


Abbildung 3.24: Einfaches Arrhenius-Modell mit dem versucht werden soll, den zweiphasigen Ketenzersfall zu erklären. Zentraler Bestandteil ist die „effektive“ Temperatur, die für das schwingungsangeregte Keten höher ist.

Anteils der Ketenpopulation führt. Die Änderung der Parameter für die Schwingungsanregung, Bandenposition und Bandenbreite, findet auf exakt der gleichen Zeitskala statt. Auch die dafür verantwortliche Schwingungsanregung klingt folglich innerhalb von etwa 10 ps ab, auch wenn die Zeitverläufe hier zwischen den Techniken und Parametern leicht verschieden sind. Daher liegt die Vermutung nahe, dass es eben diese Schwingungsanregung ist, die sich für den ersten Ketenzersfall verantwortlich zeichnet. Diese These soll mittels eines einfachen Modells, basierend auf einem Arrhenius-Ansatz, untermauert werden [91]. Für dieses Modell gehen wir davon aus, dass auf der Potentialhyperfläche der Grundzustands-

pezies eine Energiebarriere der Höhe E_a zwischen Keten und Lakton liegt (Abb. 3.24). Für die Rate der Reaktion gilt in diesem Modell der Zusammenhang:

$$k = k_0 \cdot e^{-\frac{E_a}{k_b T}} \quad (3.2)$$

Neben der Barrierenhöhe E_a geht in die Berechnung der Rate k auch der Frequenzfaktor k_0 sowie die Temperatur T und die Boltzmannkonstante k_b ein. Sowohl k_0 als auch E_a sind zunächst unbekannt, allerdings ist ihr Verhältnis über die Zerfallsrate des thermalisierten Ketens (THF) $k_{293K} = \frac{1}{\tau_5} = \frac{1}{2000 \text{ ps}}$ bei $T = 293 \text{ K}$ festgelegt. In der Kinetik die simuliert werden soll, ist das Molekül zu Beginn hoch schwingungsangeregung und gibt diese Anregung dann innerhalb der ersten 10 ps an das umgebende Lösungsmittel ab. Das Molekül befindet sich während dieses Prozesses in einem Nichtgleichgewichtszustand, das heißt die Verteilung der Schwingungsanregung auf die einzelnen Moden entspricht wahrscheinlich nicht der Verteilung im thermalisierten Zustand. Dennoch behandeln wir in diesem einfachen Modell die Schwingungsanregung über eine lokale zeitabhängige Temperatur. Diese kann dann in den obigen Arrhenius-Ansatz eingesetzt werden. Für den Zeitverlauf der Temperatur wurde folgendermaßen vorgegangen. Die Anfangstemperatur, direkt nach Bildung des Ketens,

berechnet sich aus der Energie, die durch die Anregung im Molekül deponiert wurde und der Wärmekapazität. Diese Schwingungsenergie E_{vib} berechnet sich nach

$$E_{vib} = h\nu - (E_{0,k} - E_{0,NBA}) \quad (3.3)$$

aus der Photonenenergie $h\nu = 38500 \text{ cm}^{-1}$ und der Differenz der Grundzustandsenergien von NBA und Keten ($E_{0,k} - E_{0,NBA} = 8700 \text{ cm}^{-1}$). Diese Differenz der Grundzustandsenergien wurde von der Gruppe um Johannes Neugebauer mittels DFT berechnet [91] und stimmt mit den Ergebnissen von Cheng et al. überein [134]. Die Überschussenergie die in Form von Schwingungsenergie im „frisch“ gebildeten Keten steckt beläuft sich demnach auf bis zu $E_{vib} = 29800 \text{ cm}^{-1}$. Ein Teil dieser Energiedifferenz könnte auch durch dielektrische Relaxierung „direkt“ ans Lösungsmittel abgegeben werden [93], dies wollen wir im Folgenden vernachlässigen.

Quantenchemische Rechnungen liefern die Frequenzen molekularer Schwingungen. In harmonischer Näherung kann daraus der temperaturabhängige Schwingungsanteil der Wärmekapazität $c_v = f(T)$ und damit auch die Temperaturabhängigkeit der inneren Energie berechnet werden. Aus dieser Kurve lässt sich der initiale Temperaturhub, welcher der oben berechneten Überschussenergie entspricht, ablesen (Abbildung 3.25). Dieser beträgt $\Delta T = 1400 \text{ K}$. Für den zeitlichen Verlauf des Rückgangs dieses Temperaturhubs auf Null, das heißt das Kühlen des Moleküls auf Raumtemperatur soll eine empirisch gefundene Funktion verwendet werden. Und zwar soll hierfür der zeitliche Zerfall eines der Kühlparameter angepasst werden. Dies setzt die vereinfachende Annahme voraus, dass sich dieser Parameter linear mit der Temperatur ändert. Für die folgenden Simulationen wurde die Bandenverschiebung im infraroten Spektralbereich verwendet. Von den drei Parametern aus der Anpassung, der Zentralfrequenz, der Bandenbreite und der Skewness, hatten letztere beide in einer früheren Arbeit [88] eine nicht-monotone Abhängigkeit von der Schwingungsanregung gezeigt. Einzig die Zentralfrequenz lieferte eine monotone Abhängigkeit von der Temperatur. Durch eine Verschiebung des Nullpunktes um $0,4 \text{ ps}$ wurde der Bildungszeit des Ketens Rechnung getragen [91, 93]. Eine

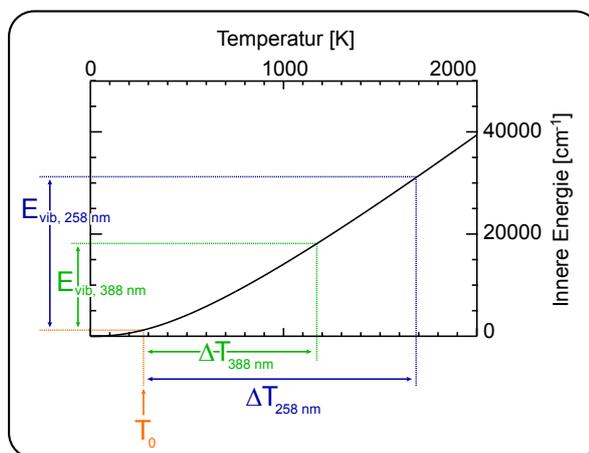


Abbildung 3.25: Quantenchemisch berechnete Temperaturabhängigkeit der inneren Energie. Photoanregung führt zu einer Zufuhr an Schwingungsenergie E_{vib} zur inneren Energie bei Raumtemperatur (T_0). Aus der gesamten Energie folgt die Temperatur des Moleküls und damit auch der durch die Anregung verursachte Temperaturhub ΔT . Blaue gepunktete Linien repräsentieren die Anregung mit 258 nm , grüne die mit 388 nm .

biexponentielle Zerfallsfunktion $n_f(t)$ mit den Zeitkonstanten 0,3 ps (Amplitude 0,39) und 6 ps (Amplitude 0,61) lieferte eine gute Anpassung an diesen Parameter [91]. Für die zeitabhängige Temperatur ergibt sich damit die Funktion

$$T(t) = T_0 + \Delta T \cdot n_f(t). \quad (3.4)$$

Diese zeitabhängige Temperatur kann damit zusammen mit den übrigen Parametern in die Formel für die zeitabhängige Ketenpopulation [91, 135]

$$p(t) = e^{-k_0 \int_0^t e^{-\frac{E_a}{k_b T(t)}} dt} \quad (3.5)$$

eingesetzt werden. Variation von E_a liefert verschiedene Zeitverläufe der Ketenpopulation. In Abbildung 3.26 (links) sind diese Zeitverläufe für drei verschiedene Barrierenhöhen im Abstand von 100 cm^{-1} gezeigt (gepunktet und gestrichelt). Die Barrierenhöhe, die die experimentell gefundene Ketenpopulation (blau) am besten wiedergibt, ist $E_a=1800 \text{ cm}^{-1}$ (blau, gestrichelt) [91]. Die beiden pink gepunkteten Kurven entsprechen Barrierenhöhen von 1900 cm^{-1} (unten) und 1700 cm^{-1} (oben). Auch für diese geringen Abweichungen ergeben sich bereits deutlich veränderte Zeitverläufe. Die zusätzliche Ketenbildung aus dem Triplettzustand führt zum schwachen Anstieg des Ketens mit etwa 200 ps. Diese ist nicht Bestandteil des Modells, wodurch sich in den simulierten Kurven zwischen den beiden Zerfällen auf unterschiedlichen Zeitskalen ein Plateau befindet. Normierung von simulierter und experimenteller Kurve auf etwa 1 ns zeigte (hier nicht dargestellt), dass bei der gewählten Barrierenhöhe von 1800 cm^{-1} auch der langsame Zerfall gut mit dem Modell übereinstimmt. Als Frequenzfaktor ergibt sich bei dieser Barrierenhöhe ein Wert von $k_0 = \frac{1}{0,35 \text{ ps}}$. Wendet man das gleiche Vorgehen auf 2-Butanol an, erhält man aufgrund des veränderten Verhaltens der Ketenpopulation eine andere Barrierenhöhe. Die beste Anpassung liefert hier eine Barrierenhöhe von 500 cm^{-1} . Auch diese Graphen sind in Abbildung 3.26 (rechts) dargestellt. Die experimentelle Kurve ist blau dargestellt, die simulierte für die optimale Barrierenhöhe blau gestrichelt. Auch hier wurden zusätzlich zwei Kurven zu abweichenden Barrierenhöhen zum Vergleich gezeigt (600 cm^{-1} - pink, oben; 400 cm^{-1} - pink, unten). Der Frequenzfaktor beläuft sich hier auf $k_0 = \frac{1}{5,4 \text{ ps}}$. Das vorgestellte Modell ist also in Einklang mit dem beobachteten zweiphasigen Ketenerfall, der folglich aus der anfänglichen Schwingungsanregung des Ketens resultiert. Etwa die Hälfte (in THF; in 2-Butanol: ~65 Prozent) dieser angeregten Moleküle überwinden direkt die Potentialhürde zum Lakton. Die andere Hälfte gibt ihre Schwingungsenergie an das Lösungsmittel ab und reagiert mit der Rate des thermalisierten Ketens von $k = \frac{1}{2000 \text{ ps}}$ (THF). Die Zahlwerte für die Barrierenhöhen in THF und 2-Butanol sollen nur ein Richtwert sein, da für ihre Bestimmung grobe Näherungen gemacht werden mussten. Zum Einen wurde angenommen, dass die Schwingungsanregung durch eine Temperatur ausgedrückt werden kann. Zum Anderen wurde angenommen, dass der gewählte Kühlparameter linear von dieser Temperatur abhängt. Dennoch zeigen die Simulationen, dass das gewählte Modell in der Lage ist, den zweiphasigen Ketenerfall zu erklären. Auch die Unterschiede der

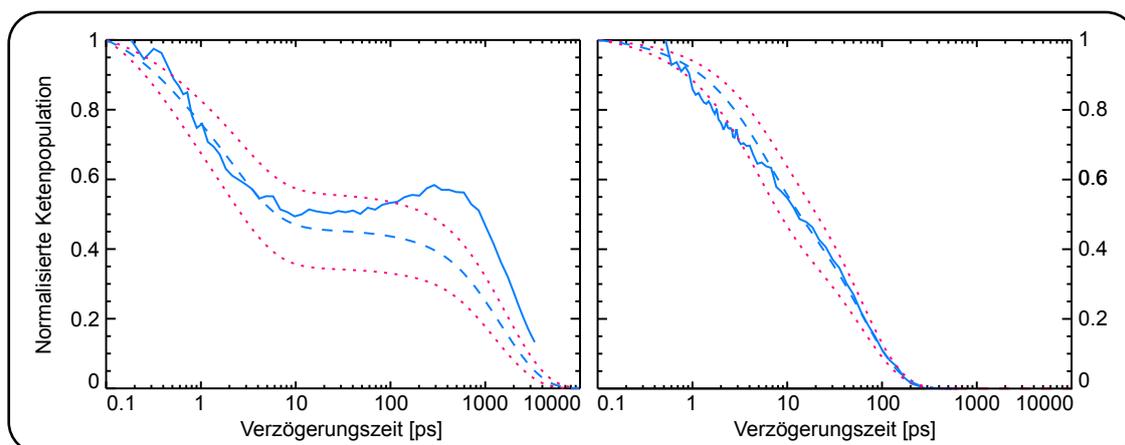


Abbildung 3.26: Vergleich zwischen der experimentell bestimmten transienten Ketenpopulation (blau, durchgezogen) und drei ausgewählten Transienten für verschiedene Barrierenhöhen, die sich aus der Simulation ergeben. Die beste Anpassung (blau, gestrichelt) ergab sich in THF (links) für eine Barrierenhöhe von 1800 cm^{-1} , in 2-Butanol (rechts) für 500 cm^{-1} . Zum Vergleich sind jeweils Transienten für 100 cm^{-1} höhere sowie niedrigere Barrierenhöhen gezeigt (pink, gepunktet). Ähnlich zu Abbildung 9 in [91].

Barrierenhöhen zwischen THF und 2-Butanol lassen sich sinnvoll erklären. Während sie in THF bei etwa 1800 cm^{-1} liegt, ist sie in 2-Butanol mit etwa 500 cm^{-1} um ganze 1300 cm^{-1} niedriger. Ein derartige Differenz scheint vernünftig, da 2-Butanol als Alkohol über Wasserstoffbrückenbindungen in der Lage ist einen polaren Zwischenzustand zu stabilisieren. Der Unterschied der Frequenzfaktoren scheint mit mehr als einer Größenordnung sehr groß. Sie hängen im Rahmen der Theorie des Übergangszustands [136] gemäß $k_0 = \frac{kT}{h} \cdot \exp(\Delta S/R)$ von der Aktivierungsentropie ΔS ab. Diese berechnet sich aus der Entropiedifferenz von Übergangszustand und Ausgangssubstanz, in unserem Fall das Keten. Im polaren Lösungsmittel ist ΔS negativer und damit der Frequenzfaktor kleiner. Ein solcher Effekt konnte in anderen kinetischen Studien zur Lösungsmittelabhängigkeit bereits beobachtet werden [137].

3.5 Anregung in einen $n\pi^*$ -Zustand

Alle bislang vorgestellten zeitaufgelösten Experimente zur Photochemie von *o*NBA fanden mit einer Anregungswellenlänge zwischen 258 nm und 270 nm statt. Eine Zuordnung von Absorptionsbanden im experimentellen Spektrum anhand von quantenchemischen Rechnungen hatte gezeigt, dass Anregung bei diesen Wellenlängen zur Population des S_4 und des S_5 -Zustandes führt [61, 62]. Diese weisen beide $\pi\pi^*$ -Charakter auf. Unterhalb dieser beiden Zustände befinden sich drei $n\pi^*$ -Übergänge (S_1 - S_3) mit sehr geringen Oszillatorenstärken, deren Absorption sich bis etwa 400 nm erstreckt (siehe Abbildung 3.27). Neben der technisch leicht zu realisierenden Erzeugung der Anregung bei 258 nm ist es vor allem diese sehr niedrige Oszillatorenstär-

ke des S_1 -Zustandes, die zur Entscheidung für die kurzwelligere Anregung führte. Nichtsdestotrotz stellt sich die Frage, welchen Einfluss die Anregungswellenlänge auf die Photoreaktion hat und ob sich ein anderer Reaktionsmechanismus zeigen würde, regte man in den S_1 -Zustand an. Femtosekundenfluoreszenzspektroskopie, kombiniert mit transientser Absorption an allen drei NBA-Isomeren von Björn Heinz et al. [57, 59], lieferte bereits Indizien hierzu. Die gefundenen Ergebnisse wurden dahingehend interpretiert, dass nach Anregung in einen höhergelegenen Singulettzustand zunächst eine schnelle Relaxierung in den untersten angeregten Zustand (S_1) stattfindet. Aus diesem erfolgt dann die Triplet- und Ketenbildung sowie die innere Konversion in den Grundzustand. Allerdings fanden auch diese beiden Experimente bei Anregungswellenlängen von 258 beziehungsweise 270 nm statt. Daher wurden im Rahmen dieser Arbeit ergänzende Messungen durchgeführt, in denen die Anregung direkt in den S_1 -Zustand erfolgte.

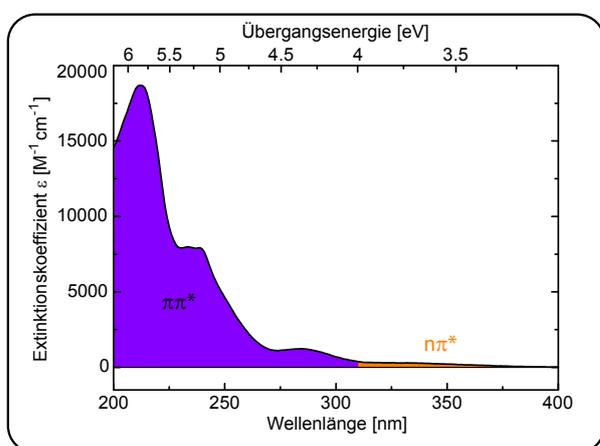


Abbildung 3.27: Absorptionsspektrum von *o*NBA in Gasphase. Bereiche in denen laut quantenchemischen Rechnungen [61, 62] $\pi\pi^*$ -Übergänge dominieren sind violett hinterlegt, Bereiche in denen $n\pi^*$ -Übergänge dominieren orange.

Abbildung 3.27 zeigt das Absorptionsspektrum von *o*NBA in Gasphase. Die Y-Achse stellt den Extinktionskoeffizienten ϵ in $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ dar, die X-Achse die Wellenlänge in nm und die Übergangsenergie in eV. Das Spektrum zeigt zwei Hauptbereiche: einen violetten Bereich für $\pi\pi^*$ -Übergänge (ca. 200–280 nm) und einen orangefarbenen Bereich für $n\pi^*$ -Übergänge (ca. 300–400 nm). Die Extinktion ist im violetten Bereich deutlich höher als im orangefarbenen Bereich.

Als Vorarbeiten mit nicht-zeitaufgelösten Untersuchungsmethoden wurden zunächst die Quantenausbeuten der Photoreaktion von NBA nach Anregung mit 266 nm (Frequenzvervierfachung eines Nanosekunden YAG-Lasersystems) und 355 nm (Frequenzverdreifachung eines Nanosekunden YAG-Lasersystems) verglichen. Die Berechnung der Quantenausbeute erfolgte über die Messung des sich ändernden Infrarotschwingungsspektrums bei Belichtung, um genau zu sein anhand der ausbleichenden NO_2 -Streckschwingungen von *o*NBA. Die bestimmten Quantenausbeuten weisen nur einen geringen Unterschied auf. Anregung bei 266 nm lieferte eine Quantenausbeute von 50 Prozent, in Übereinstimmung mit Literaturangaben [118, 130]. Anregung bei 355 nm lieferte 40 Prozent. Zusätzlich wurden zeitaufgelöste Messungen mit Abfrage im sichtbaren und im infraroten Spektralbereich durchgeführt unter Anregung in den S_1 -Zustand. Die dabei auftretende Triplet- und Ketenbildung wurde dann mit der bei Anregung in einen höheren Singulettzustand verglichen. Im Folgenden werden diese Ergebnisse vorgestellt.

3.5.1 Transiente Absorption im sichtbaren und ultravioletten Spektralbereich

Das Differenzsignal der zeitaufgelösten Absorptionsmessung mit Anregung bei 388 nm (Abb. 3.28) zeigt um den Zeitnullpunkt herum positives Signal annähernd über den gesamten Spektralbereich. Dieses steigt zu kleineren Wellenlängen hin an. Unterbrochen wird es nur durch einen spektral sehr schmalen negativen Beitrag um 440 nm exakt am Zeitnullpunkt. Hierbei handelt es sich um ein stimuliertes Raman-Signal, das durch die Wechselwirkung des Anregungsimpulses mit dem Weißlichtkontinuum entsteht. Dieses positive Raman-Signal

bedeutet einen Signalgewinn bei der betreffenden Wellenlänge und damit negatives Signal in der Darstellungsweise der Differenzabsorption. Der positive Gegenpart auf der Anti-Stokes-Seite ist um 345 nm ebenfalls schwach zu erkennen. Nach Zerfall der spektral breiten Absorption innerhalb etwa einer Pikosekunde wird der weitere Zeitverlauf von zwei Banden dominiert. Die langwelligere der beiden liegt mit knapp 450 nm exakt an der Position von der wir aus den Experimenten mit 258 nm Anregung wissen, dass das Keten absorbiert. Auch das zeitliche Verhalten dieser Bande ähnelt dem bei Anregung in einen höheren Zustand. Zunächst verschiebt sich diese Bande innerhalb der ersten Pikosekunden zu größeren Wellenlängen, einhergehend mit einer Verschmälerung. Diese ist besonders in den transienten Spektren zu erkennen, sowie im Bereich um 510 nm, wo das Schmälerwerden der langwelligeren Flanke zu beobachten ist. Der Zerfall dieser Bande um 450 nm erfolgt mit einigen hundert Pikosekunden. Von der zweiten Bande, die nach Zerfall des angeregten Zustandes zu erkennen ist, zeigt sich nur die langwellige Flanke am Rand des detektierten Spektralbereichs von 330 nm. Aufgrund der geringen Qualität dieser Bande lässt sich hier keine fundierte Aussage über den zeitlichen Verlauf treffen. Außerdem hatte sich bereits in den durchgeführten Experimenten mit höherer Anregungsenergie gezeigt, dass in diesem Spektralbereich bereits diverse Spezies absorbieren und eine

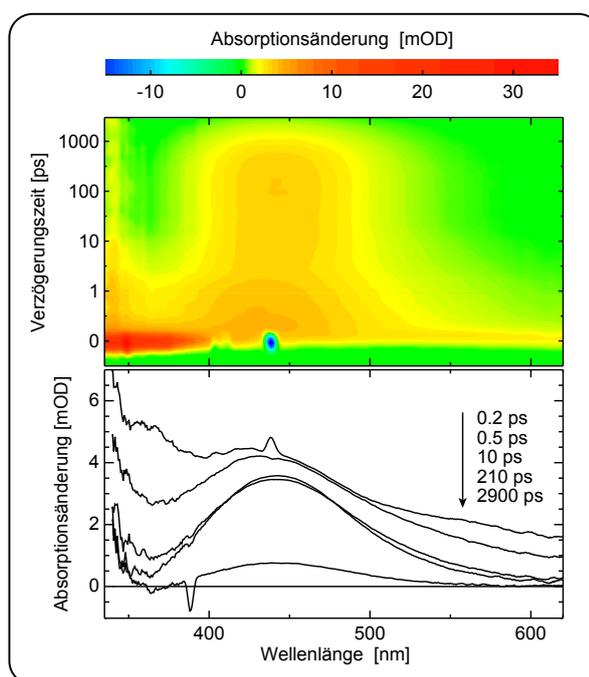


Abbildung 3.28: Transiente Absorption von *o*NBA in THF. Oben gezeigt ist die zweidimensionale Darstellung. Die zugehörige Farbkodierung ist oberhalb angegeben, die Zeitachse ist zwischen $-0,5$ ps und 1 ps linear und anschließend logarithmisch bis 3 ns. Unten sind transiente Spektren zu ausgewählten Verzögerungszeiten - im Graph angegeben - dargestellt.

sinnvolle Analyse in diesem Spektralbereich unmöglich machen. Wir wollen uns also im Folgenden nur auf die Bande um 450 nm fokussieren, die wir aufgrund ihrer

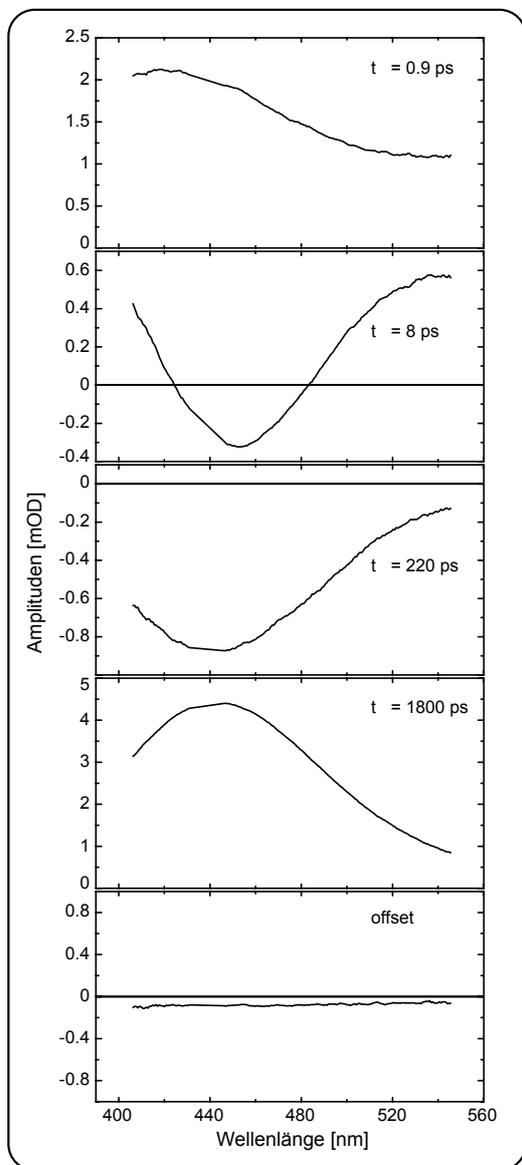


Abbildung 3.29: Amplitudenspektren zur transienten Absorption von *o*NBA nach Anregung bei 388 nm. Die Zeitkonstanten zum jeweils entsprechenden Graphen sind angegeben.

nicht auftaucht, war der inneren Konversion vom angeregten Zustand in den S_1 -Zustand zugeschrieben worden. Insofern unterstreicht das Fehlen dieses Prozesses, bei Anregung in den S_1 -Zustand mit 388 nm, diese Interpretation der Fluoreszenz-

spektralen Lage dem Keten zuschreiben wollen - die Bestätigung für diese Mutmaßung werden wir im nächsten Abschnitt anhand der Infrarotmessungen erhalten. Für eine quantitativere Analyse dieser Bande wurde eine multiexponentielle Anpassung durchgeführt (siehe Abbildung 3.29). Hierfür wurden vier Zeitkonstanten sowie ein Offset benötigt und damit also eine Zeitkonstante weniger als in den Experimenten mit höherenergetischer Anregung (Abschnitt 3.1). Das Amplitudenspektrum zur ersten Zeitkonstante von $\tau_1=0,9$ ps zeigt ausschließlich positives Signal, das zu kleineren Wellenlängen hin ansteigt. Das Spektrum zu τ_2 zeigt um 450 nm eine negative Bande an die sich sowohl kurz- als auch langwellig positives Signal anschließt. Die negative Bande im Amplitudenspektrum zu $\tau_3=220$ ps liegt im Bereich des positiven Differenzsignals und zeigt damit einen Anstieg dieser Bande an. Mit $\tau_4=1800$ ps zerfällt diese schließlich. Das Offset-Spektrum zeigt nur sehr schwach negatives Signal über den gesamten Bereich ohne erkennbare Struktur.

Ein Vergleich dieser Amplitudenspektren mit denen nach Anregung bei 258 nm (siehe Abb. 3.9) zeigt deutliche Übereinstimmungen. Abgesehen von dem ersten Amplitudenspektrum aus der höherenergetischen Anregung, das bei Anregung mit 388 nm fehlt, stimmen alle Amplitudenspektren im überlappenden Spektralbereich überein. Gleiches gilt für die Zerfallskonstanten. Damit kann die Zuordnung der einzelnen Prozesse anhand der bereits analysierten Messung erfolgen. Der Prozess mit 0,1 ps, der

experimente von Heinz et al. [57, 59]. Das erste Amplitudenspektrum, zu $\tau_1=0,9$ ps, zeigt demnach den Zerfall des S_1 -Zustandes. Sowohl das Amplitudenspektrum als auch die Zerfallszeit (258 nm \rightarrow 0,7 ps) decken sich mit der höherenergetischen Anregung. Das Schwingungskühlen zeigende Spektrum zu $\tau_2=8$ ps zeigt im Gegensatz zu der bisherigen Messung (258 nm \rightarrow 7 ps) nicht nur ein Minimum um 450 nm sondern tatsächlich negatives Signal. Die spektralen Verläufe sind jedoch ähnlich. Das durch das negative Signal parametrisierte Anwachsen der Bande in der Mitte zusammen mit einem Zerfall der Amplitude an den Ausläufern der Bande zeigt eindrucksvoll die Verschmälerung dieser Bande im Zusammenhang mit dem Schwingungskühlen. Auch bei Anregung in den S_1 -Zustand findet offensichtlich Ketenbildung aus dem Triplettzustand mit $\tau_3=220$ ps statt (258 nm \rightarrow 200 ps). Der Zerfall des Ketens findet dann mit $\tau_4=1800$ ps statt, verglichen mit der beinahe identischen Zeitkonstante von 2100 ps aus der Anregung mit 258 nm. Die bei Anregung mit 258 nm im Offsetspektrum beobachtete Absorptionsbande, die dem Zerfallsprodukt des Ketens, dem Lakton, zugeschrieben wurde, liegt bei 388 nm Anregung außerhalb des dargestellten Bereichs, wodurch sich hier eine reine Nulllinie ergibt.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass die transiente Absorption mit Anregung in den S_1 -Zustand die bisherige Interpretation der zeitaufgelösten Messungen sowie der Wellenlängenabhängigkeit der Quantenausbeute unterstreicht. Auch hier scheint eine zweiphasige Ketenbildung aus Singulett- und Triplettzustand stattzufinden. Der Zerfall des Ketens findet mit etwa 2 ns statt.

3.5.2 Zeitaufgelöste Spektroskopie im infraroten Spektralbereich

Auch wenn die Indizien aus der transienten Absorption eine klare Sprache sprechen, nämlich, dass auch bei Anregung in den S_1 -Zustand das Keten gebildet wird, so ist dennoch die Absorptionsbande bei 450 nm kein hieb- und stichfester Beweis. Diesen soll nun die Schwingungsspektroskopie, genauer gesagt die Infrarotspektroskopie erbringen.

Die in Abbildung 3.30 gezeigte Messung wurde am gleichen Aufbau wie die Messung aus Abschnitt 3.2 durchgeführt. Die Anregung erfolgte allerdings mit der verdoppelten Fundamentalen des Laser-Verstärker-Systems bei 400 nm anstelle der verdreifachten bei 266 nm. Sie führte demnach analog zur transienten Absorption zu einer Anregung des untersten angeregten Zustands, des S_1 -Zustands. Die extrem geringe Extinktion von α NBA bei dieser Wellenlänge ermöglicht nur die Beobachtung starker Infrarotresonanzen. Ohnehin liegt die stärkste und gleichzeitig charakteristischste Infrarotschwingung des Ketens bei 2100 cm^{-1} (Abb. 3.4), aufgrund der exponierten Lage in einem sehr günstigen Bereich. Daher wurde lediglich der Wellenzahlbereich um eben diese Schwingung gemessen (Abb. 3.30). Erst nach etwa einer Pikosekunde ist das bei der Messung auftretende Nullpunktsartefakt weit genug abgeklungen, um das positive Signal einer Bande um 2100 cm^{-1} erkennen zu lassen. Diese befindet sich zu Beginn des gezeigten Zeitbereichs bei etwa 2080 cm^{-1} und verschiebt dann innerhalb von etwa 10 ps auf ihre thermalisierte Position von 2100 cm^{-1} . Ob wie in

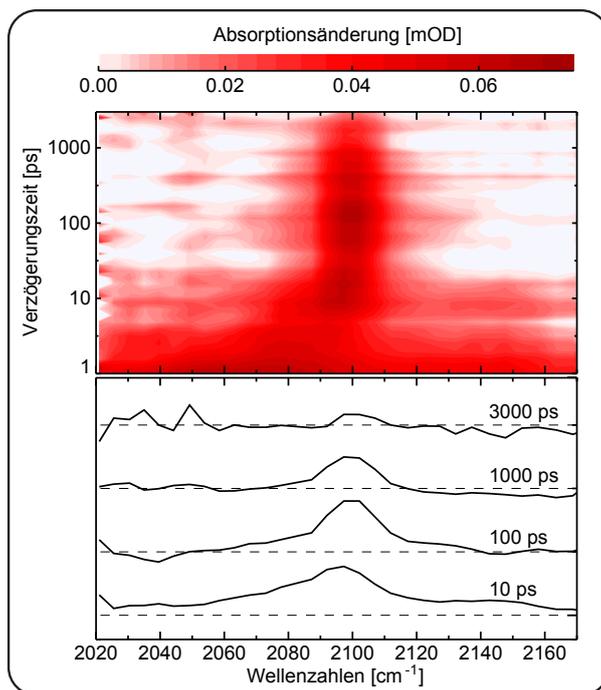


Abbildung 3.30: Darstellung der zeitaufgelösten Differenzdaten von *o*NBA nach Anregung mit 400 nm. Im betrachteten Bereich der typischen Ketenschwingung tritt nur positives Signal auf. Oben ist eine zweidimensionale Darstellung mit logarithmischer Zeitachse gezeigt, unten Spektren nach ausgewählten Verzögerungszeiten.

der transienten Absorption ein Anstieg dieser Bande durch Ketenbildung aus dem Triplettzustand stattfindet, lässt sich anhand dieser Messung weder bestätigen noch widerlegen, da die Qualität schlichtweg nicht ausreichend ist. Ebenso wenig wurde eine exponentielle Anpassung durchgeführt. Dennoch ist auch aus den Daten selbst erkennbar, dass der Zerfall des Ketens zwischen 1 ns und 3 ns, dem Ende des Detektionsbereichs, stattfindet. Sie deckt sich damit mit der transienten Absorption und liefert den endgültigen Beweis, dass das Keten auch bei Anregung in den S_1 -Zustand gebildet wird. Außerdem zeigt sie, dass der Großteil dieses Ketens bereits aus dem Singulettzustand entsteht.

3.5.3 Modellierung der Kinetik und Vergleich mit der Anregung in einen $\pi\pi^*$ -Zustand

Ein Vergleich von Transienten durch das Maximum der Ketenbande um etwa 450 nm (Abbildung 3.31) offenbart noch einmal eindrucksvoll die Gemeinsamkeiten und Unterschiede in der Photoreaktion nach Anregung mit 258 nm (violett) beziehungsweise mit 388 nm (blau). Signifikantester Unterschied ist die dominierende und innerhalb von 100 fs abfallende Absorption, die das stark positive Signal um den Zeitnullpunkt der 258 nm Messung verursacht (eventuell vorhandene Lösungsmittelbeiträge wer-

den in Abschnitt 5.3 diskutiert). Während sich hier an diesen starken Abfall der Zerfall des S_1 -Zustandes mit etwa 1 ps als weiterer Zerfall von Differenzabsorption anschließt, ist in der 388 nm Messung von Beginn an lediglich der S_1 -Zerfall mit 1 ps zu sehen. Erklärungswürdig ist allerdings die Tatsache, warum dieser Zerfall des S_1 -Zustandes nach Anregung mit 258 nm deutlich stärker zu sein scheint als nach der niederenergetischeren Anregung. Während der Abfall mit 1 ps in der 258 nm Messung deutlich erkennbar ist, äußert er sich in der 388 nm Messung sehr viel schwächer.

Bei der betrachteten Wellenlänge von 450 nm absorbieren sowohl der angeregte Zustand als auch das Keten. Ein stärkerer Abfall der Differenzabsorption einhergehend mit dem Zerfall des S_1 -Zustandes bedeutete daher eine geringere Ketenbildung. Eine solche müsste allerdings auch zu einer erniedrigten Quantenausbeute gegenüber der 388 nm Anregung führen, genau das Gegenteil ist aber der Fall. Tatsächlich liegt der Grund für diesen Abfall in der höheren Anregungsenergie. Anhand der Bandenanpassung an transiente Spektren konnten wir zeigen, dass ein erheblicher Teil des aus dem S_1 -Zustand gebildeten Ketens aufgrund der Schwingungsanregung sehr schnell zum Laktone weiterreagiert. Da bei der betrachteten Wellenlänge sowohl der S_1 -Zustand als auch das Keten absorbieren, wird hier auch dieser Ketenzzerfall beobachtet. Dieser findet mit ähnlicher Geschwindigkeit wie der S_1 -Zerfall statt, so dass hier eine Mischung aus beiden Effekten beobachtet wird. Bei Anregung mit 388 nm ist die Überschussenergie, die in Form von Schwingungsanregung zum Zerfall des Ketens führt, erheblich geringer, wodurch offensichtlich deutlich weniger Keten über den schnellen Kanal zerfällt. Im Fall der 388 nm Anregung beträgt die Überschussenergie ungefähr 17000 cm^{-1} , bei Anregung mit 258 nm etwa 30000 cm^{-1} , fast das Doppelte. Zur Analyse wie stark sich dieser Unterschied tatsächlich auswirkt, wurde auch mit der 388 nm Messung eine Anpassung der transienten Spektren durchgeführt. Ihre Ergebnisse sollen gleich diskutiert werden.

Zunächst jedoch wollen wir uns noch auf den weiteren Verlauf der Transienten konzentrieren. Nach einigen Pikosekunden, nachdem sowohl der S_1 -Zustand komplett zerfallen, als auch das Schwingungskühlen abgeschlossen ist, verhalten sich beide Transienten annähernd gleich. Einziger Unterschied ist ein zwar schwacher aber erkennbarer Anstieg mit den bereits angepassten 200 ps in der 258 nm Messung,

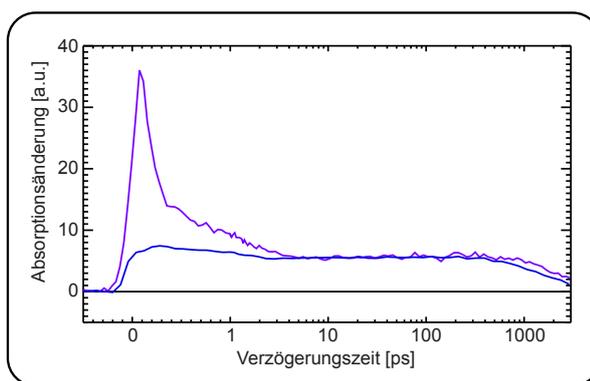


Abbildung 3.31: Vergleich von Transienten im Zentrum der Ketenbande bei Anregung mit 258 nm (violett) beziehungsweise 388 nm (blau). Die Graphen wurden auf das Plateau der Kettenabsorption nach etwa 10 ps skaliert. Auf der Abszisse ist die Zeit von -0,5 ps bis 1 ps linear, anschließend logarithmisch angetragen. Ähnlich zu Abbildung 1 in [53]

3 Heiße Grundzustandschemie: Wie Schwingungsanregung die Reaktionskinetik beeinflusst

während dieser bei 388 nm Anregung nicht zu erkennen ist. Von diesem Anstieg konnte gezeigt werden, dass er auf die Rekombination des aus dem Triplettzustand gebildeten Biradikals zurückzuführen ist. Auch wenn dieser mit bloßem Auge bei der niedrigeren Anregung nicht wahrnehmbar ist, so wurde die Zeitkonstante von ungefähr 200 ps in der multiexponentiellen Anpassung dennoch benötigt, um eine zufriedenstellende Anpassung zu erreichen.

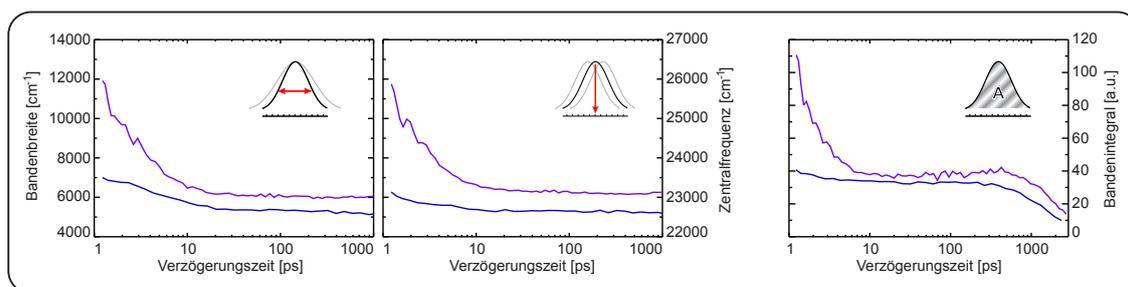


Abbildung 3.32: Parameter für Schwingungskühlen (links und mittig) und Ketenpopulation (rechts) aus der Gauß-Anpassung der transienten Absorptionsmessungen an *o*NBA nach Anregung mit 258 nm (violett) beziehungsweise 388 nm (blau).

Dies spricht dafür, dass auch hier Kettenbildung aus dem Triplettzustand auftritt, jedoch in geringerem Ausmaß als bei Anregung mit 258 nm. Legt man jeweils die Amplituden aus der multiexponentiellen Anpassung zugrunde, so werden bei 388 nm Anregung etwa 19 Prozent des mit 2 ns zerfallenden Ketens aus dem Triplettzustand gebildet (Abb. 3.5.3). Bei 258 nm Anregung hingegen 34 Prozent (Abb. 3.9). Zieht man in Betracht, dass im Fall der kurzwelligen Anregung, wie gezeigt, zu diesem Zeitpunkt bereits die Hälfte des Ketens zerfallen ist, ergeben sich 17 Prozent des insgesamt gebildeten Ketens, die über den Triplettzustand gebildet werden. Der Anteil des schnell zerfallenden Ketens konnte für die Anregung mit 388 nm nicht zuverlässig bestimmt werden, er dürfte aufgrund des großen Unterschiedes im Energieüberschuss jedoch sehr viel geringer ausfallen, so dass sich in diesem Fall die genannte Ausbeute von 19 Prozent nur geringfügig reduzieren dürfte. Alles in allem wird also wohl bei beiden Anregungswellenlängen ungefähr derselbe Anteil des Ketens über den Triplettzustand gebildet. Der augenscheinlich schwächere Anstieg im Fall der langwelligeren Anregung rührt daher, dass er auf einem stärkeren Beitrag des Ketens aus dem Singulettzustand beobachtet wird.

Wie groß der Anteil des Ketens ist, welches bei 388 nm Anregung bereits schwingungsangeregt zerfällt, soll wieder anhand einer Bandenanpassung in transienten Spektren analysiert werden. Beide Parameter für Schwingungsanregung, die diese Analyse liefert, zeigen nach 388 nm Anregung (blau) ein deutlich schwächer ausgeprägtes zeitliches Verhalten. So verändert sich die Bandenbreite innerhalb der ersten Pikosekunden nur um etwa 900 cm⁻¹, während die Ketenbande bei 258 nm Anregung (violett) um etwa 6000 cm⁻¹ schmaler wird (Abb. 3.32, links). Die Zeitdauer, bis die Moleküle ihren thermalisierten Zustand erreicht haben, ist in beiden Fällen

erwartungsgemäß gleich. Die Zentralfrequenz als zweiter Kühlparameter verhält sich wie bereits diskutiert vom zeitlichen Verhalten her sehr ähnlich zur Bandenbreite. Auch für 388 nm Anregung scheint dies der Fall zu sein (Abb. 3.32, Mitte). Auch hier zeigt sich bei der kurzwelligeren Anregung eine sehr viel stärkere Auslenkung innerhalb der ersten 10 ps, die aber erneut für beide Anregungen in etwa nach der selben Zeit auf den thermalisierten Wert abgenommen hat.

Die unskalierte Darstellung der Parameter für Schwingungskühlen (Abb. 3.32) liefert jedoch Überraschendes. Es zeigt sich nämlich ein Unterschied in sowohl der Position als auch der Breite zwischen beiden Anregungswellenlängen nach Abklingen der Schwingungsanregung. Prinzipiell stellt sich dadurch zunächst die Frage, ob also in beiden Experimenten überhaupt das gleiche Zwischenprodukt, das Ketten, gebildet wird. Anhand der zeitaufgelösten Infrarotmessung, die bei beiden Anregungswellenlängen die sehr charakteristische Bande bei 2100 cm^{-1} zeigt, lässt sich diese Frage bejahen. Hinzu kommt, dass die in der transienten Absorption beobachtete Bande nach etwa 10 ps ein annähernd identisches zeitliches Verhalten zeigt. Somit

kann es für die Unterschiede eigentlich nur zwei Gründe geben. Entweder die Anpassung funktioniert nicht zuverlässig oder die Überlagerung mit einer nicht parametrisierten Bande (beziehungsweise eine von der Gauß-Funktion abweichende Bandenform) führt zu dieser Diskrepanz. Um ein Urteil fällen zu können, sind in Abbildung 3.33 die original transienten Spektren nach 210 ps für beide Anregungswellenlängen gezeigt (blau - 388 nm; violett - 258 nm). Es zeigt sich, dass die langwellige Flanke der Ketenbande in beiden Messungen gut übereinstimmt. Die kurzwellige Flanke und das Maximum sind jedoch bei der Messung mit 258 nm Anregung zu kleineren Wellenlängen hin verschoben. Offensichtlich kommt diese Verschiebung durch die wesentlich stärkere Bande um 300 nm zustande, deren Ausläufer sich mit der Ketenabsorption überlagert. Diese gegenüber der 388 nm Messung deutlich stärkere 300 nm Bande rührt wahrscheinlich vom Lakton her (die Amplitudenspektren zeigen als einzige Ketenabsorption im Offset-Spektrum eine Bande in diesem Bereich), dass bei 258 nm Anregung zu etwa der Hälfte bereits aus dem heißen Keten gebildet wird. Obwohl die Anpassung der transienten Spektren mit einer gauß-förmigen Hilfsbande nach Augenmaß ein gutes Ergebnis lieferte, scheinen die absoluten Parameter durch diese leicht verändert zu werden. Die leicht veränderten absoluten Werte aus

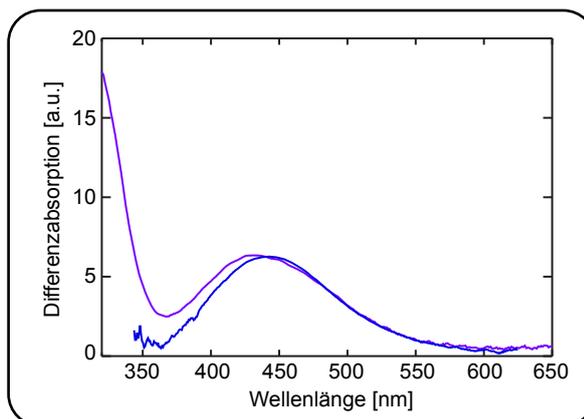


Abbildung 3.33: Differenzabsorptionen nach 210 ps bei Anregung mit 258 nm (violett) beziehungsweise 388 nm (blau). Zentraler Bestandteil ist die Ketenbande um 450 nm. Aufgrund der nötigen hohen optischen Dichte ist der Wellenlängenbereich für 388 nm eingeschränkt.

der Anpassung der transienten Spektren nach 258 nm und 388 nm Anpassung rühren also von der Überlagerung mit der Laktonbande her. Prinzipiell stellt dies kein Problem dar, da die Infrarotmessungen zeigen, dass es sich in beiden Messungen zweifelsfrei um das Keten handelt, das sich für diese Bande verantwortlich zeichnet, und die absoluten Werte in der Diskussion keine Rolle spielen. Wichtig ist allerdings die Frage, ob sich Änderungen der Laktonbande auch in den von uns diskutierten Parametern für die Ketenbande niederschlagen. Gehen wir zurück zu Abbildung 3.7 (Darstellung der transienten Absorption von NBA in THF nach Anregung mit 258 nm) und betrachten die Transiente (dunkelblau), die durch die Laktonbande führt. Ihr Verhalten ist erst nach 1 ps interessant, da auch erst nach dieser Zeit die Kühlparameter diskutiert wurden. Zwischen 1 ps und etwa 10 ps zeigt sich ein leichter Anstieg dieser Bande. Das folgende Plateau geht in einen schwachen Abfall zwischen etwa 80 ps und 800 ps über, gefolgt von einem erneuten Anstieg auf der Nanosekunden-Zeitskala. Im Gegensatz dazu zeigen die Kühlparameter eine starke Veränderung zwischen 1 ps und knapp 10 ps. Anschließend bleiben sie konstant. Es zeigt sich also keine Korrelation zwischen dem Verhalten der Laktonbande und den Kühlparametern der Ketenbande, was zu dem Schluss führt, dass die Anpassung der transienten Spektren verlässlich funktioniert, auch wenn sie leicht verschiedene absolute Werte für die beiden Anregungswellenlängen liefert. Nebenbei bemerkt beträgt der Unterschied in der Bandenposition zwischen beiden Anregungen ohnehin nur etwa 10 Prozent der Bandenbreite.

Modellierung über einen Arrhenius-Ansatz

In Abschnitt 3.4.3 konnte gezeigt werden, dass der zweiphasige Ketenzerfall mit einer Potentialbarriere zwischen Keten und Lakton und einem Arrhenius-Ansatz qualitativ wiedergegeben und damit erklärt werden kann. Besitzt dieses Modell tatsächlich Gültigkeit, so muss es auch bei Anregung mit 388 nm in den S_1 -Zustand das experimentell beobachtete Verhalten reproduzieren können. Insbesondere muss sich eine identische Potentialbarriere ergeben. Ein Vergleich der Integrale der Ketenbande aus der Anpassung im sichtbaren Spektralbereich bei Anregung mit 258 nm und 388 nm (Abb. 3.32) hatte bereits deutliche Unterschiede gezeigt. Zwar findet auch bei Anregung mit 388 nm ein zweiphasiger Ketenzerfall statt, die Amplitude des ersten Zerfalls ist jedoch wesentlich geringer als mit der kürzeren Anregungswellenlänge. Dieses Verhalten stimmt qualitativ mit dem Arrhenius-Modell überein. Die größere Anregungswellenlänge führt zu einer kleineren Überschussenergie des Ketens in Form von Schwingungsanregung, weshalb die Wahrscheinlichkeit, die Potentialbarriere zum Lakton aus der Schwingungsanregung heraus schnell zu überwinden sinkt. Neben dieser qualitativen Erklärbarkeit des Verhaltens soll nun auch das quantitative Verhalten überprüft werden. Hierzu wurden die Werte aus der Anregung mit 388 nm in das Modell aus Abschnitt 3.4.3 eingesetzt.

Aus der Überschussenergie von 17000 cm^{-1} bei 388 nm Anregung ergibt sich ein initialer Temperaturhub von etwa 900 K (Abb. 3.25). Ein Problem ergibt sich nun,

was die zeitliche Relaxierung auf Raumtemperatur angeht. Die Bandenverschiebung im infraroten Spektralbereich kann hier aufgrund der zu geringen Qualität der Messung nicht verwendet werden. Stattdessen muss also einer der beiden Parameter für Schwingungskühlen aus dem sichtbaren Spektralbereich biexponentiell angepasst und dieses zeitliche Verhalten dann für den Rückgang des Temperaturhubs auf Null verwendet werden. Problematisch ist hierbei die Entscheidung welcher der beiden Parameter eher eine lineare Abhängigkeit von der Temperatur aufweist. Nach Joens et al. [102] sollte sich die Zentralfrequenz linear, die Bandenbreite quadratisch mit der Temperatur verändern. Demnach wäre die Zentralfrequenz der geeignete Parameter. Bei Anregung mit 258 nm hatten wir allerdings beobachtet, dass beide Parameter identisches Verhalten zeigen. Bei Anregung mit 388 nm (Abb. 3.32) scheint es sogar so, dass die Zentralfrequenz eine stärkere Abhängigkeit von der Schwingungsanregung aufweist als die Breite. Hier ist zu bemerken, dass die genannte Herleitung von Joens et al. [102] für quadratische Potentiale Gültigkeit besitzt.

Die Gültigkeit dieser harmonischen Näherung ließe sich überprüfen, wenn der elektronische Übergang Schwingungsprogression aufwiese. Tatsächlich ist eine solche hier (Abb. 3.28) aufgrund der „ausgewaschenen“ Banden nicht zu erkennen. Daher kann auch die Überprüfung der Anharmonizität hier nicht durchgeführt werden. Die im Infraroten beobachtete Verschiebung (Abb. 3.30) weist auf Abweichungen vom harmonischen Verhalten (Anharmonizität) hin [91, 138]. Es sind zwei Typen von Anharmonizität zu unterscheiden: diagonale und außerdiagonale [104, 139]. Die diagonale betrifft Abweichungen vom harmonischen Verhalten entlang einer bestimmten Normalmode. Die außerdiagonale beschreibt den Einfluss anderer Normalmoden auf eine betrachtete Mode. Beide Arten der Anharmonizität spielen bei spektralen Verschiebungen im infraroten Spektralbereich eine Rolle. Der außerdiagonalen Anharmonizität wird oft größere Bedeutung beigemessen [88, 104]. Ihr Einfluss auf elektronische Übergänge dürfte eher gering sein. Daher kann aus dem im Infraroten beobachteten Verschiebungen nicht eindeutig geschlossen werden, dass die für die transiente Absorption im UV/Vis relevanten Potentiale

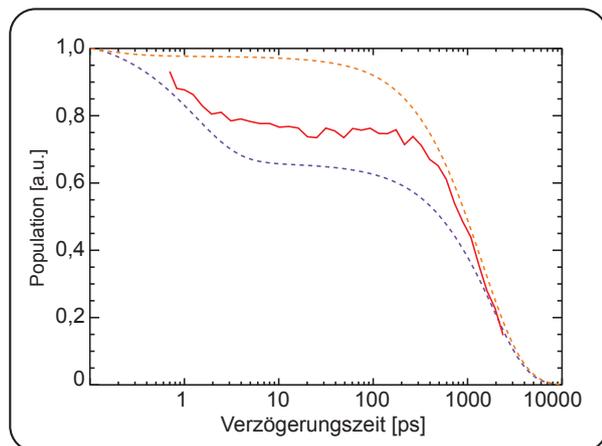


Abbildung 3.34: Vergleich zwischen dem Integral der an die Kettenbande angepassten Gauß-Funktion (rot) und simulierten Kettenpopulationen (gepunktet). Den beiden simulierten Kurven liegt unterschiedliches zeitliches Kühlverhalten zugrunde. Die violette Kurve basiert auf der Frequenzverschiebung im Sichtbaren, die orangefarbene Kurve auf der Bandenbreite. Als Zerfallskonstante des thermalisierten Ketens wurde der Wert aus der globalen multiexponentiellen Anpassung nach Anregung mit 388 nm verwendet (Abb. 3.29).

anharmonisch sind. Es kann aber ausdrücklich auch nicht ausgeschlossen werden. Des Weiteren ist die Qualität auch der Messung und Anpassung im sichtbaren Spektralbereich aufgrund der Probleme, die sich mit der sehr niedrigen Extinktion bei Anregung mit 388 nm ergeben, erheblich schlechter als bei 258 nm. Zusätzlich besteht der zeitaufgelöste Datensatz aus weitaus weniger Zeitschritten, was die multiexponentielle Anpassung unzuverlässiger macht. Deshalb wurde hier im Modell nicht ein zeitlicher Zerfall vorausgesetzt und die Potentialbarrierenhöhe variiert. Stattdessen wird davon ausgegangen, dass die bereits bestimmte Barrierenhöhe von 1800 cm^{-1} in THF genauer definiert ist, als es mit dem 388 nm Datensatz möglich ist. Daher wird diese Barrierenhöhe als gesichert angenommen. Beide Bandenparameter für Schwingungskühlen, Zentralfrequenz und Bandenbreite, wurden biexponentiell ab einer Verzögerungszeit von knapp 1 ps angepasst (um der Bildungszeit des Ketens Rechnung zu tragen wurde wieder eine Zeitnullpunktverschiebung von 0,4 ps eingeführt). Für die Bandenbreite ergeben sich Zerfallskonstanten von 1,7 ps (relative Amplitude von 0,27) und 5,6 ps (relative Amplitude von 0,73). Für die Zentralfrequenz ergeben sich Zeitkonstanten von 0,3 ps (relative Amplitude von 0,86) und 3,8 ps (relative Amplitude von 0,14). Erwartungsgemäß zeigen sich bei so unterschiedlichem Zerfallsverhalten auch deutliche Unterschiede in der simulierten Ketenpopulation (Abb. 3.34). Während bei Verwendung der Bandenbreite (orange) die Menge an Keten, die über den schnellen Kanal zerfällt, beinahe vernachlässigt werden kann, beträgt sie bei Verwendung der Zentralfrequenz mehr als 30 Prozent (violett). Der experimentell beobachtete Zerfall über den schnellen Kanal ist schwer abzuschätzen, da die Daten erst ab einigen hundert Femtosekunden verlässlich sind, er dürfte aber mit ungefähr 20 Prozent zwischen den beiden simulierten Werten liegen, mit leichten Vorteilen für die Zentralfrequenz. Somit ist es - in Ermangelung einer qualitativ hochwertigeren Infrarotmessung - schwer, Erkenntnisse aus diesen Simulationen zu gewinnen. Mit der angenommenen Barrierenhöhe von 1800 cm^{-1} ergab sich zumindest für beide Bandenparameter ein Verhalten, das größenordnungsmäßig mit dem Experiment übereinstimmt. Für quantitative Aussagen wären Bandenparameter aus dem Infraroten nötig, die die Relaxierung des Moleküls in seinen Schwingungsgrundzustand besser wiedergeben.

3.6 Zusammenfassung der Bildung und des Zerfalls des Ketens

In diesem Abschnitt wurde eine Vielzahl von Experimenten zur Aufklärung des Reaktionsmechanismus von *o*NBA vorgestellt und diskutiert. Diese ergänzen und bestätigen die bislang existierende Vorstellung von dessen Photoreaktion. Zunächst einmal bestätigen die Experimente mit 388 nm Anregung die Interpretation der bereits vorher durchgeführten Fluoreszenzmessungen. Unabhängig davon in welchen Zustand angeregt wird, erfolgt zunächst eine schnelle Relaxierung in den S_1 -Zustand. Neben innerer Konversion tragen dann auch Interkombination und Ketenbildung zu dessen

3.6 Zusammenfassung der Bildung und des Zerfalls des Ketens

Zerfall bei. Ein neu untersuchter Aspekt war der Einfluss der Schwingungsanregung auf dieses Keten. Hier konnte gezeigt werden, dass bereits ein erheblicher Teil des Ketens sehr schnell nach seiner Bildung aus dem Singulettzustand zerfällt. Grund hierfür ist die Überschussenergie nach der Anregung, die es dem Keten in Form von Schwingungsenergie ermöglicht, die Potentialbarriere zum Lakton zu überwinden. Erwartungsgemäß fällt dieser Anteil bei der niederenergetischeren Anregung geringer aus.

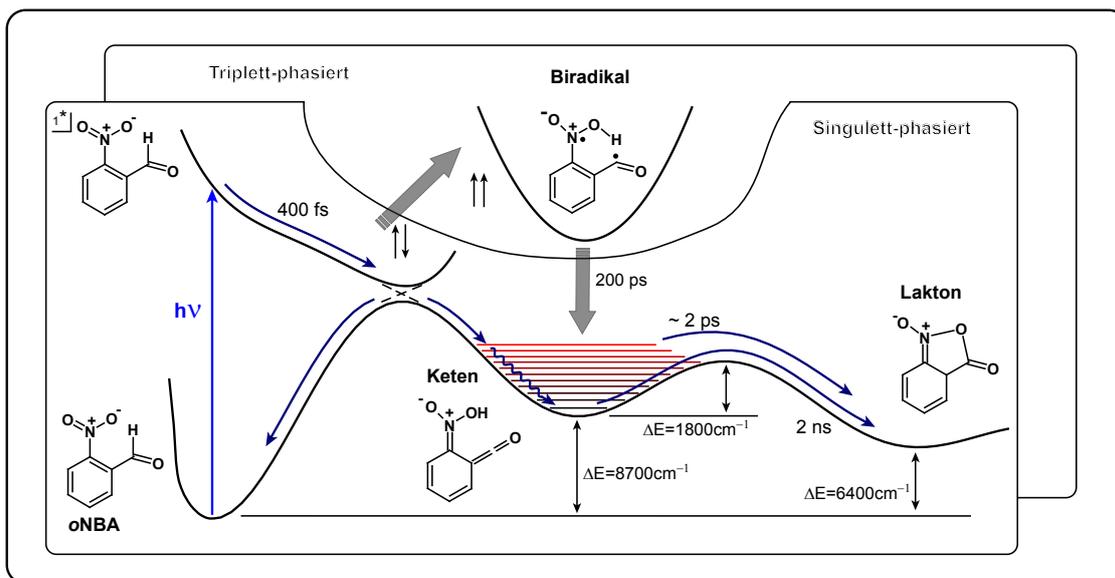


Abbildung 3.35: Modell der photochemischen Prozesse innerhalb der ersten 3 ns nach Photoanregung von *o*NBA. Die Potentialkurven dienen der qualitativen Veranschaulichung, die x-Achse entspricht nicht einer Reaktionskoordinate. Ähnlich zu Abbildung 10 in [91]

Neu entdeckt wurde das triplettphasierte Biradikal als Zwischenstufe vom Triplettzustand zum Keten. Seine Existenz erklärt das Fehlen der typischen doppelbandigen Triplettabsorption von *ortho*-Nitrobenzolverbindungen bei *o*NBA, die insbesondere auch bei *m*NBA zu beobachten ist. Noch kein Beweis konnte bislang für die Existenz des Laktons erbracht werden, allerdings zeigt die Diskrepanz sowohl der sichtbaren als auch der infraroten Daten, dass das Zerfallsprodukt des Ketens nicht mit dem Endprodukt Nitrosobenzoesäure übereinstimmt. Die Struktur des Laktons kann die starke Bande im Carbonylbereich der Infrarotmessungen erklären.

3 Heiße Grundzustandschemie: Wie Schwingungsanregung die Reaktionskinetik beeinflusst

4 Nitrotoluol - Modellsystem für viele Schutzgruppen

ortho-Nitrotoluol (*o*NT) ist die einfachste Verbindung der *ortho*-substituierten Nitrobenzole. Als einfaches Modellsystem soll es uns in diesem Abschnitt dienen, der Photochemie dieser Molekülgruppe weiter auf die Spur zu kommen. Neben *o*NT sollen noch drei weitere Moleküle in diesem Abschnitt behandelt werden, nämlich die beiden weiteren Isomere von Nitrotoluol, *meta*- (*m*NT) und *para*-Nitrotoluol (*p*NT) sowie das methylierte Derivat *ortho*-Ethyl-Nitrobenzol (*o*ENB). Die Strukturformeln aller vier Moleküle sind in Abbildung 4.1 zusammengestellt.

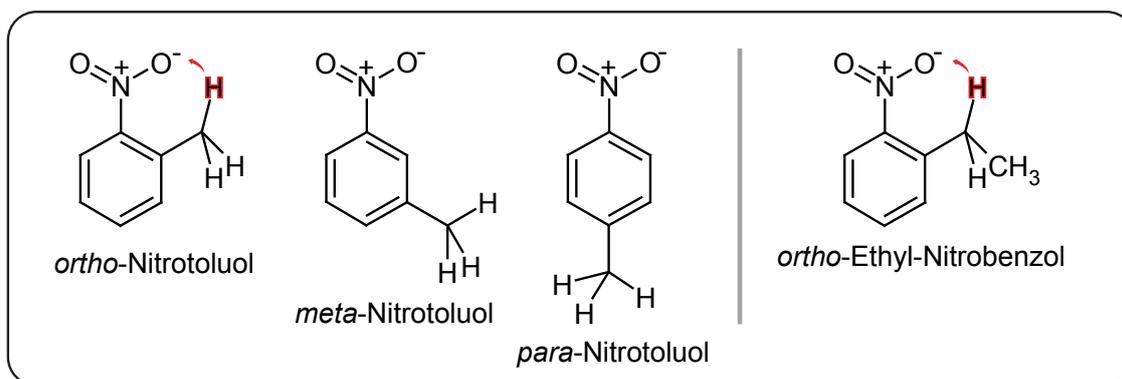


Abbildung 4.1: Strukturformeln der in diesem Abschnitt diskutierten Moleküle. Bei den beiden reaktiven Molekülen mit *ortho*-ständigem Substituenten ist der zur Nitrogruppe wandernde Wasserstoff rot markiert.

Nur die beiden *ortho*-substituierten Verbindungen *o*NT und *o*ENB zeigen Photoreaktivität. Der offensichtliche Grund hierfür ist „sterischer“ Natur. Der primäre Schritt der Photoreaktion von *ortho*-Nitrobenzolen ist der Wasserstofftransfer vom Substituenten zur Nitrogruppe (rote Pfeile in Abbildung 4.1) [40, 41, 49], wie wir ihn im vorigen Abschnitt zum Beispiel für *o*NBA nachweisen konnten. Bei den Isomeren mit Substituenten an *meta*- oder *para*-Position ist die räumliche Entfernung zu groß, weshalb der intramolekulare Wasserstofftransfer hier nicht stattfinden kann. Dennoch, oder gerade deshalb, sollen sie in diesem Abschnitt als Vergleichssubstanzen zum photoreaktiven Isomer *o*NT dienen, vor allem um den Triplettzustand zu identifizieren. Von vielen Nitrobenzolen sind hohe Triplettausbeuten bekannt. Für Nitrobenzol selbst wurde bereits 1968 von Hurley eine Triplettausbeute von 0,67 über ein Energie-Transfer-Experiment bestimmt [140]. Später wurde mit einem „transient grating Experiment“ ein noch höherer Wert von 0,8 ermittelt [47]. Den glei-

chen Wert für die Triplettausbeute geben Takezaki et al. in dieser Arbeit auch für die drei Nitrotoluolisomere an. Die ermittelten Triplettlebensdauern in Ethanol sind demnach 350 ps (*o*NT), 800 ps (*m*NT) und 600 ps (*p*NT). Auf ähnliche Zerfallszeiten der Triplettzustände kommen Yip et al. mittels Anreg-Abtast Absorptions-

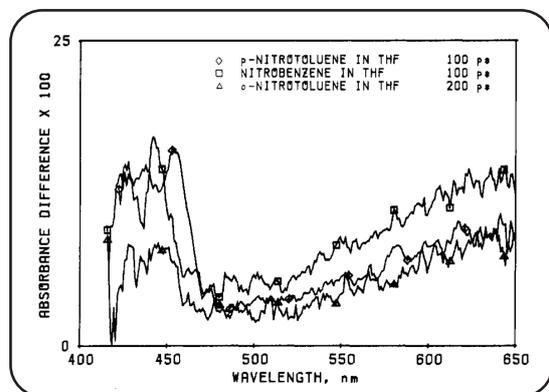


Abbildung 4.2: Transiente Absorptionsspektren von *o*NT, *p*NT sowie Nitrobenzol nach 100 ps. Diese Absorptionssignale werden jeweils dem Triplettzustand zugeschrieben. Mit Genehmigung von [45], Copyright 1984 American Chemical Society.

über einen Spektralbereich von 300-600 nm [49]. In soweit stimmen alle drei Nitrotoluolisomere in ihrem Verhalten überein. Nach Zerfall des Triplettzustandes bleibt bei *o*NT nun eine Bande bei 390 nm zurück. Diese wird dem vermuteten Intermediat der Photoreaktion, dem *aci*-Nitro-Tautomer, zugeschrieben [49]. Aus ihren transienten Absorptionsexperimenten schlossen Yip et al. auf eine Bildung dieses Tautomers aus dem Triplettzustand [45]. Schwörer und Wirz hingegen folgerten aus Experimenten mit höherer Zeitauflösung, dass die *aci*-Nitro-Bildung bereits aus dem angeregten Singulettzustand erfolgt [49]. Als Grundlage für ihre Vermutung diente eine Absorptionsbande um 400 nm, die bereits nach einigen Pikosekunden sichtbar ist und nach 2 ns immer noch existiert, nachdem der Triplettzustand bereits zerfallen ist (Abb. 4.3). Ein Problem bei der Interpretation dieser Messungen ist möglicherweise, dass auch der Triplettzustand eine Absorptionsbande in diesem Bereich aufweist [40, 45, 46]. Der Spektralbereich von 320 bis 500 nm in ihrem Experiment deckt die zweite langwelligere Absorptionsbande des Triplettzustandes nicht ab, wodurch eine getrennte Betrachtung des Triplettverhaltens in diesem Experiment nicht möglich ist.

und 600 ps (*p*NT). Auf ähnliche Zerfallszeiten der Triplettzustände kommen Yip et al. mittels Anreg-Abtast Absorptionsexperimenten im sichtbaren Spektralbereich [40, 45, 46]. Als charakteristische Triplettabsorption identifizieren sie eine doppelbandige Struktur mit Maxima bei 440 nm und 630 nm (siehe Abbildung 4.2). Apparativ bedingt konnten sie für die Bildungszeit des Triplettzustands lediglich eine obere Grenze von etwa 50 ps angeben. Der gleiche Wert wurde von Takezaki et al. wiederum in einem transient grating Experiment für den Zerfall des angeregten Singulettzustandes angegeben [141]. Die Absorption des angeregten Singulettzustandes erstreckt sich

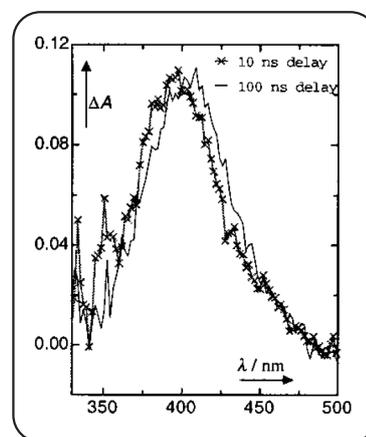


Abbildung 4.3: Nanosekunden-Differenzspektrum von *o*NT. Mit Genehmigung von [49], Copyright Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.

Im Gegensatz zu „echten“ photolabilen Schutzgruppen findet bei *o*NT keine Abspaltung statt, die Tautomerisierung zur *aci*-Nitro-Form ist (in nicht sauren Lösungsmitteln) fast vollständig reversibel [42, 43, 49]. Nebenprodukte werden lediglich mit einer Ausbeute von etwa 0,2 Prozent gebildet [49]. Diese Reversibilität der Tautomerisierung erschwert eine Bestimmung der *aci*-Nitro-Ausbeute. Da man durch das Verständnis der Reaktion von Nitrotoluol aber Erkenntnisse über das Verhalten von Nitrobenzolschutzgruppen allgemein erlangen will, ist sie von entscheidender Bedeutung. Ein H^+/D^+ -Austauschexperiment lieferte einen Wert von 0,9 Prozent [49]. In vielen nicht-wässrigen Lösungsmitteln findet sich ein zweiphasiger Zerfall der *aci*-Nitro-Bande. Biexponentielle Anpassung einer entsprechenden Absorptionsmessung liefert für die beiden Zeitkonstanten leicht verschobene Spektren. Aus diesem Grund wird der zweiphasige Abfall mit den beiden verschiedenen *aci*-Nitro-Tautomeren *Z* und *E* erklärt, deren Absorptionsbanden folglich leicht verschoben sein sollten. Der schnellere Zerfall ($2 \mu s$, Hexan) mit der langwelligeren Absorptionsbande wird dem *Z*-Isomer zugeordnet, der langsamere dem *E*-Isomer (60 ms , Hexan) [49]. In protischen Lösungsmitteln sowie Acetonitril findet sich ein monoexponentieller Abfall, der mit dem schnellen Gleichgewicht beider Spezies durch Protonaustausch über das Lösungsmittel erklärt wird.

Sämtliche bislang über *o*NT getroffenen Aussagen lassen sich prinzipiell auch auf *o*ENB übertragen. Der Grund, warum dieses Molekül im Rahmen dieser Arbeit zusätzlich zu *o*NT untersucht wurde, ist die Quantenausbeute der *aci*-Nitro-Bildung. In der transienten Absorption zeigte *o*ENB im Bereich der *aci*-Nitro-Bande eine stärkere Absorption als *o*NT, was auf eine höhere Quantenausbeute als die 0,9 Prozent von Nitrotoluol schließen lässt [49]. Damit sollte sich die Bildung des *aci*-Nitro-Tautomers leichter nachweisen lassen.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass bislang für den Zerfall des angeregten Singulettzustandes und damit die Bildung des Triplettzustandes lediglich eine obere Grenze von etwa 5 ps angegeben werden kann. Dieser Triplettzustand zerfällt auf der Zeitskala von einigen hundert Pikosekunden, übrig bleibt eine Absorptionsbande um 390 nm, welche dem *aci*-Nitro-Tautomer zugeschrieben wird. Die Quantenausbeute für die *aci*-Nitro-Bildung wird mit 0,9 Prozent angegeben. Verglichen mit ähnlichen Molekülen ist das ein sehr niedriger Wert (siehe Einleitung). Ob diese Bildung aus dem Singulettzustand, aus dem Triplettzustand oder eventuell aus beiden erfolgt, konnte bislang nicht abschließend geklärt werden.

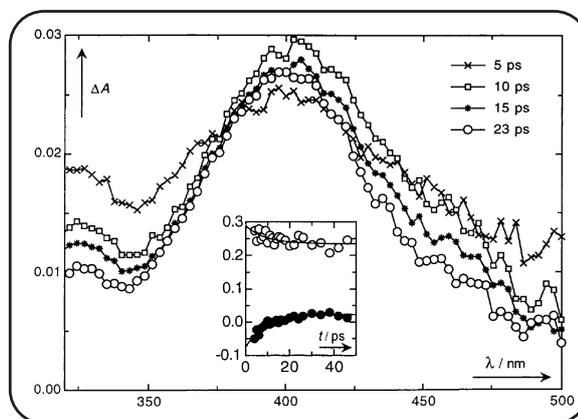


Abbildung 4.4: Pikosekunden-Differenzabsorption von *o*ENB. Mit Genehmigung von [49], Copyright Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.

Die von uns durchgeführten und im Folgenden vorgestellten Experimente zielen hauptsächlich darauf ab, Licht in eben diese Fragestellung zu bringen. Außerdem soll mit den uns zur Verfügung stehenden Methoden die Existenz des *aci*-Nitro-Tautomers zweifelsfrei nachgewiesen und seine Quantenausbeute bestimmt werden.

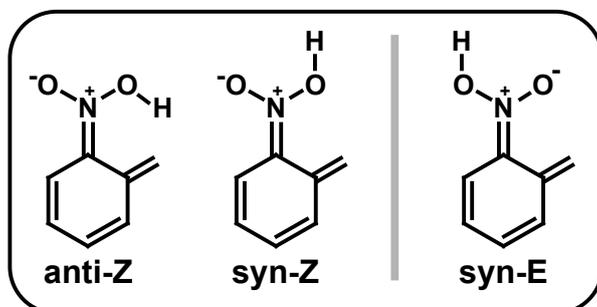


Abbildung 4.5: Strukturformeln der *aci*-Nitro-Isomere von *o*NT die wahrscheinlich im Verlauf der Photoreaktion eine Rolle spielen.

4.1 Transiente Absorption an Nitrotoluolen und Ethyl-Nitrobenzol

Die transienten Absorptionsmessungen der drei Nitrotoluolisomere und von Ethyl-Nitrobenzol wurden mit dem in Abschnitt 2.1.1 beschriebenen Aufbau unter den in Abschnitt 2.3.2 genannten Parametern durchgeführt. Diese Messungen sollen

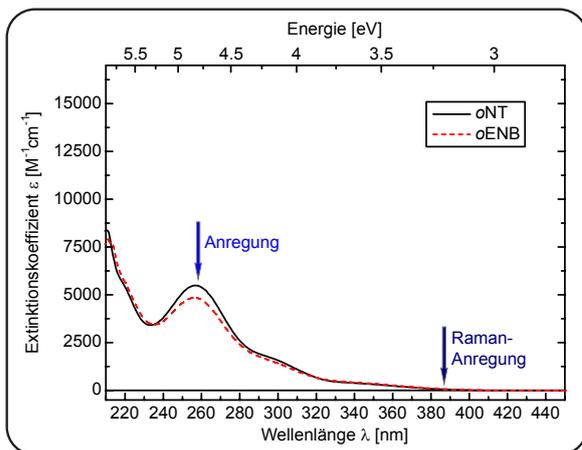


Abbildung 4.6: Absorptionsspektren von *o*NT und *o*ENB. Die Anregungswellenlänge der TA und FSRS-Experimente sowie die Wellenlänge des Raman-Anrege-Impulses sind mit Pfeilen gekennzeichnet.

uns zunächst dazu dienen, den Zerfall des Singulettzustandes und die Bildung und den Zerfall des Triplettzustandes zu identifizieren und zu verfolgen. Ziel ist es, einen Unterschied zwischen den reaktiven *ortho*-substituierten Molekülen, *o*NT und *o*ENB, zu den nicht-reaktiven Isomeren *m*NT und *p*NT herauszuarbeiten. Quantenchemische Rechnungen der mit unserer Gruppe kooperierenden Gruppe um Johannes Neugebauer haben gezeigt, dass Anregung bei 258 nm bei *o*NT zur Population eines $\pi\pi^*$ -Zustandes führt [92]. Zu längeren Wellenlängen schließen sich schwächere Übergänge mit $n\pi^*$ -Charakter an, die sich bis 400 nm erstrecken [91, 122].

4.1.1 *o*-, *m*- und *p*-Nitrotoluol

Die gemessenen Differenzabsorptionen der drei Nitrotoluolisomere sind in Abbildung 4.7 dargestellt. Aufgrund der offensichtlich großen Ähnlichkeit aller drei Nitrotoluolisomere sollen diese im Folgenden gemeinsam beschrieben werden. Nur auf signifikante Unterschiede wird extra eingegangen werden. Grundsätzlich weisen alle drei Messungen über den gesamten spektralen und zeitlichen Bereich nur positive Differenzsignale auf. Direkt um den Zeitnullpunkt herum ist ein starkes positives Signal zu erkennen, das sich über den gesamten Spektralbereich erstreckt, zu kürzeren Wellenlängen hin jedoch deutlich ansteigt. Dieses Signal zerfällt unterhalb der Apparatefunktion des Experiments von rund 200 fs. Übrig bleibt wiederum ein sich über den ganzen Spektralbereich erstreckendes Differenzsignal, dessen Anstieg zu kürzeren Wellenlängen hin jedoch ausgeprägter ist. Die Absorption nimmt dabei um etwa eine Größenordnung ab. Da sich die Absorptionsspektren beider Zerfälle über den Spektralbereich von 300-600 nm hinaus erstrecken, tragen wohl beide zu dem von Schwörer und Wirz als Zerfall des angeregten Singulettzustandes interpretierten Absorptionszerfall mit weniger als 5 ps bei [49]. Übrig bleiben anschließend jeweils zwei Banden um 700 nm und im Bereich zwischen 400 und 450 nm. Hier unterscheiden sich die beiden nicht-reaktiven Isomere *meta* und *para* vom reaktiven *ortho*-Isomer. Die beiden nicht-reaktiven Nitrotoluole zeigen hier eine sehr breite Absorptionsbande, die sich von unter 400 nm bis etwa 460 nm erstreckt. Sowohl

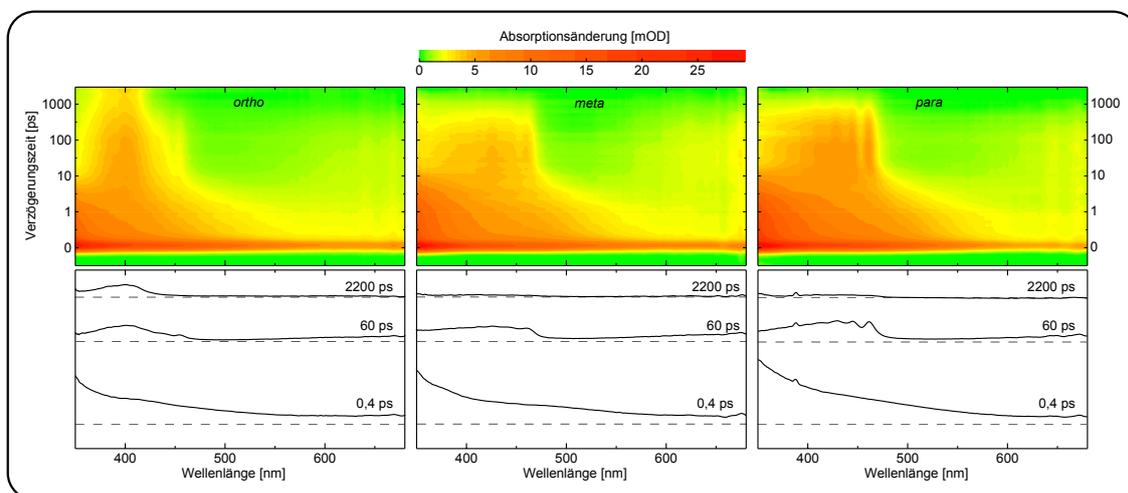


Abbildung 4.7: Kontourdarstellung der transienten Absorption von *ortho*- (links), *meta*- (mitte) und *para*-NT (rechts) in THF. Die Farbkodierung ist für alle Isomere identisch und oberhalb der zweidimensionalen Daten angegeben. Auf der Abszisse ist die Wellenlänge in nm jeweils in einem Bereich von 350 nm bis 680 nm angetragen. Auf der Ordinate ist die Zeit von -0,5 ps bis 1 ps linear angetragen, anschließend logarithmisch bis 3 ns. Unten sind jeweils transiente Spektren zu den angegebenen Verzögerungszeiten gezeigt. Alle drei Messungen wurden direkt nacheinander unter identischen Bedingungen durchgeführt.

diese Bande als auch die um 700 nm zerfallen mit der jeweils gleichen Zeitkonstante von einigen hundert Pikosekunden vollständig. Sowohl aufgrund der Zerfallszeit als auch der spektralen Absorptionscharakteristik handelt es sich hier wohl um die Triplettabsorption [40, 45, 46]. Nach 3 ns ist kein Absorptionssignal mehr erkennbar, in Übereinstimmung mit der vernachlässigbaren Quantenausbeute. *ortho*-Nitrotoluol zeigt um 700 nm die gleiche Absorption wie die beiden nicht-reaktiven Isomere. Auch hier zerfällt sie auf der Zeitskala von einigen hundert Pikosekunden. Die kurzwelligere Absorptionsbande hingegen besitzt ein „blauverschobenes“ Maximum um 400 nm. Diese zerfällt nicht vollständig, sondern nimmt mit einigen hundert Pikosekunden lediglich auf ein konstantes Niveau ab. Nach 3 ns bleibt diese eine schmale Absorptionsbande bestehen, deren Absorption mit der übereinstimmt, die in der Literatur dem *aci*-Nitro-Tautomer zugeschrieben wird [49]. Was den Triplettzustand bei *o*NT angeht, so zeigt die Bande um 400 nm bis etwa 200 ps einen schwachen Ausläufer, der bis ungefähr 460 nm reicht, wie die Triplettbande bei *m*- und *p*NT. Dieser zerfällt gemeinsam mit der Bande um 700 nm und wird deshalb dem Triplett zugeschrieben. Im Bereich zwischen 390 nm und 460 nm scheint es also so, als sähen wir eine Überlagerung aus Triplettabsorption und *aci*-Nitro-Absorption. Der Zerfall des Triplettzustandes führt somit zum Abfall des Maximums bei 400 nm, was übrig bleibt ist das *aci*-Nitro-Tautomer. Dies ist ein erster Hinweis darauf, dass zumindest ein Teil des *aci*-Nitro-Tautomers aus dem Singulettzustand gebildet wird.

4.1.2 *o*-Ethyl-Nitrobenzol

Auch die Differenzdaten aus der transienten Absorption von *o*ENB zeigen über den gesamten spektralen und zeitlichen Bereich nur positive Beiträge. Um den Zeitnullpunkt erhebt sich erneut ein sehr starkes positives Signal über den gesamten Wellenlängenbereich, dessen Zerfallszeit unterhalb der Apparatefunktion liegen muss. Ein deutlich schwächeres Signal, das sich ebenfalls über den gesamten Spektralbereich zu erstrecken scheint, zerfällt dann mit einer Konstanten von etwa 1 ps. Übrig bleiben drei Absorptionsbanden. Die schwächste der dreien um 700 nm kann nach unseren bisherigen Erkenntnissen wieder dem Triplettzustand zugeordnet werden. Eine deutlich stärkere Absorptionsbande befindet sich um 400 nm. Daran angeschlossen ist noch eine schmale Absorptionsbande um 330 nm erkennbar. Während die Bande um 700 nm nun gleiches Verhalten wie bei *o*NT zeigt, nämlich einen Zerfall mit der typischen Triplettzerfallszeit von Nitrobenzolen mit mehreren hundert Pikosekunden, unterscheidet sich das der Bande um 400 nm.

Bei *o*NT hatten wir eine Absenkung der Bande auf ein niedrigeres Niveau mit der Triplettzerfallszeit beobachtet. Bei *o*ENB scheint diese Bande gegen Ende des detektierten Zeitfensters anzusteigen. Betrachtet man die Transiente im Maximum dieser Bande (Abbildung 4.8, links) offenbart sich ein noch komplexeres Verhalten. Bevor sie tatsächlich mit einigen Nanosekunden noch einmal ansteigt, zeigt sie zunächst einen leichten Abfall mit einer ähnlichen Zerfallszeit wie die Triplettbande um 700 nm. Dies lässt sich mit einer einfachen Bildung des *aci*-Nitro-Tautomers aus dem Triplettzu-

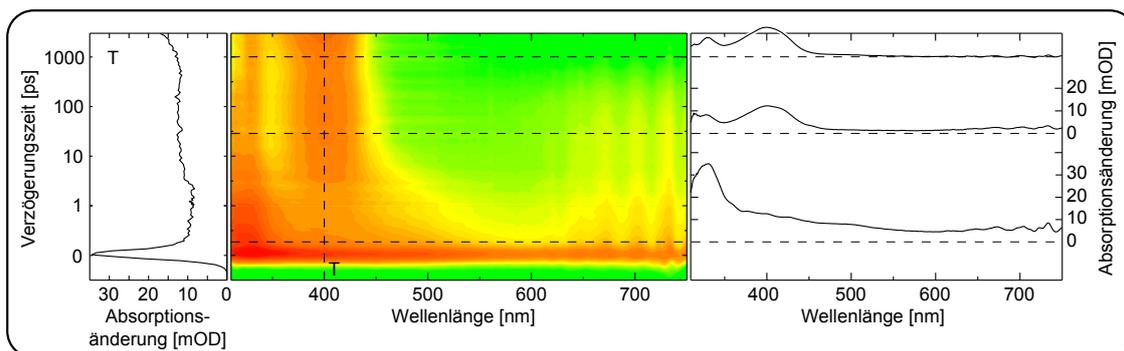


Abbildung 4.8: Differenzdaten der transienten Absorption von *o*ENB in THF. Mittig ist eine Kontourdarstellung gezeigt. Links schließt sich eine Darstellung ausgewählter Transienten, rechts transiente Spektren an. Die Zeitachse ist von -0,5 ps bis 1 ps linear, anschließend logarithmisch aufgetragen. Die Wellenlänge der Transienten sowie die Verzögerungszeiten der transienten Spektren sind durch gestrichelte Linien in der Kontourdarstellung angezeigt. Ähnlich zu Abbildung 3 in [92]

stand nicht erklären. Wenn dem so wäre, beobachtete man lediglich einen Anstieg beziehungsweise einen Abfall auf ein anderes Niveau. Die Höhe des neuen Niveaus hinge dabei von den Extinktionskoeffizienten von Triplett und *aci*-Nitro-Tautomer ab sowie von der Ausbeute. Ein Abfall kombiniert mit einem verzögerten Anstieg wie wir ihn hier sehen, lässt sich nur mit einem, bislang unbekanntem, Zwischenprodukt erklären, das aus dem Triplettzustand zunächst gebildet wird und dessen Zerfall dann zur Bildung des *aci*-Nitro-Tautomers führt. Zur Natur dieses Intermediats später mehr (Abschnitt 4.6).

4.1.3 Quantitative Analyse mittels globaler multiexponentieller Anpassung

Nach der qualitativen Bewertung der Ergebnisse aus der transienten Absorption der drei Nitrotoluole und von *o*-Ethyl-Nitrobenzol soll nun eine quantitative Analyse folgen. Hierzu wurden alle vier Messungen einer multiexponentiellen Anpassung unterzogen. Die Anzahl der gewählten Zeitkonstanten motiviert sich demnach wie folgt: Eine Rate wird für den schnellen Zerfall unterhalb der Apparatefunktion angesetzt. Eine weitere wird für den zweiten, sich ebenfalls über den gesamten Spektralbereich erstreckenden Zerfall um 1 ps angenommen. Hinzu kommt eine Zeitkonstante für den Triplettzerfall von einigen hundert Pikosekunden. Außerdem hatte sich für *o*ENB ein verzögerter Anstieg der *aci*-Nitro-Absorption gezeigt. Für diesen müssen wir eine weitere Zeitkonstante ansetzen. Da wir für Nitrotoluol und Ethyl-Nitrobenzol gleiches Verhalten annehmen, verwenden wir diese zusätzliche Zeitkonstante auch in der multiexponentiellen Anpassung von *o*NT. In der Tat zeigt sich bei Verzicht auf diese Zeitkonstante eine nur unbefriedigende Anpassung der Messdaten zu späten Zeiten und im Bereich des Schwingungskühlens (Abb. 4.9). Letzendlich kommen wir so auf

eine Anzahl von vier benötigten exponentiellen Zerfallskonstanten und einen Offset für die reaktiven Isomere. Bei der Anpassung der experimentellen Daten zeigte sich allerdings, dass damit zwar im Bereich des Schwingungskühlens eine gute Anpassung vorliegt, gegen Ende des Zeitbereichs ist sie immer noch unbefriedigend. Zieht man noch eine zusätzliche Zerfallskonstante in Betracht, wird eine ausreichend gute Übereinstimmung aus Anpassungsfunktion und Daten erreicht (Abb. 4.9, rechts). Es werden im Folgenden also fünf exponentielle Zerfallskonstanten und ein Offset zur Parametrisierung der zeitaufgelösten Differenzdaten von *o*NT und *o*ENB verwendet.

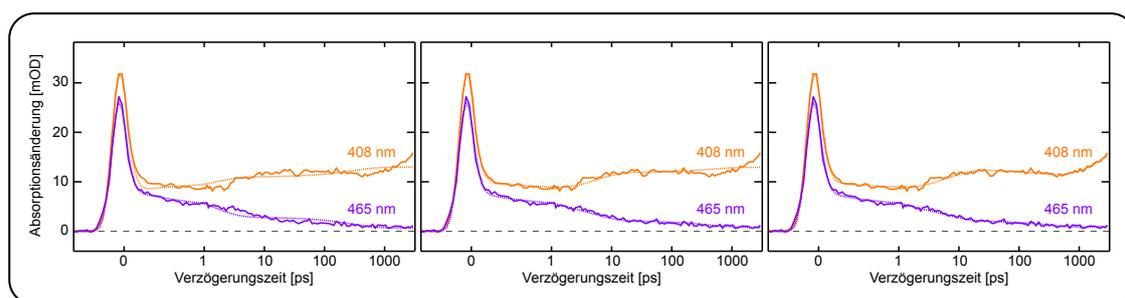


Abbildung 4.9: Beispielhafte Transienten aus dem Datensatz von *o*ENB (durchgezogen) mit den jeweiligen Anpassungskurven (gepunktet). Von links nach rechts wurde die Anzahl der exponentiellen Zerfallskonstanten von drei nach fünf erhöht. Als exponentielle Zerfallskonstanten ergeben sich: Links - 3 Zerfallskonstanten: 0,04 ps, 1,4 ps, 290 ps, Offset; Mitte - 4 Zerfallskonstanten: 0,04 ps, 0,7 ps, 5 ps, 450 ps, Offset; Rechts: 5 Zerfallskonstanten: 0,04 ps, 0,8 ps, 6 ps, 410 ps, 1750 ps, Offset

Um diese intuitive/subjektive Wahl zu rechtfertigen, wurde mit den experimentellen Daten außerdem eine Singularwertzerlegung durchgeführt [100]. Diese führt für *o*NT zu einer Anzahl von vier benötigten Zeitkonstanten, für *o*ENB zu sechs. Da wie gesagt für beide Moleküle der gleiche Mechanismus vermutet wird, der lediglich mit unterschiedlichen Quantenausbeuten auftritt, führt uns diese Analyse auf den gleichen Wert wie die vorige subjektive Abschätzung. Für die nicht-reaktiven Isomere *m*NT und *p*NT zeigt sich auch mit einer Zeitkonstante weniger eine ausreichende Übereinstimmung, was natürlich darauf zurückzuführen ist, dass hier keine *aci*-Nitro-Bildung stattfindet, die ja hinter der letzten Zeitkonstante der reaktiven Spezies vermutet wird.

Nitrotoluole

Die Amplitudenspektren der drei Nitrotoluolisomere aus der multiexponentiellen Anpassung sind in Abbildung 4.10 gezeigt. Für die Zerfallskonstanten τ_1 - τ_4 sowie den Offset sind jeweils die Amplitudenspektren der Isomere *ortho* (schwarz), *meta* (rot) und *para* (blau) zusammen dargestellt. Das Spektrum zu τ_5 existiert nur für das *ortho*-Isomer, für das eine Zerfallskonstante mehr verwendet wurde und wird daher einzeln dargestellt. Die Zeitkonstanten, die sich aus der Anpassung ergeben, sind in

Tabelle 4.1 zusammengefasst.

In Übereinstimmung mit der bereits veröffentlichten Messung von *o*NT in THF [92] zeigen die in Abbildung 4.10 gezeigten Amplitudenspektren für die erste Zerfallskonstante ein starkes positives Signal über den gesamten Bereich von 350 nm bis 680 nm. Alle drei Amplitudenspektren der drei Isomere sind in Höhe und Form ähnlich. Die entsprechenden Zeitkonstanten von 0,04 beziehungsweise 0,05 ps sind ebenfalls als identisch anzusehen, jedoch liegen die Zahlwerte deutlich unterhalb der Apparatefunktion, wodurch ihr genauer Wert einer nicht zu vernachlässigenden Unsicherheit unterworfen ist. Die spektrale Signatur sowie der Zerfall innerhalb von 100 fs zeigen große Übereinstimmung mit dem Verhalten von Nitrobenzaldehyden. Deren Verhalten wurde in Kapitel 3 ausführlich diskutiert. Die in [92] veröffentlichten Rechnungen zeigen, dass Anregung von *o*NT mit 258 nm, wie auch für die Nitrobenzaldehyde, zur Population eines höheren Singulettzustandes S_n führt. Unterhalb schließen sich $n\pi^*$ -Zustände deutlich niedrigerer Oszillatorenstärke an. Aufgrund dieser Ähnlichkeiten, die sich überdies auch in den statischen Absorptionsspektren zeigt, ordnen wir die ersten Zerfallskonstanten den gleichen Prozessen wie bei den Nitrobenzaldehyden zu. Demnach spiegelt die erste Zerfallskonstante den Übergang des angeregten S_n -Zustands in den untersten angeregten Zustand wieder.

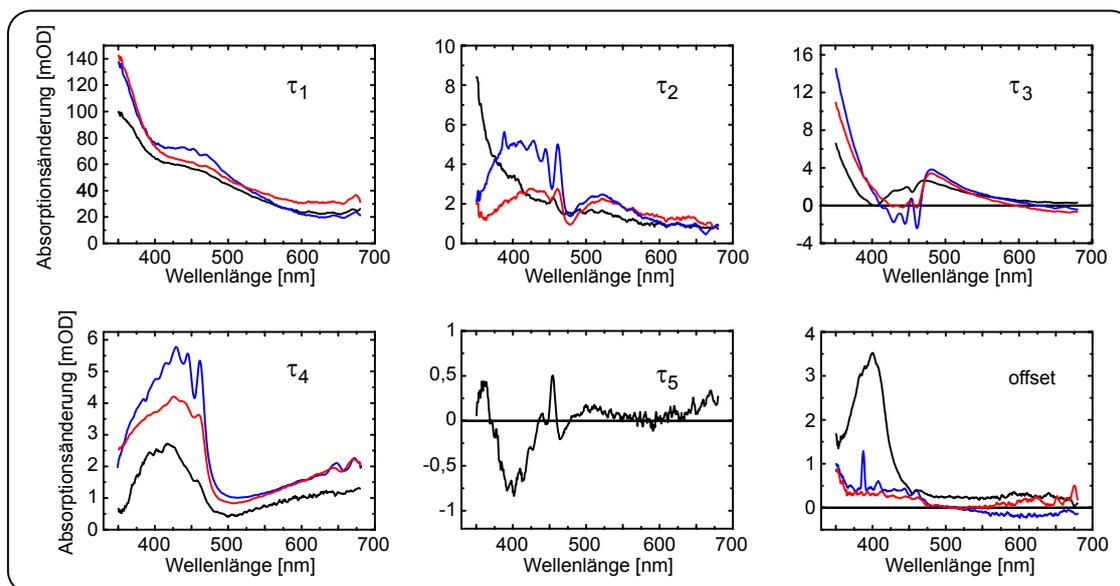


Abbildung 4.10: Amplitudenspektren der drei Nitrotoluolisomere *ortho* (schwarz), *meta* (rot) und *para* (blau) von oben links nach unten rechts. τ_5 parametrisiert die Bildung des *aci*-Nitro-Tautomers aus dem Triplett-Biradikal und existiert daher nur für *ortho*-Nitrotoluol.

Das zweite Amplitudenspektrum, mit einer Zerfallskonstante von rund 1 ps, zeigt den Zerfall dieses S_1 -Zustandes. Obwohl laut Literatur [47] die Bevölkerung eines Triplettzustandes mit etwa 80 Prozent hauptsächlich für den Zerfall des Singulettzu-

standes verantwortlich ist, unterscheiden sich hier die Amplitudenspektren zwischen *o*NT sowie *m*NT und *p*NT. Während *o*NT noch einmal einen stetigen Anstieg zu kürzeren Wellenlängen hin zeigt, werden die Spektren von *m*NT und *p*NT von einer Bande zwischen 400 und 450 nm dominiert. In keinem der drei Spektren lässt sich eine klare Signatur der Triplett- oder *aci*-Nitro-Bildung erkennen. Dass alle drei Spektren auch durchweg positiv sind zeigt, dass das Spektrum des zerfallenden S_1 -Zustandes dieses Amplitudenspektrum dominiert.

	τ_1 [ps]	τ_2 [ps]	τ_3 [ps]	τ_4 [ps]	τ_5 [ps]
<i>o</i> NT	0,05	0,7	5	440	1000
<i>m</i> NT	0,04	1	6	770	-
<i>p</i> NT	0,04	1	5	830	-
<i>o</i> NT [92]	0,05	0,9	7	430	1300
[142]	-	-	-	450	-
<i>m</i> NT [142]	-	-	-	800	-
<i>p</i> NT [142]	-	-	-	600	-

Tabelle 4.1: Zeitkonstanten aus der multiexponentiellen Anpassung der transienten Absorption der drei Nitrotoluolisomere. Die zugehörigen Amplitudenspektren sind in Abbildung 4.10 dargestellt. Messungen aus [92] wurden in THF durchgeführt, Messungen aus [142] in Heptan.

Die Amplitudenspektren zu τ_3 zeigen am langwelligen Rand des gezeigten Spektralbereichs kein Signal, dann eine sigmoidale Struktur um 470 nm und anschließend ein stark ansteigendes Signal hin zu kleineren Wellenlängen. Die charakteristische sigmoidale Struktur [93, 96] sowie die zugehörigen Zeitkonstanten um 5 ps [93, 104] sind wieder typische Anzeichen für Schwingungskühlen. Die stark ansteigende Flanke am kurzwelligen Ende des detektierten Spektralbereichs könnte demnach dem Kühlen des bei höheren Energien stärker absorbierenden Grundzustandes zuzuschreiben sein.

Bei dem τ_4 -Prozess handelt es sich eindeutig um den Zerfall des Triplettzustandes. Bei allen drei Isomeren zeigt sich die aus der Literatur bekannte doppelbandige Struktur [40, 45, 46]. Die Zerfallskonstante für die reaktive Spezies *o*NT von 440 ps stimmt mit den Literaturwerten für diesen Triplettzerfall überein (siehe Tabelle 4.1). Für eine *aci*-Nitro-Bildung gibt es hier kein Indiz. Für die nicht-reaktiven Isomere finden wir eine längere Triplettlebensdauer von etwa 800 ps. Die von Takezaki et al. beschriebene Zerfallszeit von 800 ps für *m*NT [142] stimmt damit überein. Der berichtete Wert für *p*NT ist mit 600 ps kleiner als der von uns gefundene, liegt jedoch in der gleichen Größenordnung. Auffallend ist die Form der Triplettbanden um 400 nm. Sie zeigen für alle drei Isomere starke Modulationen. Analyse dieser Modulationen für *p*NBA ergibt äquidistante Maxima von etwa 800 cm^{-1} . Ein Energieabstand also, der im Bereich typischer Molekülschwingungen liegt, weshalb es sich bei dieser

Struktur allem Anschein nach um Schwingungsprogression handelt.

Das Amplitudenspektrum zu τ_5 zeigt eine negative Bande um 400 nm. Diese stimmt spektral mit der Position der einzigen Bande im Offset-Spektrum überein. Diese verbleibende Bande passt zu der Absorptionscharakteristik die in der Literatur dem *aci*-Nitro-Tautomer zugeordnet wurde [49]. Dies legt die Vermutung nahe, dass die Zeitkonstante τ_5 die verspätete Bildung von *aci*-Nitro-Tautomer aus dem Triplettzustand widerspiegelt. Anhand des Amplitudenverhältnisses dieser Bande im Spektrum zu τ_5 und dem Offset-Spektrum lässt sich abschätzen, dass etwa 25 Prozent des insgesamt gebildeten *aci*-Nitro-Tautomers aus dem Triplettzustand entsteht. Folglich müssen drei Viertel bereits aus dem Zerfall des Singulettzustandes mit τ_2 gebildet worden sein. Dies erklärt auch den Unterschied zwischen den Isomeren in diesem Amplitudenspektrum sowie die spektrale Verschiebung der sigmoidalen Struktur im Spektrum zu τ_3 um etwa 50 nm. Hier dominiert bei *o*NT das Kühlen des *aci*-Nitro-Tautomers anstatt des reinen Triplets wie bei *m*- und *p*NT. Das Offset-Spektrum zeigt sowohl für *m*NT als auch für *p*NT lediglich Nullpunktrauschen, wiederum ein klares Anzeichen dafür, dass beide keine Photoreaktion durchführen.

Ethyl-Nitrobenzol

Die Amplitudenspektren aus der multiexponentiellen Anpassung von *o*ENB sind in Abbildung 4.11 gezeigt (schwarz). Zum Vergleich und zur Erleichterung der Diskussion sind die Amplitudenspektren einer unter identischen Bedingungen durchgeführten Messung von *o*NT (grau, gestrichelt) unterlegt. Es handelt sich dabei nicht um die in Abschnitt 4.1.1 gezeigte und im vorigen Abschnitt diskutierte Messung von *o*NT, daher können Abweichungen, insbesondere was die Amplituden angeht, zu dieser Messung auftreten. Bei den in diesem Abschnitt gezeigten Messungen handelt es sich um die bereits in [92] veröffentlichten Daten von *o*NT und *o*ENB. Die Zeitkonstanten, die sich aus der multiexponentiellen Anpassung für beide Moleküle ergeben, sind in Tabelle 4.2 zusammengefasst.

Was nun die Amplitudenspektren selbst angeht, unterscheiden sich die von *o*ENB und *o*NT qualitativ kaum, wie nach den Kontourdarstellungen und der Literatur [49] zu erwarten. Aus diesem Grund soll die Diskussion dieser Amplitudenspektren im Folgenden möglichst knapp und bezogen auf die Diskussion derer von *o*NT durchgeführt werden.

Das Amplitudenspektrum zu τ_1 ist über den gesamten Spektralbereich positiv. Da in diesen Messungen weiter in den ultravioletten Spektralbereich hinein gemessen wurde, als in der bislang gezeigten Messung von *o*NT, ist nicht nur ein steiler Absorptionsanstieg hin zu kleineren Wellenlängen, sondern auch das Maximum dieses Anstiegs bei 340 nm und der anschließende Abfall zu erkennen. Abgesehen von der Amplitude gleichen sich die Spektren von *o*ENB und *o*NT.

Auch das Spektrum zu τ_2 ist im gesamten Spektralbereich positiv und steigt zu kürzeren Wellenlängen hin stark an. Was in dieser Darstellung deutlicher zu erkennen ist, als in der Betrachtung der drei Nitrotoluolisomere, ist das Minimum um 440 nm.

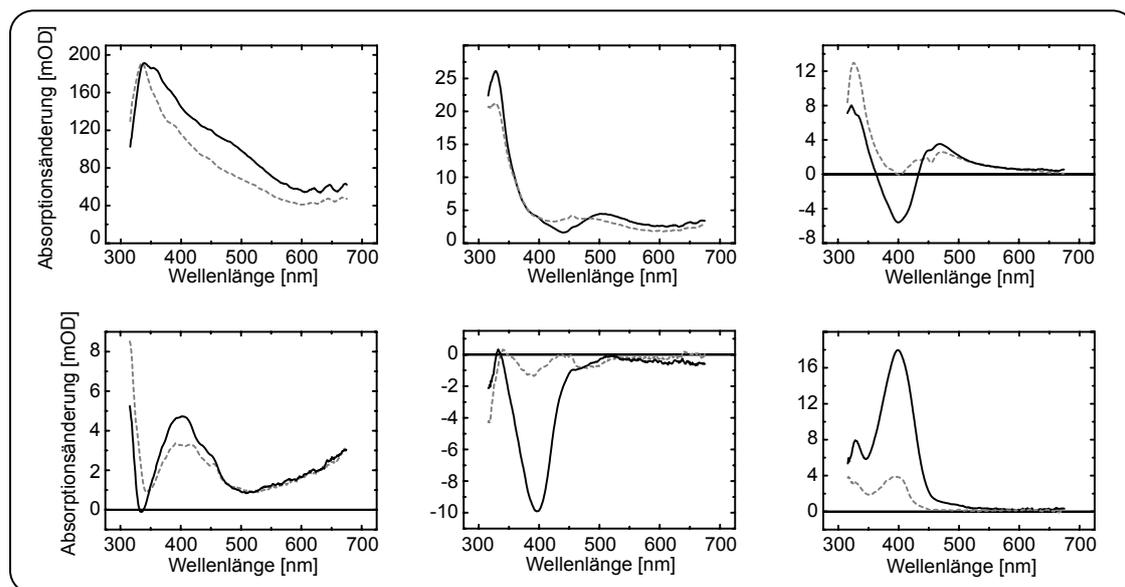


Abbildung 4.11: Amplitudenspektren von *o*ENB (schwarz) und *o*NT (grau, gestrichelt) zum Vergleich.

Dieses Minimum könnte die Bildung des Tripletzustandes und/oder des *aci*-Nitro-Tautomers aus dem S_1 -Zustand zeigen. Eine sichere Aussage kann hier leider nicht getroffen werden, da kein negatives Signal im Amplitudenspektrum auftaucht.

Die sigmoidale Struktur um 430 nm, die das Schwingungskühlen des Tripletzustandes und/oder des *aci*-Nitro-Tautomers anzeigt, ist im Spektrum zu τ_3 von *o*ENB deutlich ausgeprägter als bei *o*NT. Gehen wir davon aus, dass sich die Energien der Tripletzustände und der *aci*-Nitro-Tautomere der beiden Moleküle jeweils nicht sehr unterscheiden, so muss dies an den Ausbeuten dieser Spezies liegen. Da bei einer Triplettausbeute von *o*NT von 80 Prozent [47] keine große Steigerung möglich ist, muss sie durch eine erhöhte Bildung von *aci*-Nitro-Tautomer aus dem S_1 -Zustand verursacht werden. Mit dieser Folgerung stimmt auch überein, dass der negative Anteil der einen Anstieg parametrisiert spektral schmal ist und bei 400 nm liegt. Die bislang betrachteten Tripletzustände hatten eine eher breite spektrale Signatur und eine leichte Verschiebung hin zu größeren Wellenlängen gezeigt (bis etwa 460 nm).

	τ_1 [ps]	τ_2 [ps]	τ_3 [ps]	τ_4 [ps]	τ_5 [ps]
<i>o</i> ENB [92]	0,04	0,8	6	410	1750
<i>o</i> NT [92]	0,05	0,9	7	430	1300

Tabelle 4.2: Zeitkonstanten der multiexponentiellen Anpassung von *o*ENB und *o*NT [92] zu den Amplitudenspektren aus Abbildung 4.11.

Das Amplitudenspektrum zu τ_4 zeigt wieder den Zerfall des Triplettzustandes mit seiner typischen doppelbandigen Struktur [40, 45, 46].

Das Spektrum zu τ_5 zeigt nur eine starke negative Bande um 400 nm. Es parametrisiert damit den besonders in der Transiente bei 400 nm beobachteten Anstieg, der nach dem Triplettzerfall erfolgt. Spektral stimmt diese Signatur wieder mit der positiven Bande im Offset-Spektrum überein und zeigt damit die langsame Bildung einer Spezies, von der in der Literatur davon ausgegangen wird, dass es sich dabei um das *aci*-Nitro-Tautomer handelt. Vergleicht man die Amplituden im Offset-Spektrum zwischen *o*ENB und *o*NT, bestätigt sich die Aussage von Schwörer et al. [49], dass *o*ENB eine deutlich höhere Amplitude der *aci*-Nitro-Bande zeigt als *o*NT. Was das Verhältnis der Bildung aus dem Singulett- und dem Triplettzustand angeht, so zeigt das Offset-Spektrum eine Amplitude von etwa 18 mOD, die Amplitude von τ_4 beträgt ungefähr 10 mOD. Dies bedeutet, dass bei *o*ENB sogar etwas mehr als die Hälfte des *aci*-Nitro-Tautomers aus dem Triplettzustand gebildet wird.

4.2 Femtosekunden-Stimulierte-Raman-Spektroskopie

Alle Analyse- und Betrachtungsmethoden der Ergebnisse der transienten Absorption zeichnen bislang ein einheitliches Bild. Im Gegensatz zu den Molekülen *m*- und *p*NT, die nach dem Triplettzerfall keine Absorption mehr aufweisen, zeigen die beiden *ortho*-substituierten Moleküle nach 3 ns eine Absorptionsbande bei 400 nm. In der Literatur wird diese üblicherweise dem *aci*-Nitro-Tautomer zugeschrieben. Dass es sich bei dieser Spezies tatsächlich um dieses Zwischenprodukt handelt, soll im

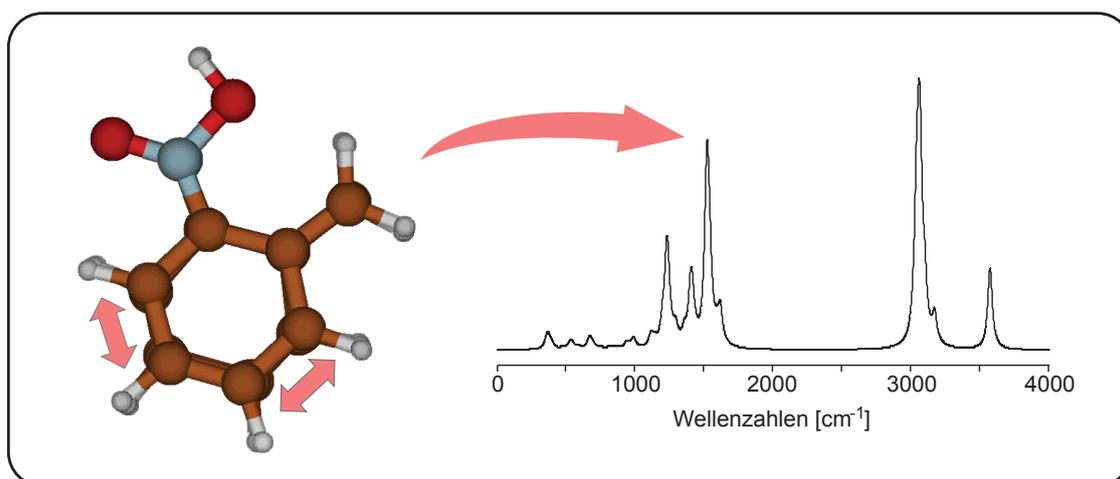


Abbildung 4.12: Rechts ist das berechnete Raman-Schwingungsspektrum (DFT - B3LYP/6-311G**) des *aci*-Nitro-Tautomers von *o*NT zu sehen (die Wellenzahlachse wurde mit einem empirischen Skalierungsfaktor von 0,96 skaliert). Die Schwingungsmode zur prominentesten Bande im betrachteten Bereich ist links anhand einer Molekülstruktur gezeigt.

Folgenden anhand der schwingungsspektroskopischen Messmethode FSRS einwandfrei gezeigt werden. DFT-Rechnungen des Raman-Schwingungsspektrums des *aci*-Nitro-Tautomers zeigen hauptsächlich drei Banden im Bereich der charakteristischen Schwingungen zwischen 1000 und 1700 cm^{-1} (Abb. 4.12). Bei der stärksten dieser drei handelt es sich um die in Abbildung 4.12 links gezeigte „*cis*-Butadien“-Schwingung. Anhand dieser Schwingung konnte Stefan Laimgruber bereits die *aci*-Nitro-Bildung (Keten) bei dem strukturell sehr ähnlichen *o*NBA nachweisen [56]. Im Gegensatz zu *o*NBA, dessen *aci*-Nitro-Form um etwa 450 nm absorbiert (Kapitel 3), liegt das Absorptionsmaximum bei *o*NT mit um die 400 nm sehr nahe bei 388 nm, der Wellenlänge des Raman-Anrege-Impulses. Für *o*NT laufen FSRS-Messungen also unter Resonanzbedingung mit dem ersten angeregten Zustand ab. Diese ändern sowohl das Schwingungsspektrum als auch die Bedingungen, unter denen gemessen werden muss. Während der Grund für die geringere Energie des Raman-Anrege-Impulses bereits im Methodenkapitel (2.3.2) behandelt wurde, betrifft die Änderung des Spektrums direkt die folgende Identifizierung des *aci*-Nitro-Tautomers. Aus diesem Grund wurden von einem unserer Kooperationspartner, der Gruppe um Johannes Neugebauer, aufwändigere zeitabhängige DFT-Rechnungen durchgeführt [92].

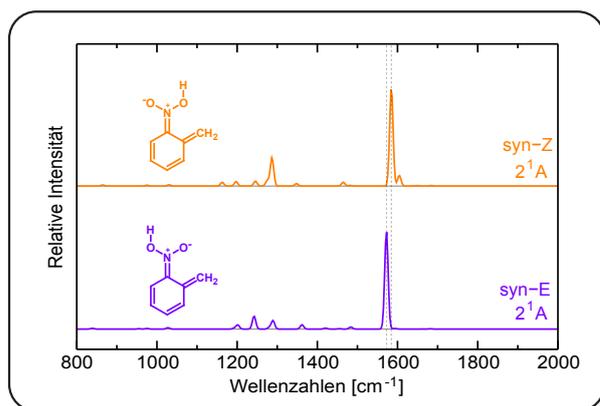


Abbildung 4.13: Resonanz-Raman-Spektren der beiden durch Strukturformeln gezeigten *aci*-Nitro-Isomere syn-Z und syn-E. Die Daten wurden bereits in [92] veröffentlicht, die Darstellungsweise wurde modifiziert.

unter 1300 cm^{-1} , die nur um einen knappen Faktor vier schwächer ist als die *cis*-Butadien-Schwingung. Ein weiterer Unterschied neben dieser Bande ist eine Verschiebung der *cis*-Butadien-Schwingungsfrequenz um 13 cm^{-1} zwischen beiden Isomeren. Während ihr Maximum für syn-Z bei 1585 cm^{-1} liegt, ist es für das syn-E Isomer zu 1572 cm^{-1} verschoben. Beide Spektren wurden nicht mit einem empirischen Skalierungsfaktor der Wellenzahlachse korrigiert.

Neben dem Schwingungsspektrum der *aci*-Nitro-Form war natürlich zunächst auch damit zu rechnen, dass wir Schwingungsresonanzen des Triplettzustandes von *o*NT

Diese berücksichtigen die Resonanz des Raman-Anrege-Impulses mit dem niedrigsten angeregten Zustand des *aci*-Nitro-Tautomers. In Abbildung 4.13 sind die so berechneten Schwingungsspektren der beiden syn-Isomere des *aci*-Nitro-Tautomers gezeigt. Im Gegensatz zu den ohne Resonanzbedingung berechneten Spektren ist hier die Dominanz der *cis*-Butadien-Schwingung deutlich stärker. Beim syn-E Isomer (lila) sind außer ihr noch einige Banden hauptsächlich zwischen 1200 und 1300 cm^{-1} zu erkennen, alle etwa eine Größenordnung schwächer. Beim syn-Z Isomer (orange) zeigt sich neben ebenfalls sehr schwachen Banden zusätzlich eine Bande knapp unter

im FSRS-Experiment beobachten werden. Auch hierzu wurden DFT-Rechnungen von Johannes Neugebauers Gruppe durchgeführt (Abb. 4.14).

Diese zeigen überraschenderweise nur marginale Unterschiede zwischen dem Grundzustands- und dem Triplett-spektrum von *o*NT. Die jeweils stärksten Raman-Resonanzen um 1350 cm^{-1} sind nur um wenige cm^{-1} gegeneinander verschoben. Die in der Intensität zweithöchsten Banden sind Doppelbanden oberhalb von 1600 cm^{-1} . Diese sind bereits um etwa einen Faktor drei schwächer. Auch hier zeigt sich eine geringe Verschiebung zwischen Triplettzustand und Grundzustand, die relativen Intensitäten der beiden Banden und ihr Abstand bleibt

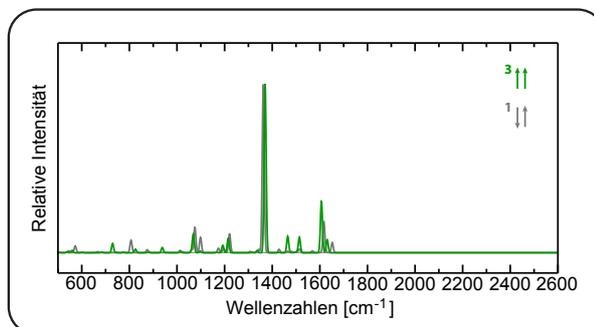


Abbildung 4.14: Normierte Raman-Spektren des Grundzustandes (grau, gerechnet mit dynamischer Polarisierbarkeit) und des Triplettzustandes (grün) von *o*NT. Aus [92]

allerdings unverändert. Auch weitere Banden bei 1069 cm^{-1} und 1215 cm^{-1} zeigen eine gute Übereinstimmung. Lediglich zwei Banden des Triplettzustandes bei 1465 cm^{-1} und 1514 cm^{-1} besitzen Pendanten die deutlich schwächer sind. Allerdings sind sie bereits etwa eine Größenordnung schwächer als die stärksten Banden. Weitere Banden weisen eine noch kleinere Amplitude auf und liegen vor allem zumeist im Bereich von Lösungsmittelresonanzen, die schlecht detektiert werden können. Zusammenfassend ist zu erwarten, dass aufgrund der beinahe identischen Spektren von Grund- und Triplettzustand wohl keine Signatur des Triplettzustandes in den FSRS-Messungen zu beobachten sein wird, es sei denn die Absolutwerte der Resonanzen unterscheiden sich deutlich. Die *aci*-Nitro-Form sollte sich hauptsächlich durch eine Resonanz knapp unter 1600 cm^{-1} und eventuell eine zweite schwächere unterhalb von 1300 cm^{-1} nachweisen lassen.

4.2.1 Messungen an *o*NT und *o*ENB

Die unter den in Abschnitt 2.3.2 genannten Bedingungen gemessenen Raman-Differenzspektren von *o*NT und *o*ENB sollen in den folgenden Kapiteln diskutiert werden. Obwohl die Raman-Differenzdaten in einem spektralen Bereich von 600 bis 3400 cm^{-1} aufgenommen wurden, wird bei beiden Molekülen nur der Bereich zwischen 875 und 1900 cm^{-1} gezeigt. Wie in den berechneten Spektren gesehen besitzen die *aci*-Nitro-Tautomere zwar auch bei 3000 cm^{-1} Resonanzen, diese sind aber zu schwach, um Signaländerungen zu beobachten. Der Bereich unterhalb von 900 cm^{-1} wird von starken Raman-Banden des Lösungsmittels überlagert. Beim Vergleich der Ergebnisse beider Moleküle wird sich herauskristallisieren, dass sie sich so gut wie identisch verhalten. Dennoch werden sie zunächst getrennt betrachtet. Für *o*NT existiert ein großer Satz von quantenchemischen Rechnungen. Anhand dieser soll

zunächst die zeitaufgelöste Raman-Messung analysiert und anschließend die Ergebnisse auf *o*ENB übertragen werden.

***o*NT**

Die zeitaufgelösten Differenzdaten der FSRS-Messung (Abb. 4.15) an *o*NT zeigen negatives Signal bei den Wellenzahlen der Raman-Resonanzen der Ausgangssubstanz *o*NT. Am stärksten ist das negative Signal der symmetrischen Schwingung der Nitrogruppe von *o*NT bei 1350 cm^{-1} . Diese Schwingung ist in der quantenchemischen Rechnung etwas zu größeren Wellenzahlen verschoben. Hier ist daran zu denken, dass die Rechnung in dieser Darstellung mit keinem sonst üblichen Skalierungsfaktor multipliziert wurde. Knapp unterhalb von 1200 cm^{-1} findet sich die zweitstärkste negative Bande, ihre Entsprechung in den Rechnungen liegt etwas über 1200 cm^{-1} . Auch die asymmetrische Nitroschwingung ist schwach um 1570 cm^{-1} zu erkennen, die berechnete Frequenz liegt bei 1620 cm^{-1} . Zwei weitere Banden, die in den quantenchemischen Rechnungen ähnliche Stärke aufweisen, bei 1070 cm^{-1} und 1100 cm^{-1} , sind in der Messung nicht zu erkennen, der Grund dafür sind Resonanzen des Lösungsmittels *d*-MeCN, die in diesem Bereich liegen. Die drei erkennbaren negativen Banden zeigen also gute Übereinstimmung mit dem berechneten Spektrum von *o*NT, sieht man von einer Verschiebung ab.

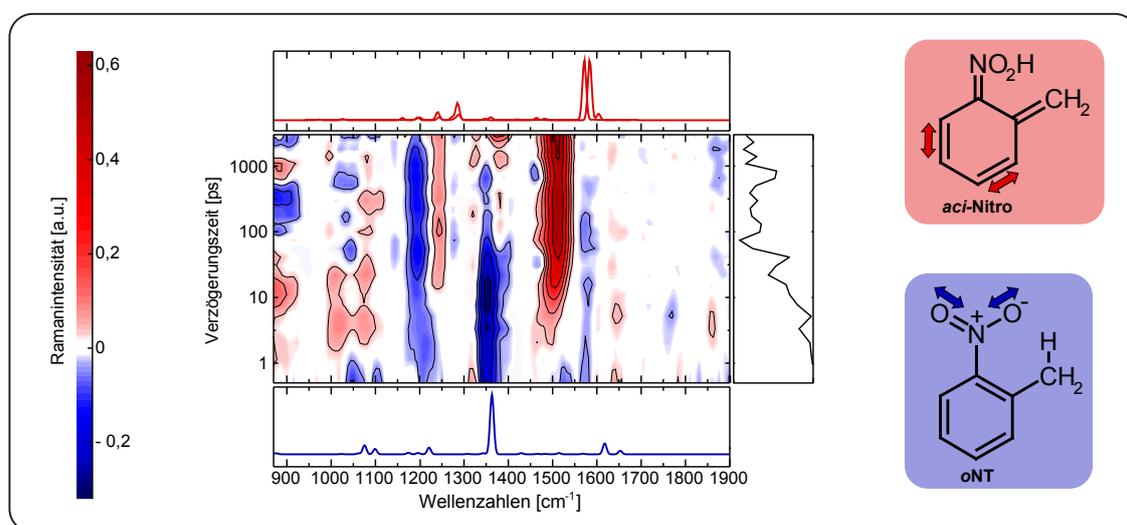


Abbildung 4.15: Kontourdarstellung der FSRS-Messung an *o*NT. Rechts schließt sich eine Transiente der prominentesten *aci*-Nitro-Bande an. Die Farbkodierung ist links angegeben. Ober- und unterhalb der Kontourdarstellung finden sich die berechneten Spektren von *o*NT (unten, blau) und den *aci*-Nitro-Tautomeren *syn*-E und *syn*-Z (oben, rot). Ihre jeweils prominentesten Schwingungen sind rechts noch einmal anhand der Strukturformeln illustriert.

Betrachtet man die positiven Beiträge, sind eine sehr dominierende Bande bei 1510 cm^{-1} und eine zweite, deutlich schwächere, bei 1245 cm^{-1} erkennbar. Ebenfalls

nur zwei hervorstechende Banden sehr unterschiedlicher Intensität zeigen auch die berechneten Spektren der *aci*-Nitro-Tautomere. Im Vergleich zu den experimentellen Werten liegen die berechneten Frequenzen jeweils etwas höher, was nicht überraschend ist [92]. Weitere entstehende Banden sind im experimentellen Spektrum nicht zu erkennen. Die Übereinstimmung von experimentellem Spektrum und dem berechneten Spektrum der *aci*-Nitro-Form lässt also den Schluss zu, dass es sich bei der gebildeten Spezies tatsächlich um ein *aci*-Nitro-Tautomer handelt.

Was die Bildung dieser Spezies selbst angeht, so ist die Bande um 1500 cm^{-1} bereits nach etwa 1 ps schwach zu erkennen. Ihr Maximum liegt zunächst etwas unterhalb von 1500 cm^{-1} und verschiebt sich dann zu 1510 cm^{-1} . Dieses typische Verhalten für Schwingungskühlen äußert sich auch in einem Schmälerwerden der Bande. Das frühe Vorhandensein dieser Bande nach etwa 1 ps beweist, dass bereits aus dem Singulettzustand *aci*-Nitro-Tautomer gebildet wird. Auch wenn in der FSRS-Messung wie erwartet keine Signatur des Triplettzustandes auftaucht, wissen wir dennoch aus der transienten Absorption, dass auch dieser zur Entvölkerung des Singulettzustandes beiträgt. Triplett- und *aci*-

Nitro-Bildung sind also konkurrierende Prozesse, die beide zum Zerfall des Singulettzustandes beitragen. Die Verschiebung der Bande bei 1510 cm^{-1} innerhalb einiger Pikosekunden erklärt auch den verzögerten Anstieg der Transiente im Maximum dieser Bande (Abb. 4.15). Gegen Ende des detektierten Zeitbereichs lässt sich sowohl in der Kontourdarstellung als auch in der Transienten ein weiterer Anstieg erahnen. Dies unterstützt ebenfalls das Ergebnis aus der transienten Absorption, die eine erneute *aci*-Nitro-Bildung mit etwa 1500 ps gezeigt hatte. Über die Zeitdauer des Anstiegs oder seine relative Amplitude lässt sich bei der derzeitigen Qualität der FSRS-Messungen leider keine Aussage treffen.

Ein weiterer interessanter Aspekt ist die Frage, welche *aci*-Nitro-Spezies gebildet wird. Die beiden stabilsten Isomere sind das syn-Z und das syn-E Isomer (Abb. 4.18). Das anti-Z Isomer liegt energetisch deutlich höher als das syn-Z und eine Isomerisierung dürfte hier aufgrund der kleinen Barriere sehr schnell ablaufen [92], daher kann angenommen werden, dass nur die beiden Isomere syn-Z und syn-E stabil vorliegen können. Abbildung 4.16 zeigt noch einmal die berechneten Spektren dieser beiden Isomere zusammen mit einem experimentellen Differenzspektrum. Für das experimentelle Spektrum wurden die transienten Spektren der in Abbildung 4.15

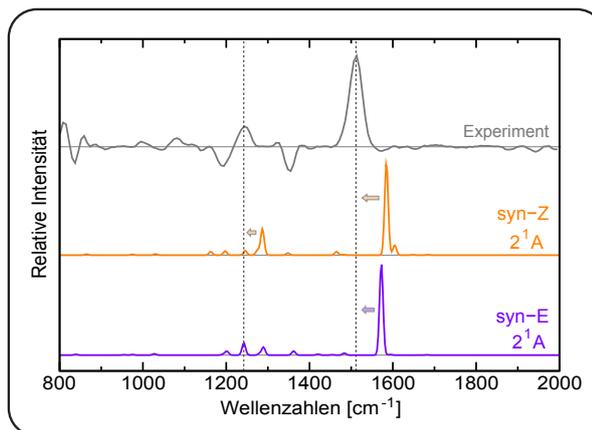


Abbildung 4.16: Oben: Experimentelles FSRS-Differenzspektrum, bestehend aus der Summe aller Differenzspektren zwischen 5 ps und 3 ns . Mitte und unten: Berechnete Spektren (DFT, [92]) der *aci*-Nitro-Tautomere syn-Z und syn-E

gezeigten Messung zwischen 5 ps und 3 ns aufsummiert. Vergleicht man zunächst die jeweils stärksten Banden, so liegt die berechnete Bande (*cis*-Butadien-Schwingung) des syn-E Isomers mit 1572 cm^{-1} näher am experimentellen Wert von 1510 cm^{-1} als die des syn-Z Isomers mit 1585 cm^{-1} . Da dies aber für beide Rechnungen eine deutliche Verschiebung zum Experiment bedeutet, favorisiert diese Tatsache das syn-E Isomer nur leicht. Das experimentelle Spektrum zeigt bei 1250 cm^{-1} eine weitere charakteristische Bande. Das syn-E Isomer zeigt zwar bei 1250 und 1290 cm^{-1} zwei Banden, diese sind aber im Verhältnis zur *cis*-Butadien-Bande deutlich schwächer als im Experiment. Das syn-Z Isomer hingegen zeigt bei 1287 cm^{-1} eine Bande im richtigen Intensitätsverhältnis [92]. Diese Tatsache begründet eine Tendenz zum syn-Z Isomer, das aus dem Singulettzustand gebildet wird, für eine abschließende Schlussfolgerung reicht diese nicht aus. Diesem wichtigen Punkt wird in einem der kommenden Abschnitte noch genauer nachgegangen werden, doch zunächst sollen die Ergebnisse der FSRS-Messung an *o*ENB betrachtet werden.

***o*ENB**

Zwischen den FSRS-Messungen an *o*NT und *o*ENB lassen sich wie erwartet kaum Unterschiede ausmachen, sieht man vom geringeren Rauschniveau der *o*ENB-Messung ab (Abb. 4.17). Auch hier sind drei negative Signalbeiträge bei den Frequenzen der Grundzustandsbanden zu erkennen. Die Resonanzen liegen bei 1200 , 1350 und 1570 cm^{-1} . Ihre Frequenzen stimmen damit mit denen der drei negativen *o*NT Banden überein und können aufgrund der Ähnlichkeit den gleichen Schwingungen zugeordnet werden.

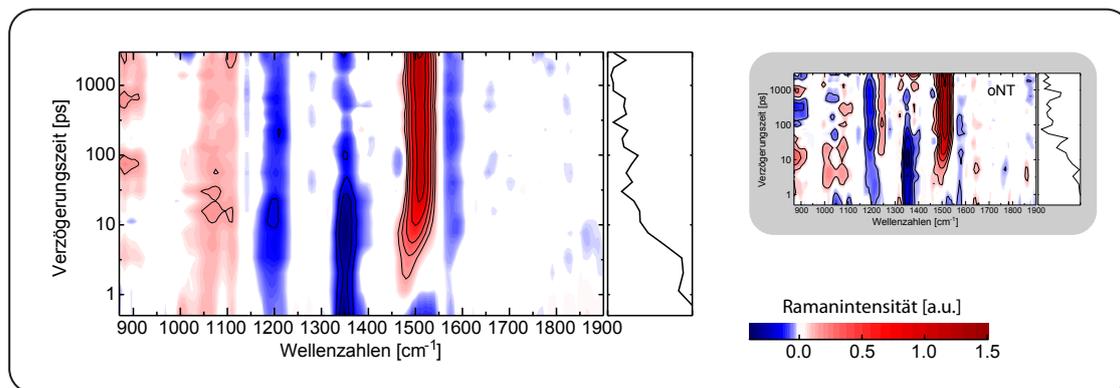


Abbildung 4.17: Kontourdarstellung der FSRS-Messung an *o*ENB (links) mit Transienter bei prominentester *aci*-Nitro-Bande (rechts anschließend). Die zugehörige Farbkodierung ist rechts unten angegeben. Rechts oben ist zum Vergleich noch einmal die Kontourdarstellung der FSRS-Messung an *o*NT verkleinert gezeigt.

Bei 1350 cm^{-1} findet sich die symmetrische, bei 1570 cm^{-1} die asymmetrische NO_2 -Streckschwingung. Abgesehen von einem schwach positiven Signal im Bereich der

Lösungsmittelresonanzen zwischen 1050 und 1100 cm^{-1} zeigt sich nur ein einziger sehr dominanter positiver Beitrag. Mit einer Frequenz von 1510 cm^{-1} liegt er spektral an der gleichen Stelle wie die starke *aci*-Nitro-Resonanz von *o*NT. Auch der zeitliche Verlauf ist identisch. Bereits nach etwa einer Pikosekunde ist sie bei etwa 1480 cm^{-1} erkennbar. Im Verlauf von einigen Pikosekunden verschiebt sie sich hin zu 1510 cm^{-1} und wird dabei schmaler. Dass die zweite positive Bande des *aci*-Nitro-Tautomers aus der *o*NT Messung bei 1250 cm^{-1} nicht zu erkennen ist, liegt wohl an einer Kompensation durch das starke Ausbleichen bei 1200 cm^{-1} . Bereits in der *o*NT Messung war diese positive Bande deutlich schmaler als die restlichen Banden gewesen, was darauf hindeutet, dass hier bereits eine teilweise Kompensation mit dem benachbarten Ausbleichen vorlag und nur eine Flanke dieser Bande zu sehen war. Hier bei *o*ENB scheint sie nun vollständig kompensiert zu werden. Dennoch kann anhand der großen Gemeinsamkeiten beider Moleküle als erwiesen angesehen werden, dass auch hier das *aci*-Nitro-Tautomer gebildet wird. Und zwar wird dieses ebenfalls bereits teilweise aus dem Singulettzustand gebildet. Die Transiente neben der Kontourdarstellung zeigt erneut auch einen zweiten Anstieg auf einer Zeitskala von Nanosekunden. Wir bekommen also auch für *o*ENB eine zweiphasige Bildung des *aci*-Nitro-Tautomers. Für quantitative Aussagen über die relativen Verhältnisse der *aci*-Nitro-Ausbeuten beider Kanäle ist die transiente Absorption aufgrund des niedrigeren Rauschniveaus und der erheblich größeren Anzahl an Messpunkten besser geeignet. Gleiches gilt für die Ermittlung von Zeitkonstanten.

4.3 Die verschiedenen *aci*-Nitro-Tautomere

Die gezeigten FSRS-Messungen konnten einwandfrei darlegen, dass es sich bei der Spezies, deren Bildung in der transienten Absorption beobachtet wurde, um ein *aci*-Nitro-Tautomer handelt. Bislang ist nicht klar um welches. Die drei möglichen Isomere sind in Abbildung 4.18 zusammen mit ihren relativen Grundzustandsenergien gezeigt [92]. Da der initiale Schritt ein Wasserstofftransfer von der Methyl- zu Nitrogruppe ist, ist es naheliegend anzunehmen, dass zunächst ein *aci*-Nitro-Isomer gebildet wird, dessen Wasserstoff in der Nähe des *ortho*-Substituenten liegt. Die entscheidende Frage ist was danach passiert, welches der Isomere wir in unseren Messungen beobachten und ob diese spektroskopisch überhaupt unterscheidbar sind.

Das energetisch niedrigste der Isomere ist *syn*-E. Da hier der Wasserstoff aber sehr weit vom ursprünglichen Methylsubstituenten entfernt ist, ist nicht anzunehmen, dass dieses Isomer initial gebildet wird. Für das *anti*-E Isomer existiert überhaupt kein Potentialminimum, da außerdem der Wasserstoff noch weiter von der Methylgruppe entfernt sitzt, spielt dieses Isomer keine Rolle. Die beiden *Z*-Isomere tragen den Wasserstoff an dem der Methylgruppe zugewandten Sauerstoffatom. Es ist also sehr wahrscheinlich, dass beim initialen Wasserstofftransfer eines dieser Isomere gebildet wird. Das *syn*-*Z* Isomer ist mit einer um 0,146 eV höheren Grundzustandsenergie als *syn*-E deutlich stabiler als das *anti*-*Z* Isomer, dessen Energie um 0,375 eV

höher liegt. Da zwischen beiden Isomeren lediglich eine Rotation um eine Einfachbindung liegt kann wohl davon ausgegangen werden, dass, welches der beiden Isomere auch zunächst gebildet wird, sehr schnell nur noch syn-Z Isomer vorliegt. Die Frage scheint also zu sein, ob eine Isomerisierung von syn-Z zum stabileren syn-E auftritt. Zur Klärung dieser Frage muss zunächst die spektroskopische Unterscheidbarkeit der beiden Isomere überprüft werden. Berechnung der niedrigsten angeregten Zustände der *aci*-Nitro-Tautomere lieferte Energien von 3,09 eV für syn-E und 3,00 eV für syn-Z [92]. Beide liegen damit in etwa im Bereich der von uns in der transienten Absorption beobachteten *aci*-Nitro-Absorption. Nächsthöhere Übergänge sind energetisch so weit entfernt, dass sie für eine Unterscheidung beider Spezies keine Rolle spielen. Die Übergangsenergien unterscheiden sich um 0,1 eV. Ein solcher Unterschied sollte groß genug sein, um ihn in der transienten Absorption nachweisen zu können, sofern die Isomerisierung denn überhaupt abläuft. Im bislang detektierten Zeitfenster bis 3 ns konnte eine solche Verschiebung nicht beobachtet werden. Da in unserer Arbeitsgruppe keine geeignete Anlage zur Nanosekundspektroskopie in diesem Spektralbereich zur Verfügung steht, verschafften wir uns über einen anderen experimentellen Ansatz Zugang zu einer größeren Zeitverzögerung. Durch Ausnutzen der Repetitionsrate des Lasers von 1 kHz und einer negativen Verzögerungszeit zwischen Anregung und Abfrage (für Details siehe Abschnitt 2.1.3 oder [92]) war es möglich, Differenzabsorptionsspektren mit einer Verzögerungszeit von 1 ms aufzunehmen.

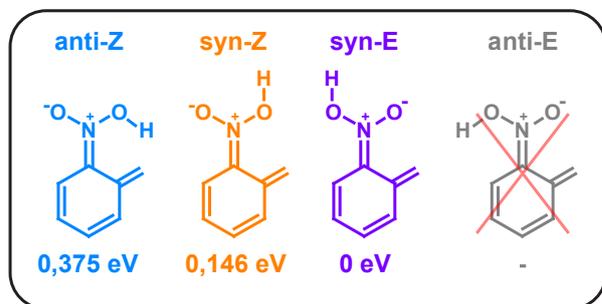


Abbildung 4.18: Strukturformeln der vier *aci*-Nitro-Isomere zusammen mit den relativen Grundzustandsenergien.

Um einen intuitiveren Vergleich mit den gemessenen Spektren zu ermöglichen, wurden die berechneten Deltafunktionen mit einer Gauß-Funktion der Breite 0,4 eV gefaltet. Dies entspricht in etwa der Breite der experimentell gefundenen *aci*-Nitro-Banden.

Die experimentell gefundenen Differenzabsorptionen weisen eine spektrale Verschiebung auf. Das Maximum nach 2 ns liegt bei etwa 3,1 eV, das nach 1 ms Verzögerung bei etwa 3,18 eV. Der energetische Unterschied stimmt mit dem Unterschied aus den Rechnungen von syn-E und syn-Z überein, diese liegen jedoch tiefer, bei 3,00 und 3,09 eV. Dieser systematische Fehler hängt jedoch mit der quantenchemischen Me-

Dieses so erlangte Differenzabsorptionsspektrum ist in Abbildung 4.19 zusammen mit der Differenzabsorption nach 2 ns aus der transienten Absorption gezeigt. Die Darstellung beschränkt sich auf den Bereich der *aci*-Nitro-Absorption. Daneben dargestellt sind die berechneten Übergänge der beiden *aci*-Nitro-Tautomere syn-E und syn-Z. Die Berechnungen ergeben für jeden Übergang die Übergangsenergie, die Einhüllenden der Übergänge wurden nicht berechnet.

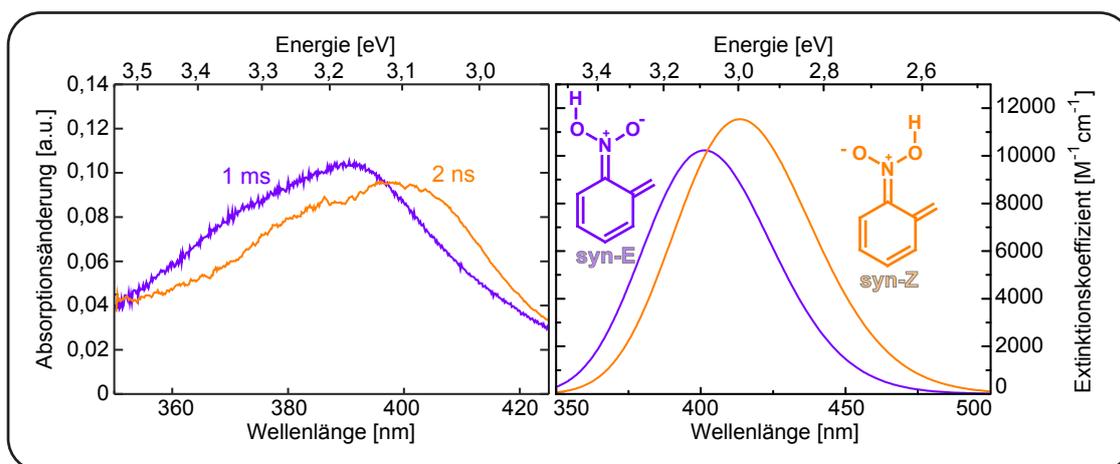


Abbildung 4.19: Links: Transiente Spektren des *aci*-Nitro-Tautomers von *o*NT nach 1 ms (lila) und 2 ns (orange). Beide Spektren wurden unter verschiedenen Bedingungen aufgenommen, die Skalierung des Spektrums nach 1 ms wurde beliebig gewählt. Rechts: Berechnete Spektren der beiden *aci*-Nitro-Tautomere *syn-E* (lila) und *syn-Z* (orange). Beide Graphen besitzen sowohl eine Wellenlängenachse (unten, linear) als auch eine Energieachse (oben, reziprok).

thode zusammen und fällt bei Verwendung alternativer Methoden anders aus [92]. Ein solcher Fehler fällt allerdings für die beiden annähernd identischen Tautomere gleich aus und spielt daher für den Unterschied beider Spezies keine Rolle. Demnach lässt sich aus dem gleichen energetischen Unterschied zwischen Rechnung und Experiment eine Zuordnung der gemessenen Spektren zu den Tautomeren durchführen. Das *syn-Z* Isomer zeigt eine niederenergetischere Absorption als das *syn-E* Isomer. Für die gemessenen Spektren heisst das, dass nach 2 ns das *syn-Z* Isomer vorliegt. Zum späteren Zeitpunkt, nach 1 ms liegt das *syn-E* Isomer vor. Dies bestätigt zum Einen die Vermutung, dass aufgrund der räumlichen Nähe zunächst das *syn-Z* Isomer gebildet wird. Zudem beweist es aber auch, dass eine Tautomerisierung zum *syn-E* Isomer außerhalb des Zeitbereichs der Femtosekunden-Messungen stattfindet. Unterstützt wird dieses Ergebnis weiterhin von den Ergebnissen von Schwörer und Wirz [49], die in aprotischen Lösungsmitteln einen zweiphasigen Zerfall zweier spektral leicht verschobener Spezies gefunden hatten und diesen den beiden Isomeren Z und E zuordneten.

4.4 Quantenausbeuten der Triplet- und *aci*-Nitro-Bildung

Nachdem wir bislang beweisen konnten, dass das nach 3 ns vorliegende Intermediat der Photoreaktion von *o*NT ein *aci*-Nitro-Tautomer ist, und sogar welches, ist eine weitere ganz entscheidende Frage die Quantenausbeute dieser Tautomerisierung. Eine Herausforderung ist diese Bestimmung, weil die Photoreaktion von *o*NT reversibel ist. Man benötigt also eine transiente Methode, um die Tautomerisierungsausbeute zu bestimmen. In der Literatur wurden Werte für diese Tautomerisierung von etwa 0,9 Prozent berichtet [49]. Dieser Wert ist überraschend niedrig, bedenkt man die berichteten Reaktionsausbeuten anderer reaktiver *o*-Nitrobenzole, die Ausbeuten im Bereich von einigen zehn Prozent aufweisen [38, 44, 54, 91, 143]. Um dieser Diskrepanz auf die Spur zu kommen, wurden zwei verschiedene und unabhängige Experimente zur Bestimmung der Quantenausbeute der *aci*-Nitro-Bildung gemacht.

4.4.1 Ausbeute der Tautomerisierung zum *aci*-Nitro-Isomer

Der erste Ansatz zu dieser Bestimmung der Ausbeute der *aci*-Nitro-Bildung fußt auf einem Vergleich der transienten Absorption des *aci*-Nitro-Tautomers von *o*NT mit der eines irreversibel reagierenden Moleküls. Ein solcher Vergleich ist nötig, da ohne Wissen des Extinktionskoeffizienten des *aci*-Nitro-Tautomers und den genauen Anregungsparametern am Probenort eine direkte Bestimmung nicht möglich ist (Abschnitt 2.2.3). Das bedeutet auch, dass das Referenzmolekül größtmögliche Ähnlichkeit mit *o*NT haben sollte. Für unser Vergleichsexperiment entschieden wir uns für *o*NBA als Vergleichssubstanz. Wie im letzten Kapitel 3 ausführlich dargelegt wurde, ist seine Photoreaktion nach der Ketenbildung (*aci*-Nitro) irreversibel [91]. Dadurch kann die Quantenausbeute chemisch bestimmt werden, was schon vielfach durchgeführt wurde. Sie beträgt etwa 50 Prozent [58, 118, 130]. In einer kürzlich von uns erschienenen Arbeit zu *o*NBA [91] konnten wir zeigen, dass etwa die Hälfte dieser 50 Prozent direkt nach der Ketenbildung weiterreagiert (siehe Kapitel 3). Es liegen im Zeitfenster unseres Vergleichs also 25 Prozent der angeregten NBA Moleküle als Keten vor. Die strukturellen Übereinstimmungen von *o*NBA mit *o*NT und *o*ENB sind so groß, dass wir zunächst von einem gleichen Extinktionskoeffizienten für alle drei entsprechenden *aci*-Nitro-Tautomere ausgehen wollen. Dies ermöglicht uns die Verwendung folgender Formel für die Berechnung der Quantenausbeute (Herleitung siehe Abschnitt 2.2.3):

$$\phi_a = \phi_k \cdot \frac{\int \Delta A_a(\lambda) d\lambda}{\int \Delta A_k(\lambda) d\lambda} \quad (4.1)$$

Mit der zu bestimmenden Ausbeute des *aci*-Nitro-Tautomers ϕ_a und der des Ketens ϕ_k . Für die Integrale über die Absorptionsbanden mussten alle drei Moleküle unter exakt gleichen Bedingungen gemessen werden. Das Ergebnis dieser Messung ist in

Abbildung 4.20 dargestellt. Durchgezogene Linien zeigen die Differenzabsorptionen von *o*NT (blau) und *o*ENB (grün) nach 3 ns, sowie von *o*NBA (rot) nach 260 ps. Dies entspricht für jedes Molekül dem Maximum der *aci*-Nitro-Population. Integriert wurde nun nicht das Spektrum selbst sondern eine jeweils an die niedrigste Bande angepasste Gauß-Funktion (gestrichelt).

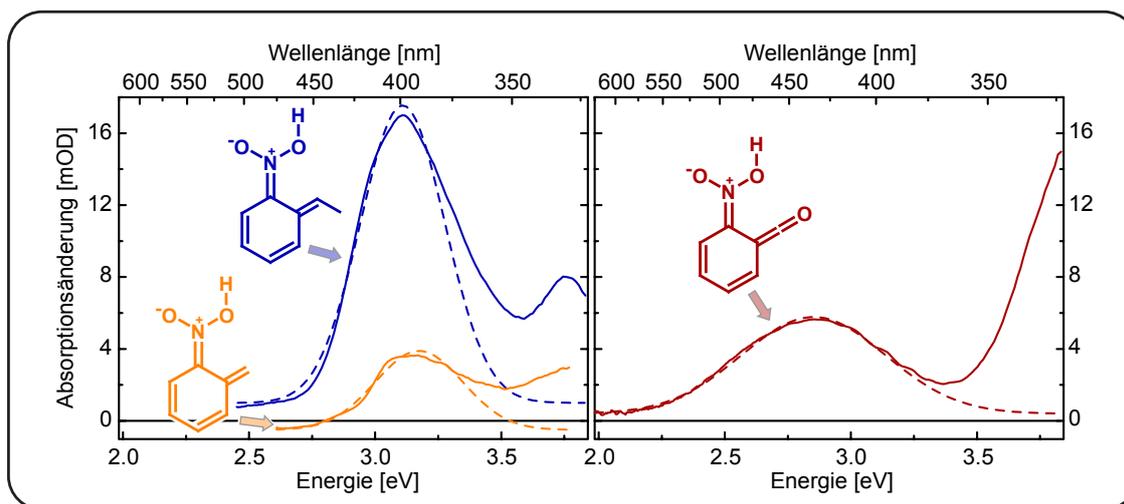


Abbildung 4.20: Transiente Spektren von *o*NT (orange) und *o*ENB (blau) nach 3 ns (links), sowie von der Vergleichssubstanz *o*NBA (rot) nach 260 ps. Gestrichelt gezeigt ist die jeweilige Gauß-Anpassung an die *aci*-Nitro-Bande, deren Integral zur Quantenausbeutenbestimmung herangezogen wurde.

Einsetzen der Integrale dieser Gauß-Kurven und der Ketenausbeute von 25 Prozent in obige Formel liefert Quantenausbeuten der *aci*-Nitro-Bildung von 0,12 für *o*NT und 0,43 für *o*ENB. Hierbei wurde wie gesagt davon ausgegangen, dass die Oszillatorenstärken aller drei *aci*-Nitro-Spezies identisch sind. Zur Verfeinerung der Berechnung wurden diese Oszillatorenstärken ebenfalls von der Gruppe um Johannes Neugebauer mit quantenchemischen Methoden berechnet [92]. Für *o*NT ergibt sich ein Wert von 0,15 für den niedrigsten Übergang des *syn*-E Isomers und von 0,17 für den des *syn*-Z Isomers. Da nicht ganz klar ist, ob nach 3 ns eventuell bereits etwas *syn*-E Isomer gebildet ist und beide Werte nicht sehr weit voneinander entfernt sind, wurde für die weitere Berechnung der Durchschnitt dieser Werte von 0,16 genommen. Für *o*NBA wurde eine Oszillatorenstärke von 0,11 berechnet. Bezieht man den Faktor von $\frac{f_k}{f_a} = \frac{0,11}{0,16} = 0,7$ in die Berechnung der Ausbeuten mit ein, ergeben sich Werte von 0,08 für *o*NT und 0,3 für *o*ENB. Für die Berechnung der Ausbeute von *o*ENB wurde derselbe Wert für die Oszillatorenstärke angenommen wie für *o*NT. Der Wert für die Quantenausbeute ist damit etwa eine Größenordnung höher als der in der Literatur berichtete Wert [49]. Eine Diskussion dieser Tatsache erfolgt am Ende dieses Kapitels.

4.4.2 Bestimmung der *aci*-Nitro-Ausbeute mittels zeitaufgelöster Infrarotspektroskopie

Aufgrund der Diskrepanz zwischen Literatur- und dem von uns bestimmten Wert für die Quantenausbeute der *aci*-Nitro-Bildung, wurde diese noch über ein weiteres, unabhängiges Experiment bestimmt. Mittels zeitaufgelöster Infrarotspektroskopie wurde die Änderung des Grundzustandsausbleichens verfolgt.

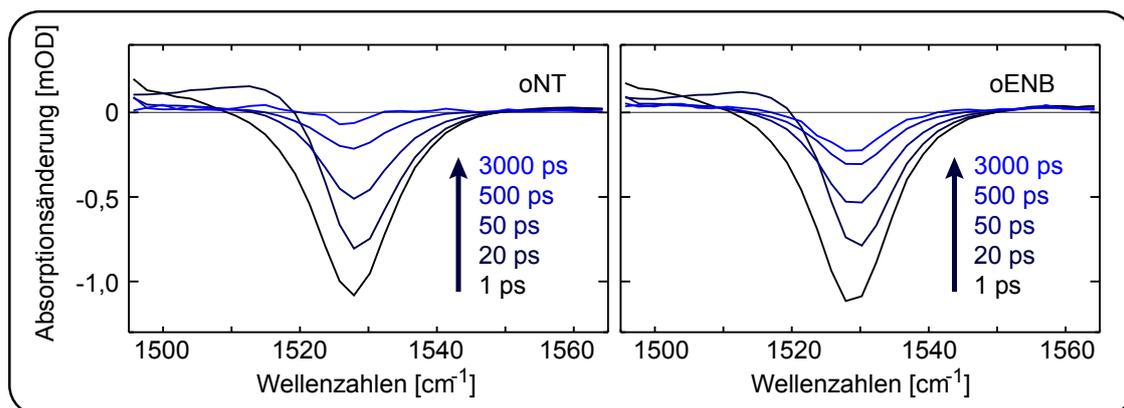


Abbildung 4.21: Transiente Spektren der Infrarotabsorptionen von *o*NT (links) und *o*ENB (rechts) im Bereich der NO_2 Streckschwingung. Die Verzögerungszeiten der gezeigten Spektren sind in den Graphen angegeben.

Die asymmetrische NO_2 -Streckschwingung bei 1525 cm^{-1} ist eine im infraroten Spektralbereich sehr charakteristische und intensive Resonanz von *o*NT. Ihr initiales Ausbleichen ist ein Maß für die Menge an angeregten Molekülen und dient damit als

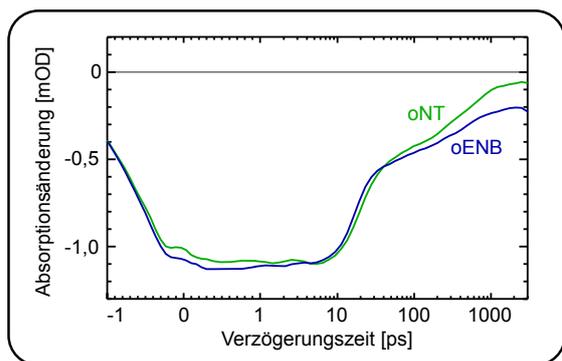


Abbildung 4.22: Transienten der Infrarotabsorptionen von *o*NT und *o*ENB im Maximum der NO_2 -Streckschwingung (1528 cm^{-1}). Die Zeitachse verläuft von -1 ps bis 1 ps linear, anschließend logarithmisch.

Referenz. Die transienten Spektren der Infrarotmessung für *o*NT und *o*ENB sind in Abbildung 4.21 gezeigt. Zu sehen ist der Rückgang der negativen Bande mit fortschreitender Verzögerungszeit. Nach etwa 1 ns ändert sich das Spektrum nicht mehr, was zurück bleibt ist ein Teil der ausgebleichten Bande. Nach dieser Verzögerungszeit ist der Triplettzustand zerfallen und nur noch *aci*-Nitro-Tautomer ist für dieses Ausbleichen verantwortlich.

Dass nach Zerfall des Triplettts kein weiterer Rückgang des Ausbleichens stattfindet, ist in den Transienten im Maximum der Bande gut zu erkennen (Abb. 4.22). Nach etwa 1 ns bleibt auch hier

das Signalniveau konstant. Berechnet man nun aus diesem Ausbleichen die Quantenausbeute der *aci*-Nitro-Bildung, ergibt sich ein Wert von 0,08 für *o*NT, identisch mit dem vorher bestimmten Wert aus der transienten Absorption. Für *o*ENB ergibt sich mit 0,24 ein etwas niedrigerer Wert als im vorigen Experiment (0,3). Diese 20-prozentige Abweichung scheint aber akzeptabel, bedenkt man, dass zum Beispiel die Oszillatorenstärke des *aci*-Nitro-Tautomers von *o*ENB nicht berechnet, sondern der Wert von *o*NT genommen wurde. Letztendlich kann attestiert werden, dass beide Experimente ähnliche Quantenausbeuten der *aci*-Nitro-Bildung liefern.

4.4.3 Reaktivität von Singulett- und Tripletzustand

Neben der *aci*-Nitro-Ausbeute kann aus dem Infrarotexperiment noch weitaus mehr Information extrahiert werden. Die Transienten (Abb. 4.22) zeigen nicht nur das initiale Ausbleichen und den Offset sondern den kompletten zeitlichen Verlauf dazwischen. Hieraus lassen sich auch Informationen über die Wiederbevölkerung des Grundzustandes aus dem Singulett- und dem Tripletzustand ableiten.

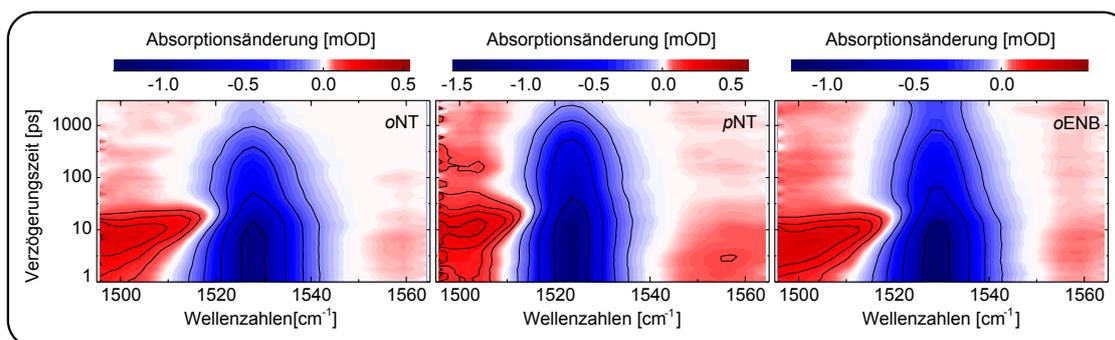


Abbildung 4.23: Kontourdarstellung der Infrarotdifferenzabsorption von *ortho*- (links) und *para*-NT (mittig) sowie *o*ENB (rechts). Die Farbkodierung ist jeweils oberhalb der Darstellungen gezeigt. Auf der Abszisse sind Wellenzahlen in cm^{-1} angetragen, auf der Ordinate die Zeit von 1 ps bis 3 ns auf logarithmischer Skala.

Für diese quantitative Analyse wurde eine multiexponentielle Anpassung durchgeführt. Neben *o*NT und *o*ENB wurde dies auch für das nicht-reaktive Isomer *p*NT durchgeführt. Die drei Datensätze sind in Abbildung 4.23 in Form einer Kontourdarstellung gezeigt. Alle drei Moleküle zeigen starkes Kühlverhalten, wodurch die Wiederbevölkerung des Grundzustandes aus dem Singulettzustand verzögert erscheint. Zur Parametrisierung dieses Kühlverhaltens ist mehr als eine exponentielle Zerfallskonstante nötig. In der im Folgenden betrachteten Analyse wurden zwei bis drei Zerfallskonstanten dafür verwendet. Sie bewegen sich jeweils in einem sehr engen Zeitbereich zwischen 6 und 11 ps. Als Amplitudenrückgang durch den Singulettzerfall wurde jeweils die Summe all dieser Amplitudenspektren genommen. Eine weitere Zerfallskonstante wurde für den Zerfall des Tripletzustandes angesetzt. Die resultierenden Amplituden und die sich daraus berechnenden Quantenausbeuten sind in

Tabelle 4.3 zusammengefasst. Die Zeitkonstanten des Triplettzerfalls aus der multiexponentiellen Anpassung sind 460 ps für *o*NT, 400 ps für *o*ENB und 860 ps für *p*NT. Alle drei stimmen mit den Zeitkonstanten aus der transienten Absorption für den Triplettzerfall überein. Die Tabelle zeigt für diese drei Moleküle zunächst die initiale Ausbleichamplitude in mOD. In den folgenden Zeilen stehen dann die Amplituden zur jeweiligen Zerfallszeit ebenfalls in mOD. Neben diesen Amplituden steht jeweils die Ausbeute dieses Prozesses, die sich aus dem Verhältnis der zugehörigen Amplitude zum initialen Ausbleichen ergibt.

	<i>o</i> NT		<i>o</i> ENB		<i>p</i> NT	
initiales Ausbleichen	-1,17		-1,22		-1,55	
S ₁ → Grundzustand	-0,56	0,48	-0,56	0,46	-0,47	0,3
T ₁ → Grundzustand	-0,51	0,44	-0,39	0,32	-0,97	0,63
Restamplitude - <i>aci</i> -Nitro	-0,09	0,08	-0,29	0,24	-0,09	0,06

Tabelle 4.3: Für jedes der drei angegebenen Moleküle ist in einer Spalte (links) jeweils die absolute Amplitude des jeweiligen Zerfalls (in mOD) angegeben. In der zweiten Spalte die daraus berechnete Quantenausbeute (rechts).

Bei der multiexponentiellen Anpassung ergeben sich einige Überraschungen. Zwar können die genauen Werte der Triplettausbeute aus obiger Tabelle nicht abgelesen werden, die Wiederbevölkerung des Grundzustands aus dem Singulettzustand gibt aber einen Anhaltspunkt. Diese nimmt für *o*NT und *o*ENB Werte von knapp

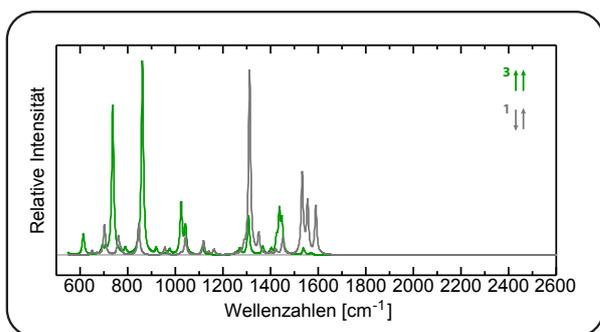


Abbildung 4.24: Berechnete (DFT) IR-Schwingungsspektren des Grundzustandes (grau; B3LYP/6-311G**) und niedrigsten Triplettzustandes (grün; UB3LYP/6-311G**) von *o*NT.

müsste eine, im Rahmen der Bandenbreite, exakte Übereinstimmung vorliegen. Ausgeschlossen ist dies nicht, bedenkt man die Übereinstimmung der Raman-Spektren von Grund- und Triplettzustand (siehe Abb. 4.14). Betrachtet man berechnete Infra-

50 Prozent an, womit eine Triplettausbeute von 80 Prozent, wie sie in der Literatur geschildert wird [47], unmöglich ist. Prinzipiell bildet der von uns über das Ausbleichen bestimmte Wert nur eine untere Grenze für die Ausbeute, da die Möglichkeit besteht, dass sich eine Produktbande, in unserem Fall zum Beispiel der Triplett, mit der ausgebleichten Grundzustandsbande überlagert. Diese Kompensation gaukelte eine kleinere Quantenausbeute vor. Die Kontourdarstellungen zeigen allerdings weder eine sigmoidale Struktur, noch eine Bandenverschmälerung. Dies bedeutet es

rotschwingungsspektren des Grundzustandes und niedrigsten Triplettzustandes von *o*NT (siehe Abbildung 4.24), zeigen sich im Triplettpektrum Banden im Bereich der NO₂-Streckschwingungen des Grundzustandes. Der Unterschied beider Spektren ist aber dennoch erheblich.

Widmen wir uns nun der Vergleichsmessung mit *p*NT. Hier beträgt die Wiederbevölkerung des Grundzustandes aus dem Singulettzustand nur 30 Prozent, womit eine Triplettausbeute wie in der Literatur annähernd möglich ist. Allerdings ergibt sich aus der multiexponentiellen Anpassung auch eine Restamplitude von 6 Prozent des Gesamtsignals. Aus der transienten Absorption wissen wir, dass bei *p*NT keine Produktbildung auftritt. Daher wird hier davon ausgegangen, dass es sich bei dieser Restamplitude um ein Anpassungsartefakt handelt. Zum Einen ist die Zerfallszeit erheblich länger als bei den reaktiven Isomeren und reicht damit bis an den Rand der Verzögerungszeit. Dies wird auch von der Transienten im Maximum des Nitroausbleichens bei *p*NT (Abb. 4.25) unterstützt. Im Gegensatz zu den Transienten der reaktiven Moleküle *o*NT und *o*ENB, bei denen am Ende des betrachteten Zeitbereichs ein Plateau vorliegt (Abb. 4.22), geht das Grundzustandsausbleichen hier auch nach 3 ns noch zurück. Zum Anderen betragen die 6 Prozent Restamplitude nicht einmal 10 Prozent der Triplettzerfallsamplitude. Rechnen wir diese 6 Prozent auch dem Triplettzustand zu, so weist dieser mit einer Ausbeute von knapp 0,7 dennoch einen etwas geringeren Wert auf wie in der Literatur angegeben.

Nehmen wir das Verhältnis der *aci*-Nitro-Bildung aus Singulett- und Triplettzustand aus der transienten Absorption als gegeben, lassen sich die tatsächlichen Triplettausbeuten (Φ_{Triplett}) berechnen (siehe Tabelle 4.4). Hierzu wird aus dem Amplitudenverhältnis aus der multiexponentiellen Anpassung der transienten Absorption das Verhältnis für die *aci*-Nitro-Bildung aus Singulett- und Triplettzustand abgeschätzt. Mit der bestimmten Gesamtausbeute der *aci*-Nitro-Bildung (hier wurden die Werte aus dem Infrarotausbleichen verwendet) kann so berechnet werden, wie groß jeweils die Quantenausbeute der beiden Reaktionswege ist. Die Triplettausbeute ergibt sich dann als Summe aus der *aci*-Nitro-Bildung aus dem Triplettzustand und der Wiederbevölkerung des Grundzustandes aus dem Triplettzustand ($\Phi_{\text{Triplett}} = \Phi_{\text{Triplett} \rightarrow S_0} + \Phi_{\text{Triplett} \rightarrow \text{aci-Nitro}}$). Hierzu muss vorausgesetzt werden, dass nur diese beiden Prozesse zum Zerfall des Triplettzustands beitragen. Die auf diese Weise berechneten Triplettausbeuten (Tabelle 4.4) betragen nur etwa die Hälfte der in der

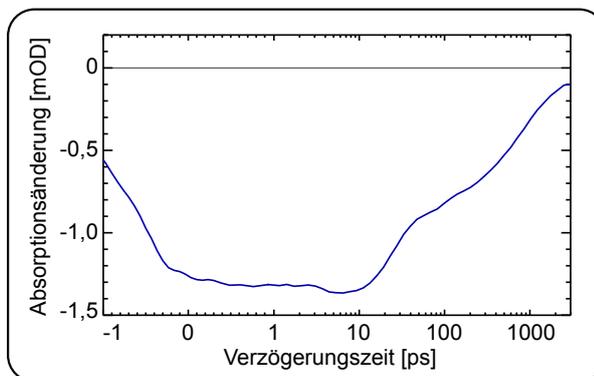


Abbildung 4.25: Transiente im Maximum (1524 cm⁻¹) der ausgebleichten NO₂-Streckschwingung des Grundzustandes von *p*NT. Die Zeitachse verläuft von -1 ps bis 1 ps linear, anschließend logarithmisch.

Literatur berichteten Werte.

	<i>o</i> NT	<i>o</i> ENB
$S_1 \rightarrow aci\text{-Nitro}$	0,06	0,12
$T_1 \rightarrow aci\text{-Nitro}$	0,02	0,12
$\Phi_{Triplet}$	0,46	0,42

Tabelle 4.4: Aus dem Triplettausbleichen und dem Bildungsverhältnis des *aci*-Nitro-Tautomers aus Singulett und Triplet bestimmt Quantenausbeuten.

Fraglich ist nun, woher diese Diskrepanz kommt. Zum Einen wäre es natürlich möglich, dass die in der Literatur berichteten Werte fehlerhaft sind. So konnten wir ja beispielsweise auch darlegen, dass die berichteten Reaktionsquantenausbeuten von 0,9 Prozent „falsch“ sind (eine genauere Diskussion folgt in Abschnitt 4.29). Andererseits wurde die Triplettausbeute auch unsererseits nur über eine Methode bestimmt, das Ausbleichen der Grundzustandsbanden im Infraroten. Natürlich ist auch diese Methode nicht fehlerfrei. Die Raman-Spektren von Grundzustand und Tripletzustand (Abb. 4.14) hatten beispielsweise große Übereinstimmungen gezeigt. Käme es auch im Infraroten zu einer Überlagerung einer Tripletbande mit einer Grundzustandsbande, würde das zur Quantenausbeutenbestimmung herangezogene Ausbleichen überproportional zurückgehen. Dadurch ergäben sich zu geringe Werte für die Triplettausbeute. Für diesen Fehlergrund spräche die auch für das nicht-reaktive *p*NT zu niedrige Triplettausbeute. Wobei hier der Unterschied zwischen Literatur- und dem von uns bestimmten Wert deutlich geringer ausfällt als bei den reaktiven Molekülen. Zwar zeigen die Infrarotschwingungsspektren von S_0 - und T_1 - Zustand deutliche Unterschiede (Abb. 4.24), dennoch besitzen beide Resonanzen im Bereich der NO_2 -Streckschwingungen des Grundzustandes. Daher ist die Frage in wie weit tatsächlich eine Kompensation des Grundzustandsausbleichens vorliegt, hier nicht abschließend zu klären. Betont werden soll an dieser Stelle aber noch, dass das Problem der Bandenüberlagerung, das beim Tripletzustand eventuell eine Rolle spielt, bei der Bestimmung der *aci*-Nitro-Ausbeute keine Rolle spielen sollte. Zumindest was das Raman-Spektrum angeht, unterscheidet sich dieses deutlich vom Grundzustandsspektrum, wodurch auch keine Kompensation auftreten sollte. Vor allem aber deckt sich die Quantenausbeutenbestimmung im Infraroten mit der alternativen im sichtbaren Spektralbereich.

4.5 Ein Triplettbiradikal als Intermediat zwischen Triplettzustand und *aci*-Nitro-Tautomer

Die Daten aus der transienten Absorption hatten gezeigt, dass die „langsame“ Bildung des *aci*-Nitro-Tautomers nicht gleichzeitig mit dem Zerfall des Triplettzustandes abläuft. Dies erfordert ein Zwischenprodukt, das mit dem Zerfall des Triplettzustandes gebildet wird und aus dem dann das *syn-Z aci*-Nitro-Tautomer hervorgeht.

Auch das verwandte Molekül *o*NBA zeigt wie *o*NT und *o*ENB einen zweiphasigen Anstieg der *aci*-Nitro-Absorption [56, 91]. Anhand von Daten aus der zeitaufgelösten Infrarotspektroskopie konnten wir für dieses Molekül die Struktur des Zwischenproduktes auflösen das dem Keten (*aci*-Nitro-Tautomer) vorausgeht. Es handelt sich um ein triplettphasiertes Biradikal [91]. Seine Struktur ist in Abbildung 4.26 (links) gezeichnet. Aufgrund der Ähnlichkeit von *o*NBA und *o*NT wurde gefolgert, dass auch in der Photoreaktion von *o*NT ein solches Biradikal (Struktur siehe Abb. 4.26) als Vorläufer des *aci*-Nitro-Tautomers fungiert. Ein direkter Nachweis mittels Infrarotspektroskopie wie bei *o*NBA ist indes nicht möglich. Die zur Identifizierung verwendete Resonanz tritt nur in Verbindung mit der Carbonylgruppe als Substituent auf, nicht mit der Methylgruppe von Nitrotoluol. Es stellt sich dennoch die Frage warum, wenn es sich in beiden Molekülen um das analoge Zwischenprodukt handelt, die Zeitskalen der Bildung und des Zerfalls dieses Zwischenproduktes so verschieden sind. Dieser Frage widmen sich die beiden folgenden Abschnitte.

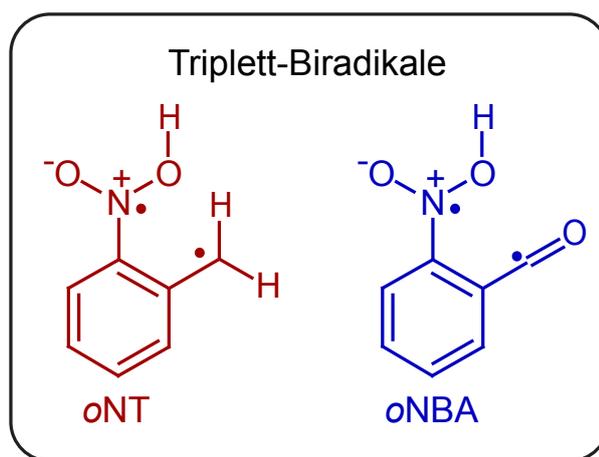


Abbildung 4.26: Strukturen der triplettphasierten Biradikale, die in der Photoreaktion von *o*NT (rot) und *o*NBA (blau) eine Rolle spielen.

Zerfall des Triplettzustands und Bildung des Biradikals

Die Bildung des Triplett-Biradikals in der Photoreaktion von *o*NBA läuft während des Zerfalls des S₁-Zustandes und der Kühlprozesse, also auf einer Zeitskala von 1-10 ps ab. Bei *o*NT geht sie mit dem Zerfall des Triplettzustandes mit etwa 400 ps einher. Obwohl bei den jeweiligen Zerfallszeiten auch andere nicht-strahlende Prozesse eine Rolle spielen, liegt die Biradikalbildung in den beiden Molekülen etwa zwei Größenordnungen auseinander.

Ein Grund hierfür kann die Potentialbarriere zwischen dem Triplettzustand und dem Biradikal [92] sein. Optimierung der Struktur des niedrigsten Triplettzustandes von *o*NBA mit quantenchemischen Methoden (siehe Kapitel 3) führt „automatisch“ zum

4 Nitrotoluol - Modellsystem für viele Schutzgruppen

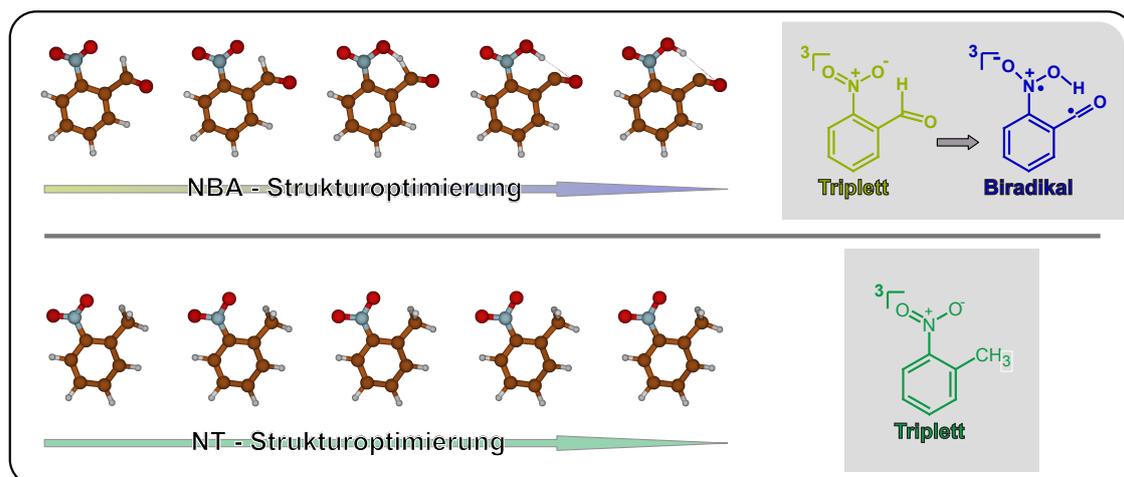


Abbildung 4.27: Ausgewählte Schritte der Strukturoptimierung (DFT - UB3LYP/6-311G**) des Triplettzustandes von *o*NBA (oben) und *o*NT (unten). Rechts sind die dazugehörigen Grenzstrukturformeln dargestellt.

Transfer eines Wasserstoffatoms zur Nitrogruppe (siehe Abb. 4.27, oben links). Die Bildung des dabei entstehenden Biradikals ist barriereelos und kann damit sehr schnell ablaufen. Die gleiche Optimierung der Struktur des niedrigsten Triplettzustandes von *o*NT führt nicht zu einer Übertragung des Wasserstoffs. Hier existiert eine Potentialbarriere zwischen beiden Spezies. Eine solche Potentialbarriere liefert eine mögliche Erklärung für die langsamere Bildung des *aci*-Nitro-Tautomers bei *o*NT, verglichen mit *o*NBA.

Zerfall des Biradikals und Bildung des *aci*-Nitro-Tautomers

Neben der Bildung dauert auch der Zerfall des Biradikals in der Photoreaktion von *o*NT deutlich länger als bei *o*NBA. Während der Zerfall des Biradikals und die Bildung des Ketens bei *o*NBA etwa 200 ps [91] dauert, findet die Bildung des *aci*-Nitro-Tautomers bei *o*NT mit etwa 1500 ps statt. Auch hier liefern quantenchemische Rechnungen die Antwort auf den Ursprung dieser Diskrepanz. In Abbildung 4.28 sind die SOMOs der Biradikale von *o*NBA und *o*NT gezeigt. Sie offenbaren einen grundlegenden Unterschied der Grenzorbitale beider Moleküle. Bei *o*NT weisen beide Orbitale π -Charakter auf. Dahingegen besitzt bei *o*NBA ein Orbital n -Charakter und eines π -Charakter. Für Orbitale mit unterschiedlicher Orientierung ist die Spin-Bahn Wechselwirkung stärker. Nach Salem [144] führt das zu einer schnelleren Rekombination von diesen Triplett-Biradikalen. Damit erklärt sich die schnellere Rekombination und damit *aci*-Nitro-Bildung bei *o*NBA als bei *o*NT.

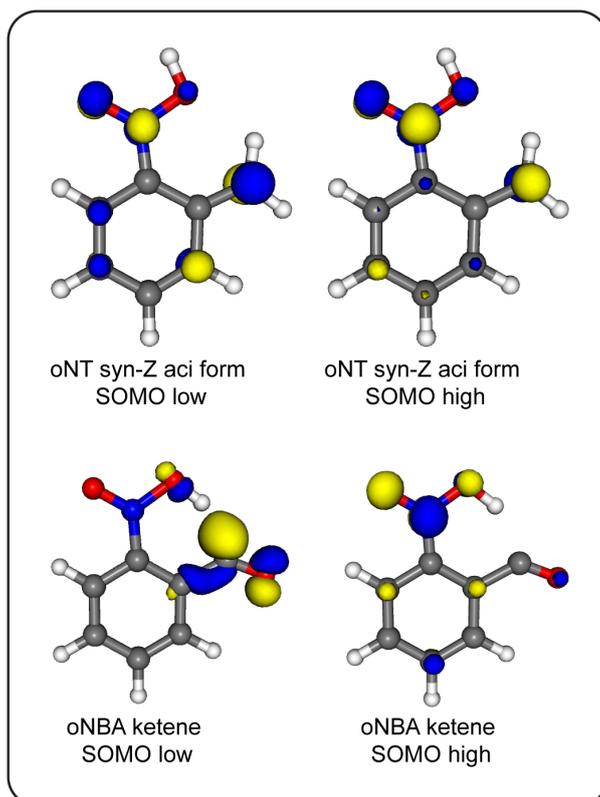


Abbildung 4.28: Grenzorbitale der Biradikale von *o*NT und *o*NBA. Entnommen aus [92].

4.6 Reaktionsmodell für ortho-Nitrotoluol und ortho-Ethyl-Nitrobenzol

Abschließend lassen sich die Ergebnisse aller Experimente zu einem einheitlichen Bild der Photoreaktion von *o*NT und *o*ENB zusammenfassen. Beide Moleküle haben, abgesehen von den Quantenausbeuten, gleiches Verhalten gezeigt. Dieses soll nun zusammengefasst und daraus ein gemeinsames Modell erstellt werden (Abb. 4.29). Diskutiert wird das Verhalten und die Ausbeuten von *o*NT. Die Werte der Reaktion von *o*ENB sind jeweils in Klammern angegeben. Nur bei Bedarf wird extra auf die Photoreaktion von *o*ENB eingegangen werden.

Anregung in S_n

Die Anregung mit 258 nm führt zur Population höherer Singulettzustände (S_4/S_5). Diese weisen $\pi\pi^*$ -Charakter auf. Durch innere Konversion gehen die Moleküle dann innerhalb von 100 fs in den S_1 -Zustand über. Das Amplitudenspektrum dieses Zerfalls zeigt eine starke positive Absorption über den gesamten detektierten Spektralbereich.

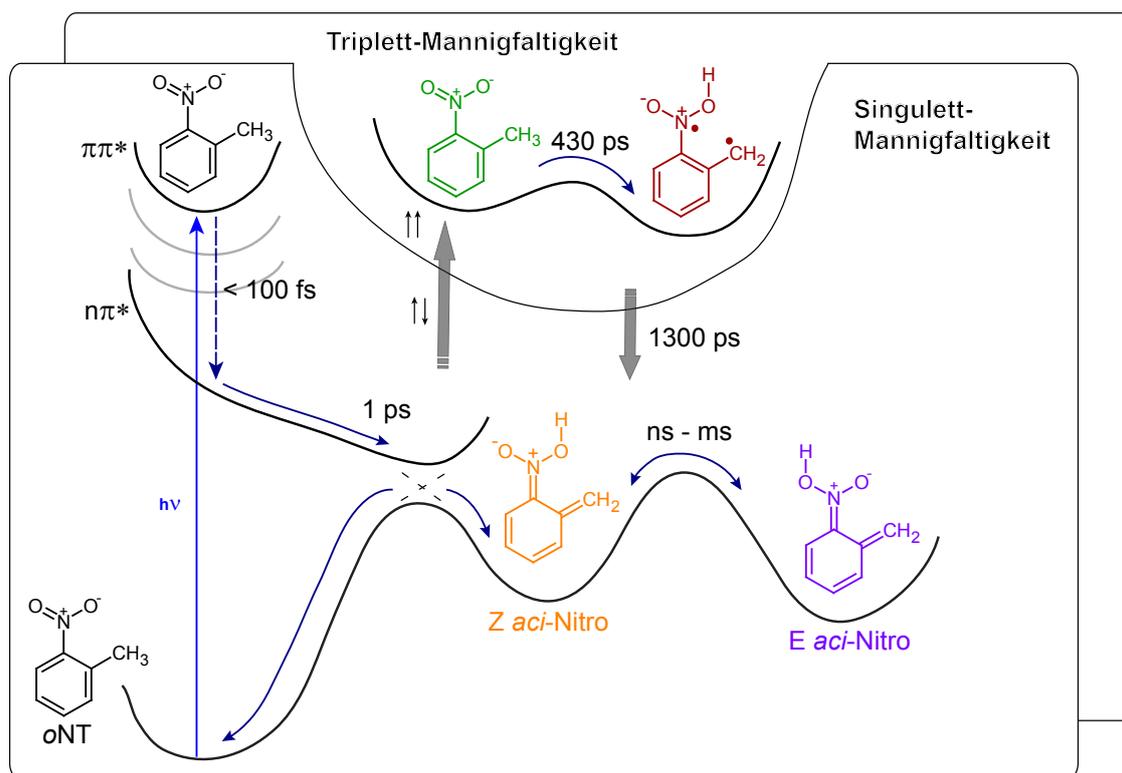


Abbildung 4.29: Modellschema der Photoreaktion von *o*NT. Potentialflächen sind qualitativ zu betrachten. Sie entsprechen nicht den Potentialflächen entlang einer bestimmten Reaktionskoordinate. Ähnlich zu Abbildung 13 in [92].

Zerfall des S_1 -Zustandes

Die quantenchemischen Rechnungen zeigen, dass der S_1 Zustand $n\pi^*$ -Charakter aufweist. Das zugehörige Amplitudenspektrum zeigt positives Signal über den gesamten Bereich, allerdings mit deutlich geringerer Amplitude als der S_4/S_5 -Zerfall. Der Zerfall läuft mit etwa 1 ps ab. Dazu tragen mehrere Prozesse bei. Deren Quantenausbeuten konnten mit Hilfe der transienten Absorption, dem Ausbleichen der Nitroschwingung im Infraroten und der Gesamtquantenausbeute der *aci*-Nitro-Bildung im sichtbaren Spektralbereich berechnet werden. Die innere Konversion schlägt mit 48 Prozent (46 Prozent) zu Buche. Strahlender Übergang aus dem S_1 in den Grundzustand kann für die betrachteten Nitrobenzyl-Verbindungen vernachlässigt werden. Damit ist die Triplettausbeute von 46 Prozent (42 Prozent) deutlich geringer als bislang in der Literatur angegeben (67 beziehungsweise 80 Prozent [47, 140]). Hier ist nicht ganz klar, woher diese Diskrepanz kommt, es könnte aber sein, dass die Ausbeutenbestimmung unsererseits fehlerhaft ist. Die Überlagerung einer Triplettbande mit dem zur Quantenausbeutenbestimmung herangezogenen Grundzustandsausbleichen ergäbe einen zu niedrigen Wert der entsprechenden Quantenausbeute. Diese Fehlerquelle kann nicht ganz ausgeschlossen werden. Die von uns bestimmte Quantenausbeute stellt aber zumindest eine untere Grenze für die Triplettausbeute dar. Die Menge an *aci*-Nitro-Tautomer, die bereits aus dem Singulettzustand gebildet wird, beträgt für *o*NT 6 Prozent, für *o*ENB 12 Prozent. Diese beiden Werte sind nicht von dem Problem betroffen, dass bei der Triplettausbeutenbestimmung eventuell vorliegt.

Schwingungskühlen

Durch die schnelle Bildung des *aci*-Nitro-Tautomers und des Triplettzustandes konnte praktisch noch keine Anregungsenergie, die durch die innere Konversion zum S_1 -Zustand in Schwingungsenergie überführt wurde, an das Lösungsmittel abgegeben werden. Hinzu kommt beim frisch gebildeten *aci*-Nitro-Tautomer und dem Triplettzustand noch die Energiedifferenz zu deren Grundzustand. Das führt dazu, dass beide zunächst hoch schwingungsangeregt sind. Diese Schwingungsanregung äußert sich sowohl in der transienten Absorption als auch in der FSRS-Messung in Form von verschobenen und verbreiterten Banden. In der Kontourdarstellung der FSRS-Messung ist direkt zu sehen, dass die Hauptbande des *aci*-Nitro-Tautomers zunächst bei 1485 cm^{-1} liegt. Auf der Zeitskala von etwa 10 ps verschiebt sie sich auf ihren Ruhewert von 1510 cm^{-1} und wird dabei schmaler. Dadurch erscheint auch die *aci*-Nitro-Bildung in der Transiente (rechts neben der Kontourdarstellung) verzögert. In der transienten Absorption äußert sich das Schwingungskühlen in Form eines sigmoidalen Verlaufs. Auch hier ergibt sich eine Zeitkonstante von knapp 10 ps, was typisch für Moleküle dieser Größe in einem aprotischen Lösungsmittel ist [93, 96, 104].

Triplettzustand

Der aus dem S_1 -Zustand gebildete Triplettzustand zeigt in der transienten Absorption die typische aus der Literatur bekannte doppelbandige Struktur mit Maxima bei 400 und bei 700 nm [40, 45, 46]. Seine Ausbeute fällt mit 46 Prozent (42 Prozent) etwa halb so hoch aus wie in der Literatur angegeben. Sein Zerfall mit etwa 400 ps deckt sich mit der Zeitkonstante für die Wiederbevölkerung des Grundzustandes aus der Infrarotabsorption. Auch in der Literatur wurde ein ähnlicher Wert für diesen Zerfall angegeben.

Was die Reaktivität von Singulett- und Triplettzustand angeht, ist der Singulettzustand sehr viel reaktiver als der Triplettzustand. Beide liefern in etwa die gleiche Ausbeute an *aci*-Nitro-Tautomer, der Singulettzustand lebt jedoch nur etwa eine Pikosekunde, der Triplettzustand etwa 400 Pikosekunden. Zieht man noch in Betracht, dass die Population des Triplettzustands nur die Hälfte des Singulettzustands beträgt, kommt man zu einer Reaktivität des Singulettzustandes, welche etwa 200 Mal größer ist als die des Triplettzustandes.

Triplett-Biradikal

Der Unterschied zwischen Triplettzerfallszeit und Bildung des *aci*-Nitro-Tautomers über den langsamen Kanal erfordert ein Zwischenprodukt. Dieses Zwischenprodukt zeigt weder in der transienten Absorption noch in den Raman-Messungen Signal. In Anlehnung an das von uns in einer früheren Arbeit entdeckte Triplett-Biradikal in der Photoreaktion von *o*NBA postulieren wir die Existenz eines solchen Biradikals auch für *o*NT. Quantenchemische Rechnungen haben plausibel gemacht, warum sowohl die Bildung als auch der Zerfall dieses Biradikals bei *o*NBA erheblich schneller ablaufen als bei *o*NT. Was die Biradikal-Bildung betrifft, so ist sie bei *o*NBA barriereelos und damit schnell. Bei *o*NT existiert eine Potentialbarriere zwischen Triplettzustand und Biradikal, wodurch eine Strukturoptimierung des Triplettzustands nicht „direkt“ zum Biradikal führt. Für die unterschiedlichen Zerfallszeiten zeichnen sich die verschiedenen SOMOs verantwortlich. Ihr $n\pi$ -Charakter bei *o*NBA erlaubt eine schnelle Rekombination aufgrund der erhöhten Spin-Bahn-Wechselwirkung im Vergleich zu *o*NT, wo beide π -Charakter aufweisen. Ein weiterer wichtiger Aspekt ist die Tatsache, dass vom Triplettbiradikal offensichtlich keine Rücktautomerisierung zu *o*NT abläuft. Dies ergibt sich aus der multiexponentiellen Anpassung des Nitroausbleichens der Infrarotmessung. Es genügt hier eine Zeitkonstante von etwa 400 ps, um eine zufriedenstellende Anpassung zu erreichen. Gäbe es Rücktautomerisierung, müsste eine zusätzliche Grundzustandserholung mit 1500 ps auftreten.

Bildung des *aci*-Nitro-Tautomers

Die transiente Absorption von *o*NT und *o*ENB zeigte die zweiphasige Bildung einer Spezies mit einer Absorption um 400 nm. In der Literatur wurde diese Absorption dem *aci*-Nitro-Tautomer zugeordnet. Mittels FSRS gelang es uns, diese Zuordnung

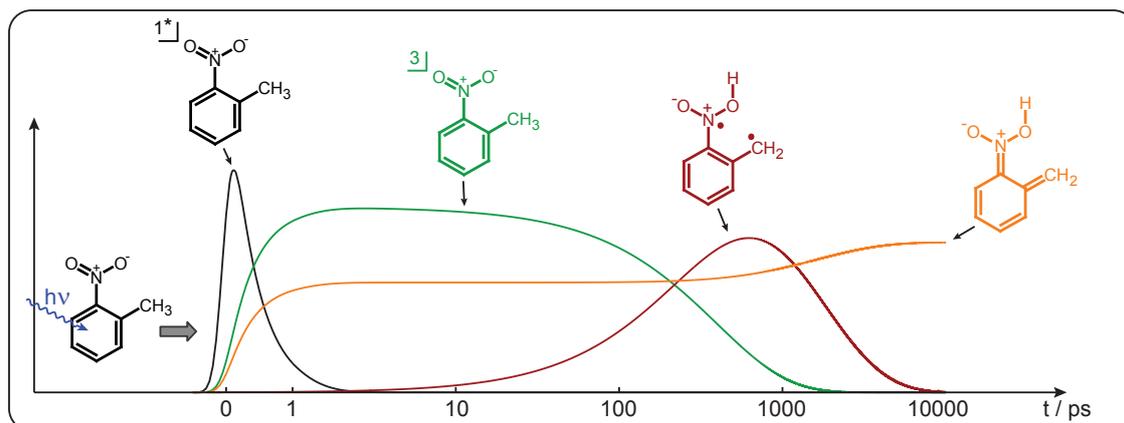


Abbildung 4.30: Darstellung der zeitlichen Evolution von Zuständen und Zwischenprodukten, die zur *aci*-Nitro-Bildung führen. Die Skalierung der verschiedenen Spezies ist beliebig, da die Graphen in erster Linie die Zusammenhänge der zeitlichen Verhalten veranschaulichen sollen. Die Zeitachse ist bis zu 1 ps linear und anschließend logarithmisch bis 10 ns.

zu bestätigen und damit zu zeigen, dass es sich bei der gebildeten Spezies tatsächlich um das vermutete Tautomer handelt. Was die verschiedenen Isomere, *syn-Z* und *syn-E* dieses Tautomers angeht, ermöglichen diese eine Erklärung der Diskrepanz aus der in dieser Arbeit bestimmten Quantenausbeute und der in der Literatur berichteten. Das 1 ms-Experiment hatte gezeigt, dass nach 3 ns, zum Zeitpunkt unserer Quantenausbeutenbestimmung hauptsächlich *syn-Z* Isomer vorliegt. Nach 1 ms findet sich größtenteils noch *syn-E* Isomer. Da momentan keine Messungen im Zeitbereich dazwischen vorliegen, ist nicht klar auf welcher Zeitskala die Isomerisierung zwischen diesen Spezies abläuft. Tatsache ist aber, dass die von Schwörer und Wirz verwendete Methode eines H^+/D^+ -Austauschexperiments deutlich langsamer ist als einige Nanosekunden. Der daraus gezogene Schluss ist also, dass das *syn-Z* Tautomer mit etwa 8 Prozent gebildet wird, aber nur ein kleiner Teil von etwa 0,9 Prozent zum *syn-E* Tautomer weiterreagiert. Dieses langlebige *syn-E* Tautomer wird vom H^+/D^+ -Austauschexperiment detektiert. Der größere Teil der Moleküle führt eine Retautomerisierung zu *oNT* durch. Diese Interpretation wird von berechneten Potentialbarrieren unterstützt [41]. Diese weisen darauf hin, dass eine Retautomerisierung von *syn-Z* zu *oNT* wahrscheinlicher ist als zu *syn-E*.

Bei Nitrotoluol werden ungefähr 75 Prozent der Gesamtausbeute, also 6 Prozent bereits über den Singulettkanal gebildet, nur 2 Prozent über den Tripletzustand und das Biradikal. Für *oENB* zeigt sich eine höhere Gesamtausbeute von 30 Prozent. Hier ist das Bildungsverhältnis der beiden Kanäle etwa 1:1. Abbildung 4.30 zeigt abschließend die zeitliche Evolution der Spezies, die zur *aci*-Nitro-Bildung bei *oNT* führen. Zu beachten ist allerdings, dass die relativen Skalierungen der Spezies zur besseren Veranschaulichung willkürlich gewählt wurden.

5 Einblicke in den ultraschnellen Beginn der Photoreaktion von *o*Nitrobenzylacetat

In den vorangegangenen Kapiteln (3, 4) wurden die Ergebnisse aus Messungen an den Modellsystemen *ortho*-Nitrobenzaldehyd, *ortho*-Nitrotoluol und *ortho*-Ethyl-Nitrobenzol vorgestellt. Alle drei zeigten in den Femtosekundenmessungen nahezu identisches Verhalten. Anregung in einen $\pi\pi^*$ -Zustand führte zu einem schnellen Abfall (< 100 fs) eines Großteils der Absorption des angeregten Zustands. Dieser Prozess wurde der inneren Konversion vom angeregten Zustand ($\pi\pi^*$) in den S_1 -Zustand ($n\pi^*$) zugeschrieben. Dessen Zerfall, auf der Zeitskala einer Pikosekunde, führt bei *o*NT und *o*ENB teilweise zur Bevölkung eines Triplettzustands sowie bereits zur *aci*-Nitro-Bildung. Aus dem Zerfall des Triplettzustandes mit etwa 400 ps wird weiteres *aci*-Nitro-Tautomer gebildet. Diese Bildung ist mit ungefähr 1,5 ns allerdings deutlich verzögert zum Triplettzerfall, was einem Zwischenprodukt mit biradikalischer Struktur zugeschrieben wurde. Die Ausbeuten des *aci*-Nitro-Tautomers liegen im Bereich von einigen 10%.

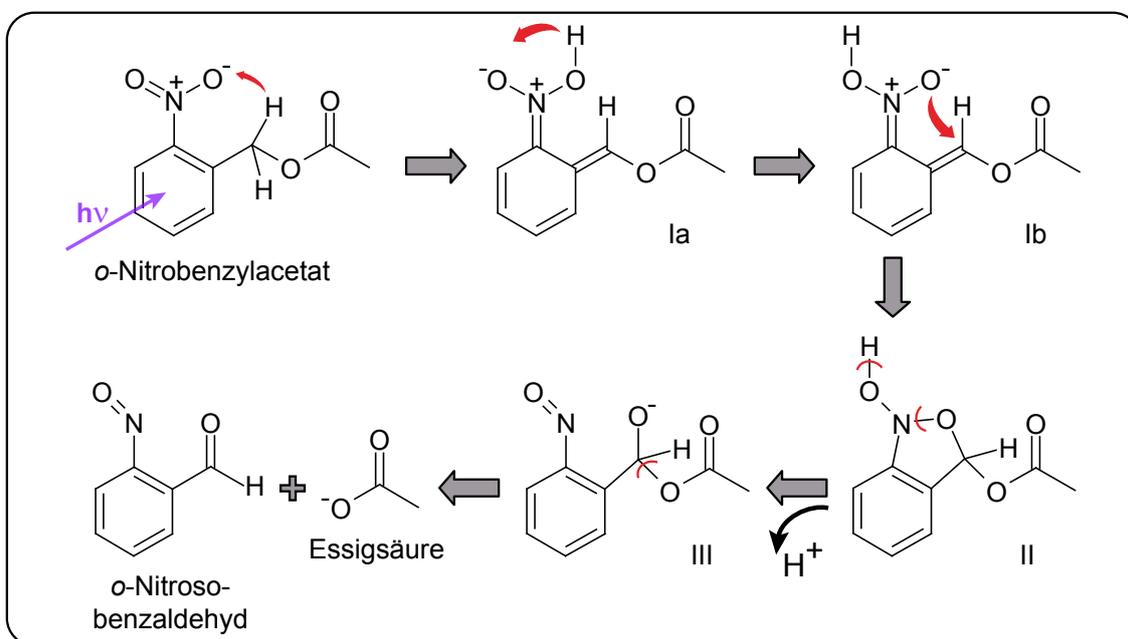


Abbildung 5.1: Schema der Photoreaktion von *o*-Nitrobenzylacetat nach aktuellem Stand des Wissens [38]. Rote Pfeile und Trennlinien symbolisieren den jeweils nächsten Reaktionsschritt.

Nach den Modellsystemen soll in diesem Kapitel zu Messungen an *ortho*-Nitrobenzylacetat (*o*NBAc) übergegangen werden. Hierbei handelt es sich um ein Molekül des *o*-Nitrobenzol-Typs, das tatsächlich eine Abspaltungsreaktion der Schutzgruppe durchführt. Die geschützte Funktionalität ist eine Carbonsäure (Essigsäure), die

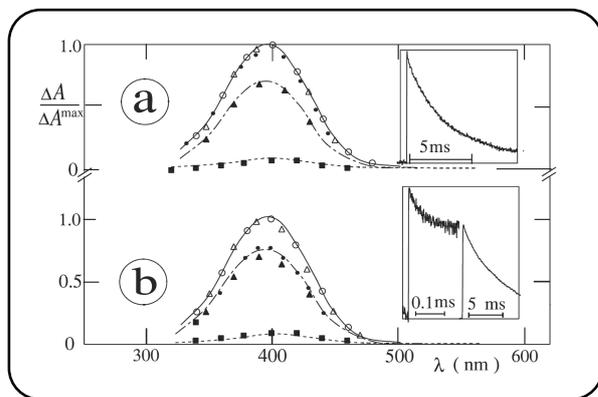


Abbildung 5.2: (a) zeigt die Differenzabsorption von *o*NBAc in Acetonitril nach 20 ns (○), 1 μ s (Δ), 0,1 ms (●), 1 ms (▲) und 10 ms (■). Rechts oben ist außerdem die Transiente bei 400 nm gezeigt. Die Anregung erfolgte bei 308 nm. Entnommen aus [38], mit Genehmigung von John Wiley and Sons.

der geschützten Funktionalität, der Essigsäure, führen. Als Reaktionsschritt, der zum Zerfall von Ib führt, vermutet man einen nukleophilen Angriff eines freien Elektronenpaares des Sauerstoffs aus der ehemaligen Nitrogruppe an die Doppelbindung des *o*-Substituenten. Das hierdurch gebildete Intermediat II zerfällt durch einen Bruch der N-O Bindung innerhalb des Fünfrings. Als letzter Reaktionsschritt folgt schließlich die Freisetzung der deprotonierten Essigsäure.

Zeitaufgelöste Absorptionsexperimente mittels Nanosekundspektroskopie im sichtbaren Spektralbereich zur Bestätigung dieses Reaktionsmechanismus wurden bereits durchgeführt [38]. Es zeigte sich die für *aci*-Nitro-Tautomere typische Absorption bei 400 nm (Abb. 5.1). Eine quantitative Analyse mittels exponentiellem Fit erforderte in polaren wasserfreien Lösungsmitteln zwei Ratenkonstanten, wobei die längere dominiert (2 ms in Acetonitril). Außerdem wurde durch Belichtung einer Probenlösung und anschließende Chromatographie gezeigt, dass bei der Photoreaktion von *o*NBAc tatsächlich die Produkte *ortho*-Nitrosobenzaldehyd und Essigsäure gebildet werden [38]. Die photochemische Ausbeute der Reaktion wurde zu $\Phi = 0,1$ bestimmt [38].

Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten und im Folgenden vorgestellten Femtosekundenmessungen sollen das Detektionsfenster zwischen Reaktionsbeginn und den oben genannten Nanosekundenmessungen schließen. Insbesondere die Frage der Bildung des *aci*-Nitro-Tautomers aus einem angeregten Singulett und/oder Triplett-

wichtige Biomoleküle darstellen. Zur Verfügung gestellt wurde diese Probe von der Gruppe um PD Dr. Klaus Schaper der HHU Düsseldorf. Der Reaktionsmechanismus nach aktuellem Stand des Wissens ist in Abbildung 5.1 dargestellt [38]. Er entspricht dem allgemein *ortho*-substituierten Nitrobenzolen zugeschriebenen Mechanismus [9]. Nach Photoanregung führt ein Wasserstofftransfer zum *aci*-Nitro-Tautomer, das in zwei Isomeren, Ia (Z) und Ib (E), vorkommt. Bis zu diesem Schritt deckt sich der Reaktionsablauf mit den von uns untersuchten Modellsystemen. Während diese allerdings eine Retautomerisierung zum Ausgangsmaterial durchführen, laufen bei *o*NBAc weitere Reaktionsschritte ab, die letztendlich zur Freisetzung

zustand soll damit geklärt werden. Analog zu *o*NT und *o*ENB soll auch die transiente Ausbeute des *aci*-Nitro-Tautomers bestimmt und mit der photochemischen Quantenausbeute verglichen werden. Aus diesem Grund wurden zum Einen transiente Absorptionsmessungen im ultravioletten und sichtbaren Spektralbereich (Abschnitt 5.1) durchgeführt. In den vorangegangenen Kapiteln konnte bereits gezeigt werden, dass diese Technik zur Verfolgung des Verhaltens von angeregten Singulett- und Triplettzuständen der Nitrobenzole geeignet ist. Zum Anderen wurde Femtosekunden-Stimulierte-Raman-Spektroskopie als struktursensitive Methode eingesetzt, um die Bildung des *aci*-Nitro-Tautomers zu beweisen und zu verfolgen. Das in Abbildung 5.3 gezeigte statische Absorptionsspektrum von *o*NBac unterscheidet sich im relevanten Spektralbereich zwischen 250 und 400 nm kaum von denen der bislang behandelten Moleküle. Lediglich die dominierende Absorptionsbande ist im Vergleich zu den bisherigen Molekülen zu kleineren Wellenlängen hin verschoben. Die elektronische Struktur dürfte damit vergleichbar sein. Es ist also wahrscheinlich, dass die Anregung mit $\lambda = 258$ nm auch hier in einen höher angeregten Singulettzustand führt. Der Raman-Anreize-Impuls liegt im nahresonanten Bereich.

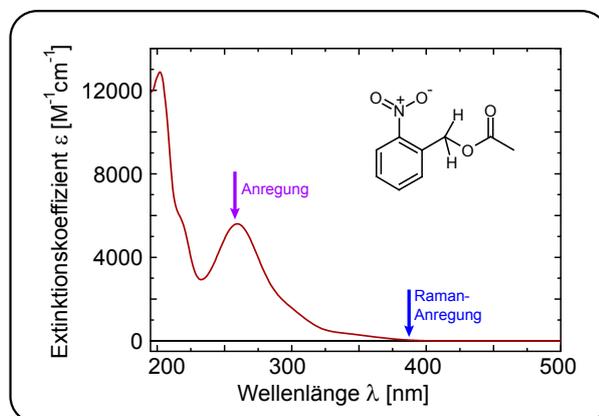


Abbildung 5.3: Statisches Absorptionsspektrum von *ortho*-Nitrobenzylacetat in Acetonitril. Angetragen ist der Extinktionskoeffizient gegen die Wellenlänge. Die Pfeile kennzeichnen die Anregungswellenlänge (lila) sowie die Raman-Anreize-Wellenlänge (blau) in den zeitaufgelösten Experimenten.

5.1 Transiente Absorption im ultravioletten und sichtbaren Spektralbereich

Die transiente Absorption von *o*NBac wurde in zwei Lösungsmitteln, Acetonitril und Tetrahydrofuran, aufgezeichnet. Tetrahydrofuran wurde als Lösungsmittel gewählt, um analog zu *o*NT und *o*ENB die transiente Quantenausbeute des *aci*-Nitro-Tautomers zu bestimmen und einen direkten Vergleich mit diesen Molekülen zu erlauben. Diese Messung wurde deshalb unter exakt gleichen Bedingungen wie die in Kapitel 4 genannten durchgeführt. Als weiteres Lösungsmittel wurde Acetonitril gewählt, da sich deuteriertes Acetonitril als optimales Lösungsmittel für die zeitaufgelösten Raman-Messungen herausstellte. Die Bedingungen der Messung in Acetonitril waren leicht unterschiedlich zu den experimentellen Voraussetzungen in THF, die genauen Parameter sind in Abschnitt 2.3.2 erläutert.

5.1.1 Messung in Acetonitril

Die transiente Absorptionsmessung in Acetonitril wurde durchgeführt, als das in Abschnitt 2.1 beschriebene Gitter mit 100 Linien/mm noch nicht zur Verfügung stand. Folglich mussten zwei Messungen mit dem Gitter mit 150 Linien/mm und unterschiedlichen Gittereinstellungen durchgeführt werden. Diese beiden Messungen wurden bei der Wellenlänge 435 nm zusammengesetzt. Auf diese Weise wurde der in Abbildung 5.4 gezeigte Datensatz erzeugt. Außerdem wurden diese Messungen nicht wie die anderen transienten Absorptionsmessungen in dieser Arbeit in einer Durchflussküvette aus Glas gemacht, sondern die Probenlösung wurde durch einen drahtgeführten Jet ähnlich dem in [63, 145] geleitet. Dieser wurde bereits in [63] beschrieben und erlaubt sehr dünne Probenschichten ohne Dispersion verursachende Glasfenster wie bei Küvetten.

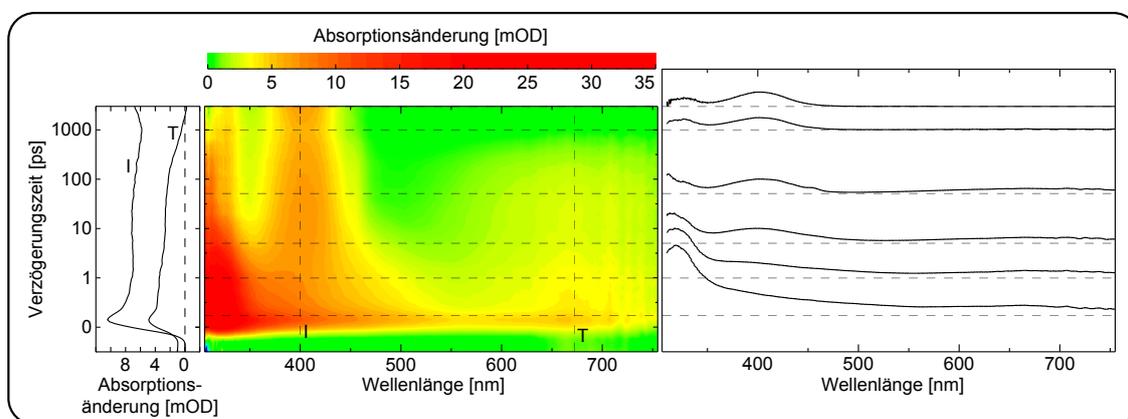


Abbildung 5.4: Kontourdarstellung der transienten Absorption von *o*NBAC in Acetonitril (Mitte). Links sind zwei Transienten bei den mit I und T markierten Wellenlängen gezeigt, rechts transiente Spektren der verschiedenen Verzögerungszeiten. Die gemeinsame Zeitachse der Transienten und der 2D-Darstellung ist von -0,5 bis 1 ps linear, danach logarithmisch.

Erneut zeigen die transienten Absorptionsdaten nur positive Beiträge (Abb. 5.4). Gleich zu Beginn erstreckt sich eine intensive positive Differenzabsorption über den kompletten Spektralbereich, steigt jedoch zu kürzeren Wellenlängen hin stark an bis zu einem Maximum bei etwa 330 nm. In den Transienten lässt sich besser als in der Kontourdarstellung erkennen, dass dieses erste Signal einen schnellen Zerfall im Bereich von etwa 100 fs zeigt. Deutlich schwächer folgt daraufhin ein weiterer Zerfall mit etwa 1 ps, der ebenfalls den gesamten Spektralbereich überdeckt. Danach wird das Differenzspektrum von drei verbleibenden Banden dominiert. Die langwelligste, mit einer Zentralwellenlänge von etwa 660 nm, ist uns bereits von *o*NT und *o*ENB her und aus der Literatur als typische Triplettabsorption bekannt [40, 45, 46]. Die Transiente (T) zeigt einen Zerfall dieser Resonanz mit einigen 100 ps. Die Bande nächsthöherer Energie bei 400 nm bleibt nach dem schnellen Zerfall zu Beginn der

Messung zunächst, was die Amplitude angeht, konstant, ehe sie auch auf der Zeitskala von einigen 100 ps erst leicht abfällt, dann aber gegen Ende des detektierten Zeitbereichs wieder ansteigt (siehe I, Abbildung 5.4). Innerhalb der ersten 10 ps zeigt sie außerdem eine leichte Verschiebung zu größeren Wellenlängen. Die letzte der drei Banden befindet sich ganz am kurzwelligen Rand des detektierten Spektralbereichs und verliert auf allen Zeitskalen an Intensität.

5.1.2 Messung in Tetrahydrofuran

Die Messung von *o*NBac in Tetrahydrofuran wurde wieder unter den gleichen Bedingungen wie *o*NT und *o*ENB in einer 500 μm Durchflussküvette gemessen (Abb. 5.5).

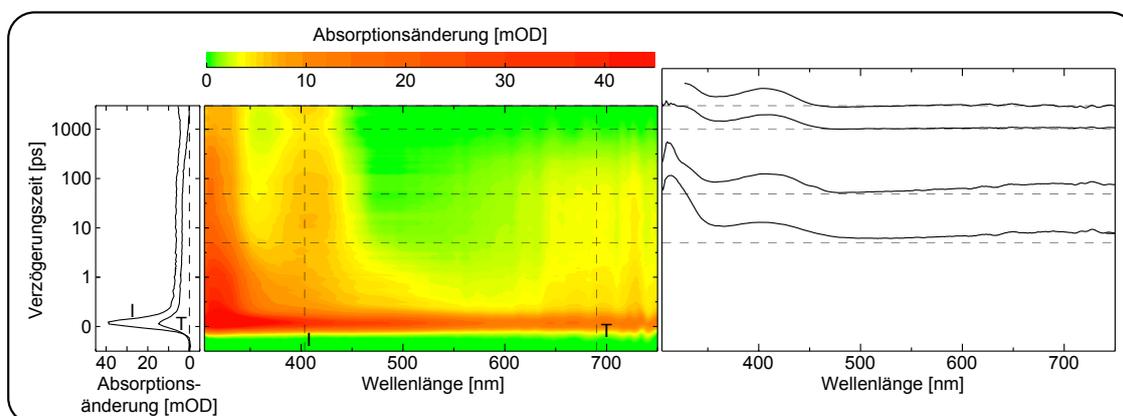


Abbildung 5.5: Kontourdarstellung der transienten Absorption von *o*NBac in Tetrahydrofuran (Mitte). Links sind zwei Transienten bei den mit I und T markierten Wellenlängen gezeigt, rechts transiente Spektren der verschiedenen Verzögerungszeiten. Die gemeinsame Zeitachse der Transienten und der 2D-Darstellung ist von -0,5 bis 1 ps linear, danach logarithmisch.

Erwartungsgemäß sieht sie der Messung in Acetonitril ziemlich ähnlich. Erneut zeigt sich zu Beginn der Messung ein starkes positives Absorptionssignal, das sich über den gesamten Spektralbereich erstreckt. Im Vergleich zu den späteren Signalen ist dieses nun aber deutlich stärker als in Acetonitril. Dies ist insbesondere an den beiden Transienten erkennbar. Während dieser erste Zerfall in Acetonitril bei 400 nm nur etwa 20 Prozent der Amplitude beinhaltet, repräsentiert er in THF den Hauptanteil der Amplitude. Auf den ersten schnellen Zerfall dieses starken positiven Signals folgt erneut ein deutlich schwächerer mit etwa 1 ps, der in der Kontourdarstellung nur bei sehr genauem Hinsehen erkennbar ist. Dieser deckt auch den gesamten Spektralbereich ab. Anschließend verbleiben im detektierten Spektralbereich erneut drei Banden. Die langwelligste um 700 nm zerfällt auf einer ähnlichen Zeitskala wie in Acetonitril mit einigen 100 ps. Die Bande um 400 nm verhält sich ebenfalls wie im bereits besprochenen Lösungsmittel. Auf einen Abfall mit einigen 100 ps folgt

ein erneuter Anstieg gegen Ende des abgedeckten Zeitbereichs. Die dritte und letzte Bande befindet sich wieder am kurzwelligen Rand des detektierten Spektralbereichs und zeigt Zerfall auf verschiedenen Zeitskalen.

Die möglichen Ursachen für die deutlich höhere Amplitude des schnellen Zerfalls werden in Abschnitt 5.3 diskutiert werden.

5.1.3 Globale multiexponentielle Anpassung der transienten Absorptionsmessungen

Zur quantitativen Analyse der transienten Absorptionsmessungen wurde mit beiden Datensätzen eine globale multiexponentielle Anpassung durchgeführt. Die Ergebnisse dieser Anpassung sollen in den beiden folgenden Abschnitten vorgestellt werden. Eine Diskussion der Amplitudenspektren in Kombination mit den anderen Ergebnissen zu *o*NBAC erfolgt am Ende dieses Kapitels in Abschnitt 5.3. Für die multiexponentielle Anpassung wurden in beiden Lösungsmitteln fünf Zeitkonstanten und ein Offset verwendet. Diese motivieren sich aufgrund der sehr ähnlichen Messergebnisse gleich wie im vorigen Kapitel bei *o*NT. Außerdem wurden die Amplitudenspektren direkt den jeweils zugehörigen Prozessen zugeordnet. Die Begründungen für diese Zuordnungen sind in Kapitel 4 zu finden.

... in Acetonitril

Die multiexponentielle Anpassung der transienten Absorptionsdaten von *o*NBAC in Acetonitril mit fünf Raten und einem Offset liefert Zeitkonstanten von 0,05 ps, 1 ps, 8 ps, 560 ps und 1940 ps (Abb. 5.6). Diese liegen damit jeweils in Bereichen, die nach Betrachtung der 2D-Darstellung zu erwarten gewesen waren. Das erste Amplitudenspektrum zu τ_1 zeigt den Zerfall des angeregten S_n -Zustands. Die Zerfallskonstante τ_1 liegt mit 0,05 ps erneut deutlich unterhalb der Apparatefunktion von etwa 0,2 ps, womit ihr genauer Wert wiederum mit Unsicherheiten behaftet ist. Wie bei *o*NT zeigt es Beiträge über den gesamten abgedeckten Spektralbereich und steigt zum kurzwelligen Ende hin stark an. Man beachte hierbei, dass die gezeigten Amplitudenspektren für alle Zeitkonstanten den kurzwelligsten Rand der in der Kontourdarstellung gezeigt wird aussparen. Aufgrund des niedrigen Weißlichtniveaus nahe 300 nm ist in diesem Bereich das Rauschen des Differenzsignals deutlich erhöht und wurde deshalb bei der Anpassung nicht berücksichtigt. Aus diesem Grund ist in Abbildung 5.6 das erwartete Maximum der ersten Zerfallskonstanten nicht mehr zu sehen. Das Spektrum von τ_2 zeigt ebenfalls positive Beiträge über den gesamten Spektralbereich. Der stetige Anstieg zu kürzeren Wellenlängen hin wird jedoch von einem Minimum um etwa 440 nm unterbrochen. Die dritte Zerfallszeit τ_3 zeigt bis 600 nm praktisch keine Amplitude. Um 450 nm ist dann eine sigmoidale Struktur des Schwingungskühlers [93, 96] zu erkennen, wie sie in den vorangegangenen Kapiteln bereits mehrfach auftrat. Am kurzwelligen Ende des Spektralbereichs findet sich erneut ein starker

Anstieg, dessen Maximum aber nicht mehr im gezeigten, beziehungsweise im detektierten Spektralbereich liegt. Die vierte Zerfallszeit τ_4 mit 560 ps zeigt wieder den typischen Triplettzerfall mit Banden bei 700 nm und etwa 400 nm. Die letzte Zeitkonstante $\tau_5=1940$ ps zeigt, abgesehen von vernachlässigbarem Schwanken um die Nulllinie, lediglich eine negative Bande ziemlich genau bei 400 nm. Hier handelt es sich um den verzögerten Anstieg des *aci*-Nitro-Tautomers aus dem Triplettkanal. Dieser war bei *o*NT nur schwach, dafür aber bei *o*ENB bereits sehr deutlich aufgetreten. Das Offsetspektrum zeigt ebenfalls nur die Bande des *aci*-Nitro-Tautomers um 400 nm und am kurzwelligen Ende des gezeigten Spektralbereichs einen leichten Anstieg. Die Bandenform sowie die spektrale Lage stimmen mit der Bande von τ_5 überein. Betrachtet man die Amplituden von -4 mOD bei τ_5 und 8 mOD beim Offsetspektrum zeigt sich, dass mit τ_5 etwa die Hälfte der *aci*-Nitro-Population gebildet wird. Die anderen 50 Prozent müssen bereits aus dem Singulettzustand gebildet worden sein.

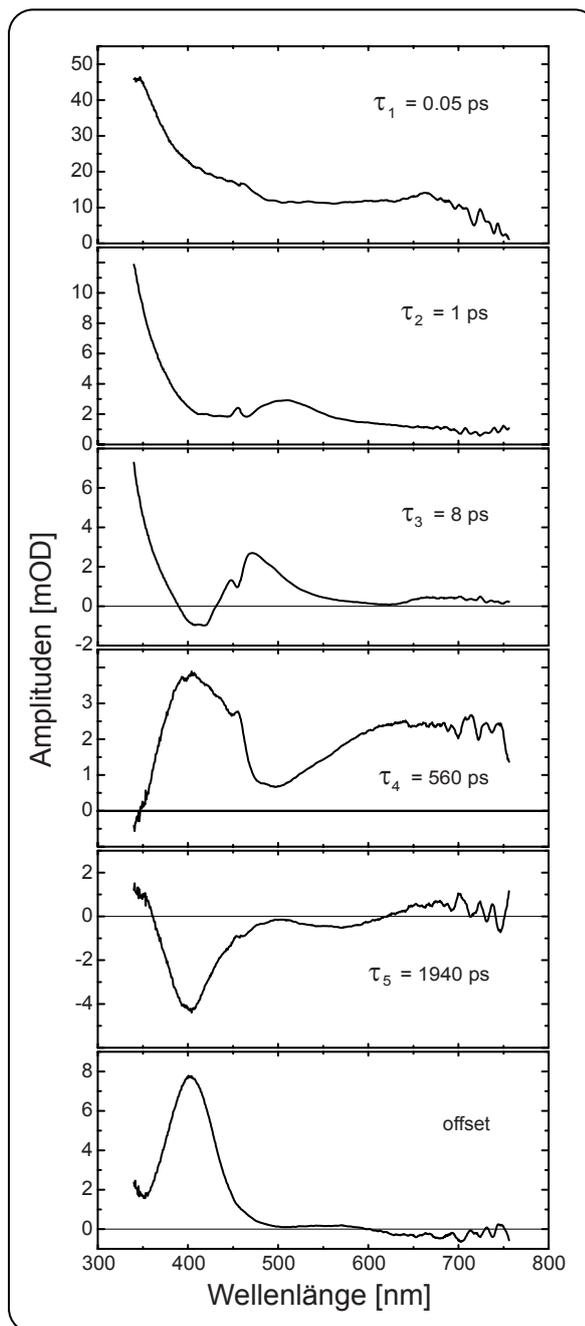


Abbildung 5.6: Amplitudenspektren der globalen multiexponentiellen Anpassung von *o*-Nitrobenzylacetat in Acetonitril. Ähnlich zu Abbildung 3 in [113].

... in Tetrahydrofuran

Die Kontourdarstellungen von *o*NBAC in Acetonitril und THF waren qualitativ sehr ähnlich, was die Erwartung schürt, dass auch die Zeitkonstanten sowie die Amplitudenspektren viele Gemeinsamkeiten aufweisen. In der Tat bewegen sich die Zeitkonstanten mit Zahlwerten von 0,09 ps, 1,2 ps, 7 ps, 440 ps und 1650 ps im gleichen Bereich wie bei Acetonitril. Gemessen wurde in THF bereits mit dem neuen Gitter.

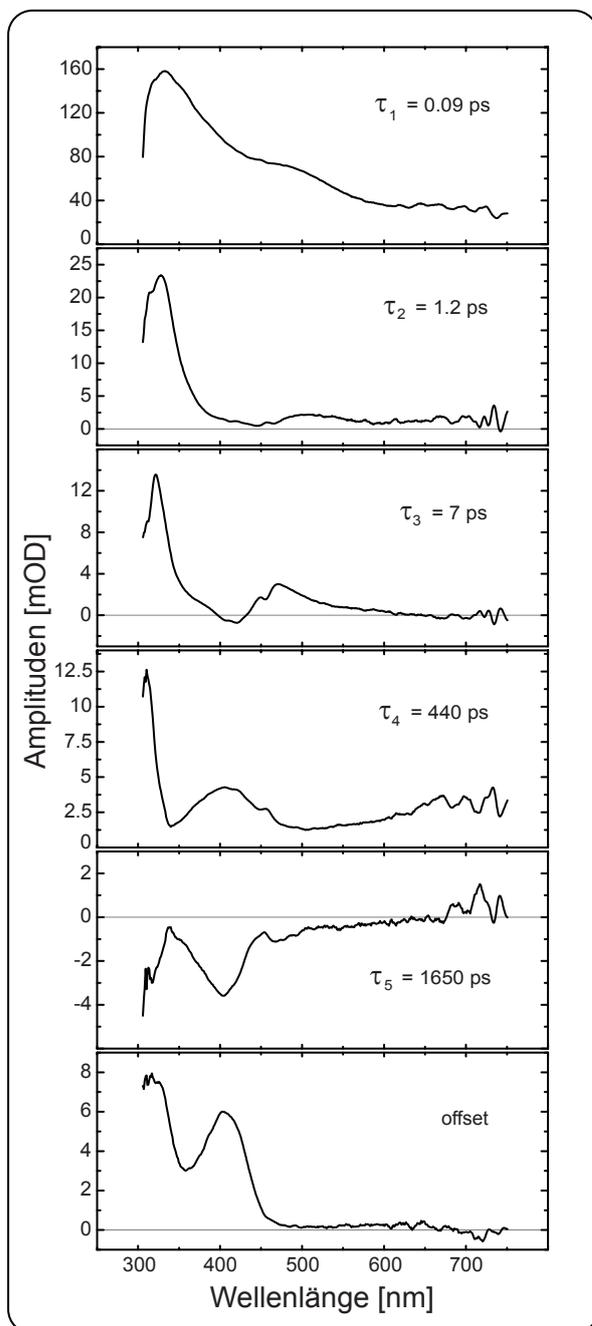


Abbildung 5.7: Amplitudenspektren der globalen multiexponentiellen Anpassung von Nitrobenzylacetat in Tetrahydrofuran.

Dies führt dazu, dass die Amplitudenspektren (Abb. 5.7) hier bis 305 nm eine gute Qualität besitzen und auch so weit dargestellt werden. Das Amplitudenspektrum zu $\tau_1=0,09$ ps erstreckt sich wiederum über den gesamten Spektralbereich und weist ein starkes Maximum um 330 nm auf. Die Amplitude ist, vor allem verglichen mit den späteren Amplitudenspektren, extrem groß. Dies war bereits in den Transienten dieser Messung (siehe Abbildung 5.5) aufgefallen. Die Amplitudenspektren zu τ_2 und τ_3 zeigen erneut den Zerfall des S_1 -Zustandes und das Schwingungskühlen mit seiner typischen sigmoidalen Struktur. Das zu τ_4 gehörende Spektrum zeigt neben den beiden typischen Triplettspektren bei 400 nm und 700 nm ein weiteres Maximum am kurzwelligen Ende des gezeigten Bereichs. Dieses war in Acetonitril aufgrund des eingeschränkten Spektralbereichs nicht abgebildet. Außerdem zeigen sich starke Modulationen auf der Bande bei 700 nm, die auch im Spektrum der nächsten Zeitkonstante auftauchen. Hierbei handelt es sich um Artefakte des Weißlichts. Bei Aufnahmen des gesamten Spektralbereichs von 300 nm bis 775 nm in einer

Messung war es nicht möglich, das Weißlicht im gesamten Bereich ähnlich stabil einzustellen. Hier wurde mehr Augenmerk auf den UV-Bereich gelegt, weshalb im nahinfraroten Bereich diese Modulationen auftauchen. Das Amplitudenspektrum zu $\tau_5=1650$ ps zeigt mit einer negativen Bande bei 400 nm und der Flanke einer negativen Bande am kurzwelligen Ende des Spektralbereichs wiederum die verzögerte *aci*-Nitro-Bildung. Subtrahiert man den zwischen 450 nm und 600 nm abfallenden Untergrund von der Bandenamplitude, besitzt sie in etwa eine Amplitude von 3 mOD. Dies entspricht der Hälfte der Höhe der entsprechenden Bande im Offset-Spektrum, womit der langsame Kanal wieder etwa zur Hälfte zur *aci*-Nitro-Bildung beiträgt.

5.1.4 Bestimmung der transienten Quantenausbeute

Genau wie für *o*NT und *o*ENB wurde auch für *o*NBAc versucht, die transiente Quantenausbeute des *aci*-Nitro-Tautomers zu bestimmen. Als Vergleichssubstanz wurde ebenfalls *o*NBA herangezogen. Beide Moleküle wurden in THF unter gleichen Bedingungen, das heisst direkt nacheinander gemessen. Ein Vergleich der integrierten *aci*-Nitro-Banden im sichtbaren Spektralbereich soll hier wieder eine Abschätzung der Quantenausbeute liefern. Für NBA wurde erneut von einer transienten Quantenausbeute von 25 Prozent im Maximum der Ketenbande nach 260 ps ausgegangen (Abschnitt 3) [58, 118, 130].

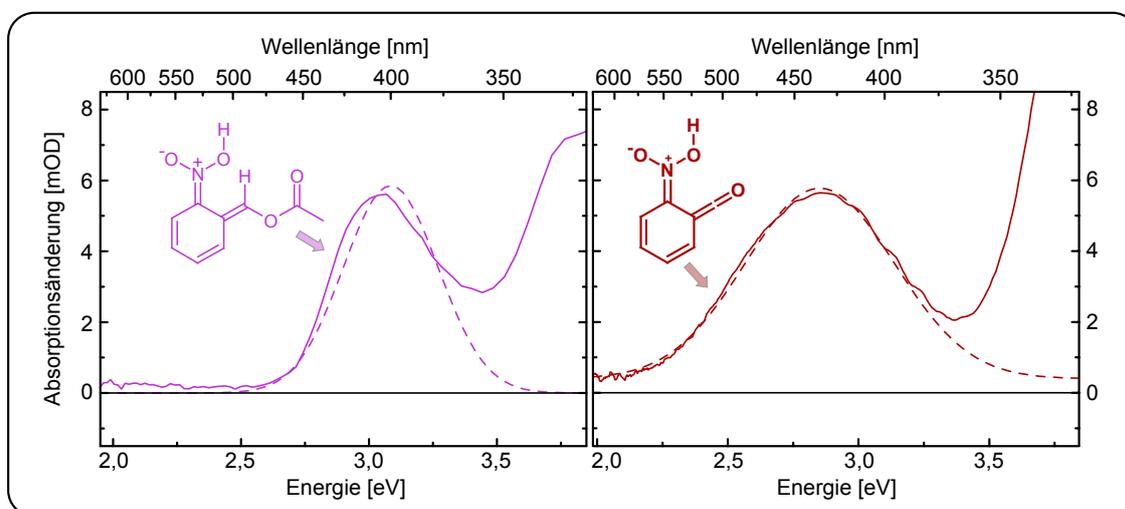


Abbildung 5.8: Differenzabsorptionen von *o*NBAc (nach 3 ns, links) und *o*NBA (rechts). Das Differenzspektrum ist jeweils als durchgezogene Kurve dargestellt, die zugehörige Gauß-Kurve gestrichelt. Das Differenzspektrum von *o*NBA zeigt die Differenzabsorption nach 260 ps, da hier sowohl Bildung als auch Zerfall des Ketens schneller ablaufen als in *o*NBAc.

Ein reiner Vergleich der Flächen der an die Absorptionbanden angepassten Gauß-Kurven (Abb. 5.8) führt für *o*NBAc zu einer transienten Quantenausbeute von

16,5 Prozent. Für *o*NBAc existieren bislang keine quantenchemischen Rechnungen zur Oszillatorenstärke der *aci*-Nitro-Form. Geht man aufgrund der großen Ähnlichkeit davon aus, dass die *aci*-Nitro-Tautomere von *o*NBAc und *o*NT in etwa die gleiche Oszillatorenstärke besitzen und lässt diese noch in die Berechnung mit einfließen, ergibt sich ein Wert für die Quantenausbeute von 11 Prozent. Dieser stimmt im Rahmen der Messungenauigkeit mit der chemischen Quantenausbeute für die Produktbildung von 0,1 [38] sehr gut überein. Dies bedeutet, dass die Photoreaktion von *o*NBAc ab dem *aci*-Nitro-Tautomer irreversibel ist.

5.2 FSRS-Messung an *o*NBAc

Die gezeigten transienten Absorptionsdaten im ultravioletten und sichtbaren Spektralbereich zeigten die für *aci*-Nitro-Tautomere typische Absorption um 400 nm, die uns bereits aus den Experimenten an *o*NT und *o*ENB sowie aus der Literatur bekannt war. Außerdem konnten wir für diese beiden Moleküle mittels Femtosekunden-Stimulierter-Raman-Spektroskopie nachweisen, dass tatsächlich die *aci*-Nitro-Form gebildet wird. Über einen Analogieschluss können wir nun also davon ausgehen, die Existenz der *aci*-Nitro-Form auch für *o*NBAc gezeigt zu haben. Dennoch sind die Ergebnisse aus der transienten Absorption nicht hieb- und stichfest, was zum Beispiel die Bildung über Singulett- oder Triplettzustand angeht. Beispielsweise hatten wir gesehen, dass auch der Triplettzustand bei 400 nm absorbiert. Da sich FSRS bereits als sehr gut geeignete Methode herausgestellt hat, die für *aci*-Nitro-Tautomere typische *cis*-Butadien-Struktur bei *o*NT und *o*ENB nachzuweisen, soll mit dieser Methode auch *o*NBAc gemessen werden. Außer dem zweifelsfreien Nachweis der *aci*-Nitro-Form am Ende des abgedeckten Zeitbereichs interessiert dabei noch eben die Fragestellung nach der Bildung aus dem Singulett und/oder dem Triplettzustand. Die Amplitudenspektren (Abbildungen 5.6 und 5.7) hatten die Vermutung nahegelegt, dass beide Zustände an der *aci*-Nitro-Bildung beteiligt sind und zwar zu etwa gleichen Teilen. Auch diese Tatsache soll mit der FSRS-Messung bestätigt oder gegebenenfalls eben widerlegt werden.

Das Differenzsignal (Abb. 5.9) wird, wie erwartet, von einer positiven Bande knapp oberhalb von 1500 cm⁻¹ dominiert. Genau diese eine Bande tauchte auch in den Messungen der vorangegangenen Moleküle auf und konnte mit Hilfe der Rechnungen aus der Gruppe um Johannes Neugebauer der symmetrischen Schwingung der *cis*-Butadien-Struktur des *aci*-Nitro-Tautomers zugeordnet werden. Eine Transiente dieser Bande ist außerdem im Graphen ganz links dargestellt. Sie zeigt einen ersten Anstieg auf der Zeitskala von einigen Pikosekunden, bleibt dann zunächst konstant, ehe sie zum Ende des Zeitbereichs hin noch einmal ansteigt. In der Kontourdarstellung ist außerdem eine Verschiebung dieser Bande innerhalb der ersten 10 ps zu erkennen. Zunächst erscheint sie deutlich unterhalb von 1500 cm⁻¹ und verschiebt sich dann parallel zum Anwachsen ihrer Amplitude auf ihre spätere spektrale Position. Des Weiteren zeigen sich noch entstehende Resonanzen bei etwa 1100 cm⁻¹ und

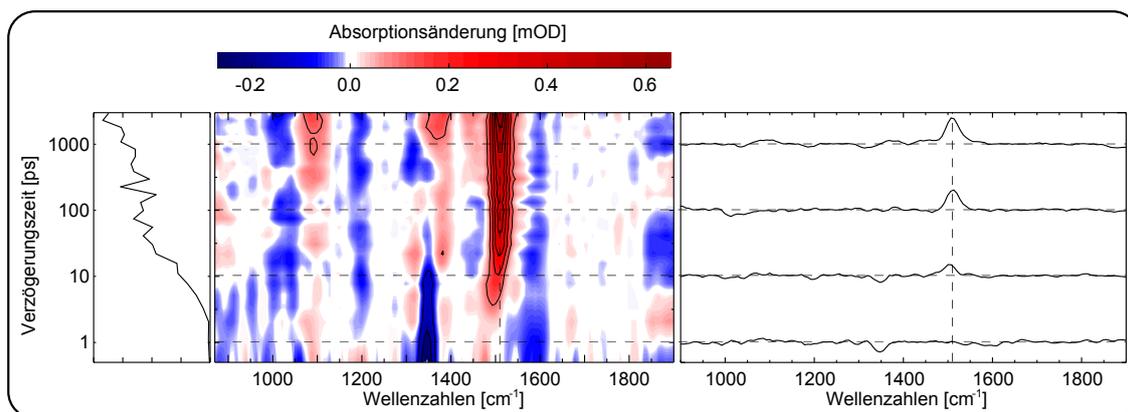


Abbildung 5.9: Kontourdarstellung des FSRS-Differenzsignals von oNBAC in deuteriertem Acetonitril (Mitte). Links ist eine Transiente bei 1515 cm^{-1} gezeigt, rechts transiente Spektren der verschiedenen Verzögerungszeiten. Die gemeinsame Zeitachse der Transienten und der 2D-Darstellung ist von $-0,5$ bis 1 ps linear, danach logarithmisch.

unterhalb von 1400 cm^{-1} . Beide sind jedoch sehr viel schwächer als die Resonanz bei 1500 cm^{-1} , auch in Übereinstimmung mit den Rechnungen. Negative Beiträge finden sich bei etwa 1350 cm^{-1} und unterhalb von 1600 cm^{-1} , den beiden Frequenzen der symmetrischen und asymmetrischen Streckschwingungen der NO_2 -Gruppe. Außerdem taucht noch eine weitere negative Bande um 1200 cm^{-1} auf, die sich auch dem statischen Spektrum von NBAC zuordnen lässt. Die Beiträge zwischen 1000 cm^{-1} und 1100 cm^{-1} sollen hier außer Acht gelassen werden, da sich genau in diesem Bereich eine Resonanz des Lösungsmittels deuteriertes Acetonitril befindet.

5.2.1 Exponentielle Anpassung der cis-Butadien-Bande

Die qualitative Betrachtung der FSRS-Messung zeigt also, dass die Bildung der *aci*-Nitro-Form zweiphasig abläuft. Zunächst steigt die charakteristische Bande auf der Zeitskala von einigen Pikosekunden an, ehe nach einem Plateau ein zweiter Anstieg auf der Zeitskala von Nanosekunden erfolgt. Eine exponentielle Anpassung dieser Transienten soll nun außerdem quantitative Informationen über die Zeitkonstante des zweiten Anstiegs sowie über den Beitrag des zweiten Anstiegs zur Gesamtmenge an *aci*-Nitro-Tautomer liefern.

Die Anpassung erfolgte mit einer Exponentialfunktion in einem Zeitbereich ab 20 ps (Abb. 5.10). Damit wurde der erste Anstieg nicht mit angepasst. Der Grund hierfür ist, dass dieser wohl nicht durch die Bildungszeit des *aci*-Nitro-Tautomers bestimmt wird. Sie sollte nach unserer Interpretation der transienten Absorptionsdaten und der Fluoreszenzexperimente an *ortho*-, *meta*- und *para*-NBA mit etwa 1 ps ablaufen. Die 2D-Darstellung zeigt aber eine Verschiebung der Bande bis etwa 10 ps , die auf Schwingungskühlen des zunächst hoch angeregten *aci*-Nitro-Tautomers zurückzuführen ist. Durch dieses Kühlen erscheint auch der Anstieg in der Transienten verzögert.

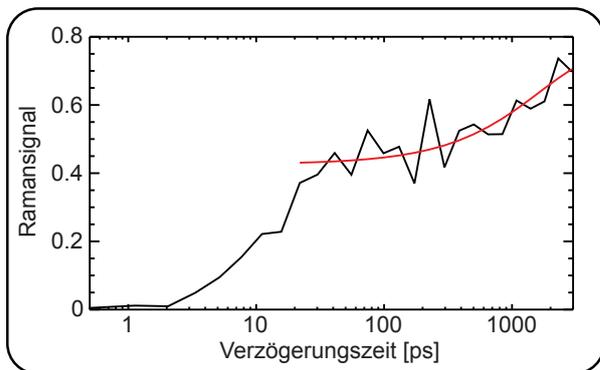


Abbildung 5.10: Transiente der *cis*-Butadien-Schwingung (schwarz) mit exponentieller Anpassung (rot). Der erste Anstieg wird nicht durch die Zerfallszeit des S_1 dominiert sondern durch Kühleffekte und wurde deshalb nicht angepasst (Anpassung ab 20 ps).

In der transienten Absorption hatten sich auch Zeiten von 8 ps (Acetonitril) und 7 ps (THF) als Kühlzeiten ergeben, was in etwa mit dem hier gesehenen verzögerten Anstieg übereinstimmt.

Als Ergebnis liefert die exponentielle Anpassung eine Zeitkonstante von 1900 ps für den zweiten Anstieg in guter Übereinstimmung mit der transienten Absorptionsmessung in Acetonitril (siehe Abbildung 5.6). Auch was die Amplitudenverhältnisse angeht, zeigt sich eine starke Übereinstimmung. Die Anpassung der Transienten aus der FSRS-Messung liefert einen Anteil des zweiten Anstiegs an der Gesamtamplitude von etwa 50 Prozent.

5.3 Was bedeuten die neuen Erkenntnisse für unser Bild der Photoreaktion von *o*NBAc

Die in diesem Kapitel vorgestellten Femtosekundenmessungen der transienten Absorption und Femtosekunden-Stimulierten-Raman-Spektroskopie zeichnen ein klares Bild vom Ablauf der Photochemie von *o*NBAc nach UV-Anregung. Wie erwartet zeigt sich ein sehr ähnliches Verhalten zu den im vorangehenden Kapitel behandelten Molekülen *o*NT und *o*ENB, sowohl in der transienten Absorption als auch in der Raman-Messung. Das Verhalten unterscheidet sich von dem von *o*NBA nicht prinzipiell, spielt sich aber auf anderen Zeitskalen ab. Auf die Ursache für diesen Unterschied wurde aber bereits in Kapitel 4.6 eingegangen. Damit lässt sich nun in Anlehnung an die Ergebnisse für *o*NT und *o*ENB folgendes Bild der Photoreaktion innerhalb der ersten 3 ns zeichnen.

Relaxation $\pi\pi^* \rightarrow n\pi^*$

In der transienten Absorption zeigt sich ein sehr schneller Zerfall, dessen Spektrum sich über den gesamten Spektralbereich erstreckt. Die angepasste Zerfallszeit liegt für beide Lösungsmittel deutlich unterhalb der Apparatefunktion, wodurch ihr Wert einem nicht zu vernachlässigenden Fehler unterworfen ist. Das gleiche Verhalten hatte sich bereits für die anderen Moleküle *o*NT und *o*ENB sowie *o*NBA gezeigt. Rech-

5.3 Was bedeuten die neuen Erkenntnisse für unser Bild der Photoreaktion von *o*NBAc

nungen zum Absorptionsspektrum von *o*NBA [61, 62] und *o*NT [92] hatten ergeben, dass Anregung mit 258 nm wie in unseren Experimenten zu einer Population des S_4 und S_5 führt. Die Relaxierung aus diesem Zustand in den S_1 , aus dem die Triplettbildung und Photoreaktion abläuft, wurde mit dieser ersten Zeitkonstante verknüpft. Besondere Unterstützung erhielt diese Zuordnung von zeitaufgelösten Fluoreszenzexperimenten an *o*NBA [57]. Diese zeigten einen biexponentiellen Zerfall, dessen Zeitkonstanten mit den ersten beiden Zeitkonstanten aus der transienten Absorption übereinstimmten. Dies zeigt zunächst, dass sich beide Prozesse im angeregten Zustand abspielen müssen. Außerdem war die Amplitude des zweiten Zerfalls sehr viel kleiner als die des ersten. Dies stimmt mit der Zuordnung und den Arbeiten zum statischen Absorptionsspektrum überein. Diese hatten gezeigt, dass der angeregte Zustand eine deutlich höhere Oszillatorenstärke aufweist als der S_1 , was den Unterschied in den zeitaufgelösten Fluoreszenzamplituden erklärt. Fraglich ist noch, warum die Amplitude dieses Zerfalls von $\pi\pi^* \rightarrow n\pi^*$ in THF deutlich größer ist als in Acetonitril. Dieses Verhalten zeigt sich besonders eindrucksvoll durch Vergleich der Transienten in beiden Lösungsmitteln.

Nun weist reines THF alleine ein deutlich größeres Differenzsignal auf als Acetonitril (Abb. 5.11). Dadurch kommt der Verdacht auf, dass es sich bei der ersten Zeitkonstante um ein Lösungsmittelartefakt handelt. Beide Lösungsmittel absorbieren bei der Anregungswellenlänge zwar noch nicht direkt, allerdings könnte Zwei-Photonen-Absorption eines Anregungs- und eines Weißlichtphotons auftreten. Dies würde auch die sehr kurze Zeitkonstante der multiexponentiellen Anpassung erklären. Das reine

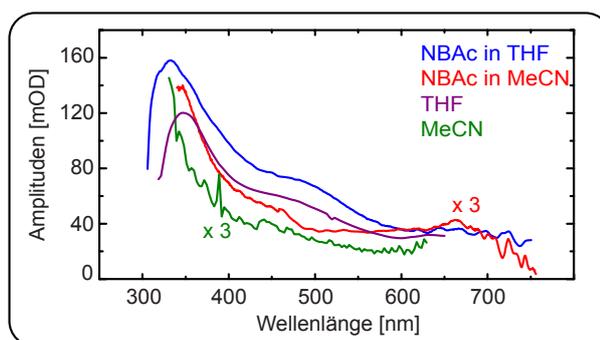


Abbildung 5.11: Amplitudenspektren von *o*NBAc in MeCN (rot) und THF (blau) sowie die Amplituden der reinen Lösungsmittel MeCN (grün) und THF (aubergine).

Lösungsmittelsignal erstreckt sich ebenfalls über den gesamten Spektralbereich und steigt zu kleineren Wellenlängen hin stark an. Bezeichnend ist auch, dass die Amplitudenhöhen von *o*NBAc und dem jeweiligen Lösungsmittel vergleichbar sind, während sie sich von den Amplituden im anderen Lösungsmittel deutlich unterscheiden. Hierbei ist zu beachten, dass die Messungen, die den Amplitudenspektren in Abbildung 5.11 zugrunde liegen, zwar unter ähnlichen Bedingungen gemessen wurden, aber nicht direkt nacheinander, was durchaus zu leicht unterschiedlichen Signalstärken führen kann. Was die spektralen Verläufe angeht, so sind die Lösungsspektren jeweils ähnlich zu den entsprechenden reinen Lösungsmittelspektren, aber nicht identisch. Gegen die Zurückführung der ersten Zerfallskomponente auf reine Lösungsmittelinflüsse spricht, dass die Konzentration der Probenmoleküle zu einer optischen Dichte von knapp 2 führt. Dies bedeutet, das Anregungslicht wird dominant von den Probenmolekülen absorbiert und die mögliche Wechselwirkung mit dem Lösungsmittel wird

hierdurch gering. Zu guter Letzt, und dies ist der entscheidendste Punkt, wurde durch die oben beschriebenen Fluoreszenzexperimente [57] zumindest für *o*NBA direkt gezeigt, dass ein solcher schneller Zerfall tatsächlich abläuft. Letztendlich kann nicht vollkommen ausgeschlossen werden, dass Zweiphotonenabsorption des Lösungsmittels auch zur Differenzabsorption beiträgt. Aufgrund der Ähnlichkeit der transienten Absorption, sowie der berechneten elektronischen Übergänge, für die untersuchten *ortho*-Nitrobenzole und den direkten Nachweis dieser schnellen Zerfallskomponente für *o*NBA wird als gesichert angenommen, dass der Übergang $\pi\pi^* \rightarrow n\pi^*$ maßgeblich für die kurze Zerfallszeit verantwortlich ist.

Zerfall des S_1 -Zustands

Die zweite Zeitkonstante wird wieder analog zu *o*NBA, *o*NT und *o*ENB dem Zerfall des S_1 -Zustands zugeordnet. Die Amplitudenspektren erstrecken sich in beiden Lösungsmitteln über den gesamten abgedeckten Spektralbereich. Mit 1 ps und 1,2 ps liegen die Zerfallszeiten laut transientser Absorption im gleichen Zeitbereich wie bei den anderen Molekülen. Der Beweis, dass diese Zeitkonstante den Zerfall des S_1 -Zustands und damit eines $n\pi^*$ Zustands zeigt, wurde ja für *o*NBA mittels zeitaufgelöster Fluoreszenz direkt gezeigt. Dass keine negativen Beiträge in diesen Amplitudenspektren auftreten, erschwert direkte Aussagen über die aus dem $n\pi^*$ bevölkerten Spezies. Zu späteren Verzögerungszeiten, etwa ab 1 ps, zeigt sich in der 2D-Darstellung die typische Absorptionsbande um etwa 700 nm des Triplettzustands von Nitrobenzyl-derivaten. Ein Teil der Moleküle geht also auf alle Fälle aus dem S_1 -Zustand in einen Triplettzustand über. Ein weiterer Teil bildet *aci*-Nitro-Tautomer. Beide zeitaufgelösten Experimente bestätigen das.

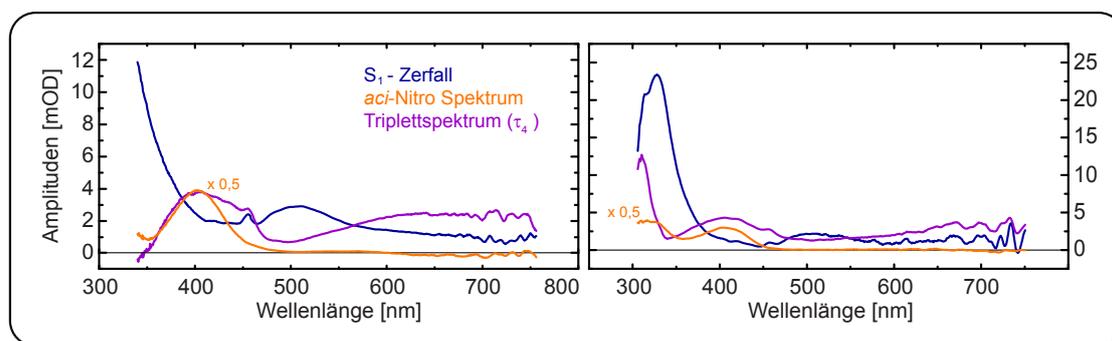


Abbildung 5.12: Amplitudenspektren des S_1 -Zerfalls (τ_2 , blau), des Triplettzustands (τ_4 , lila) und das Spektrum des *aci*-Nitro-Tautomers (offset, orange) in Acetonitril (links) und THF (rechts). Die Spektren des *aci*-Nitro-Tautomers wurden mit einem Faktor 0,5 skaliert, um den Anteil von 50 Prozent an der Gesamtmenge zu berücksichtigen.

In der transienten Absorption zeigt das Offset-Spektrum die typische Absorption des *aci*-Nitro-Tautomers. Betrachtet man die Amplituden, so wird etwa die Hälfte des insgesamt gebildeten *aci*-Nitro-Tautomers über den langsamen Kanal, sprich aus

dem Triplettzustand, gebildet. Demnach muss die andere Hälfte bereits früher aus dem Singulettzustand gebildet worden sein. Da die Gesamtausbeute zu 11 Prozent bestimmt wurde, bilden also etwa 5-6 Prozent der angeregten Moleküle aus dem S_1 -Zustand *aci*-Nitro-Tautomer. Die Amplitudenspektren zum S_1 -Zerfall (Abb. 5.12) zeigen in beiden Lösungsmitteln ein Minimum zwischen 400 und 450 nm. Dieses ist jedoch der Bildung des Triplettzustands und der Bildung des *aci*-Nitro-Tautomers gemeinsam zuzuschreiben, da beide Spezies in diesem Bereich eine Absorptionsbande aufweisen. Auch die FSRS-Daten zeigen, dass *aci*-Nitro-Tautomer innerhalb der ersten 10 ps, also über den Singulettkanal, gebildet wird. Die in Abschnitt 5.2.1 gezeigte exponentielle Anpassung bestätigt auch das Verhältnis von 1:1 der *aci*-Nitro-Bildung über den Singulett- und den Triplettkanal. Bei der bisherigen Interpretation ist zunächst überraschend, dass der erste Anstieg der typischen *aci*-Nitro-Bande bei 1500 cm^{-1} nicht mit einer Pikosekunde, sondern eher mit einer Konstante um die 10 ps stattfindet. Geht man zu der 2D-Darstellung der FSRS-Messung zurück, erkennt man aber, dass diese Bande innerhalb der ersten 10 ps eine Verschiebung und außerdem eine Verschmälerung erfährt. Hierdurch erscheint der Anstieg verzögert. Da in keinem der Experimente ein verlässliches Grundzustandsausbleichen zu erkennen ist, kann leider keine Aussage darüber getroffen werden, wie hoch der Anteil der Triplettbildung ist und wieviele der Moleküle durch innere Konversion aus dem S_1 -Zustand direkt zurück in den Grundzustand gelangen. Aus der Gesamtausbeute an gebildetem *aci*-Nitro-Tautomer von 11 Prozent und der 1:1 Verteilung auf Singulett- und Triplettkanal kann nur eine untere Grenze von 5-6 Prozent für die Triplettbildung angegeben werden. Angesichts der Tatsache, dass Nitrobenzylverbindungen in der Regel Triplettausbeuten von einigen 10 Prozent aufweisen, ist der Anteil aber wahrscheinlich erheblich größer.

Schwingungskühlen

Das aus dem S_1 -Zustand gebildete *aci*-Nitro-Tautomer besitzt ein hohes Maß an Überschussenergie in Form von Schwingungsanregung. Moleküle dieser Größe besitzen in den verwendeten Lösungsmitteln Kühlzeiten von einigen Pikosekunden. Dieses Schwingungskühlen führt laut [93, 95, 96, 98, 102, 103] zu einer Verschiebung und Verbreiterung der Absorptionsbanden. Obwohl für dieses Verhalten eine globale multiexponentielle Anpassung nicht die geeignete Beschreibung ist, muss dieses Verhalten in dieser Analyse parametrisiert werden. Die globale Anpassung der transienten Absorptionsdaten von NBac erforderte hierfür Zeitkonstanten von 8 ps in Acetonitril und 7 ps in Tetrahydrofuran. In beiden Lösungsmitteln zeigt sich das Schwingungskühlen in den Amplitudenspektren in Form von sigmoidalen Spektren im Bereich der *aci*-Nitro-Bande. Diese Struktur deutet auf eine Verschiebung der Bande hin.

Abbildung 5.13 zeigt noch einmal die entsprechenden Amplitudenspektren zu τ_3 in Acetonitril (links) und Tetrahydrofuran (mittig) sowie die Transiente der *aci*-Nitro-Bande aus der FSRS-Messung (rechts). Im Kapitel zu *o*NT und *o*ENB konnte das

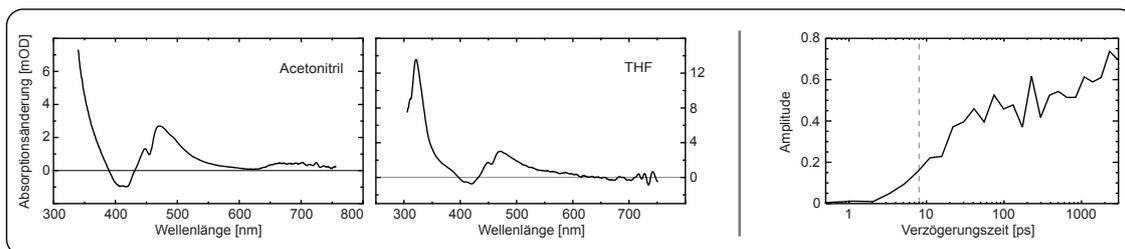


Abbildung 5.13: Amplitudenspektren zu τ_3 (TA) in Acetonitril (links) und Tetrahydrofuran (mittig) sowie eine Transiente (FSRS) der *cis*-Butadien-Bande (rechts).

Schwingungskühlen neben der transienten Absorption auch in den FSRS-Messungen beobachtet werden. Auch hier äußerte es sich durch eine Verschiebung und Verschmälerung der charakteristischen Bande. Für NBAC zeigt sich in der Kontourdarstellung das gleiche Verhalten. Obwohl eine einzelne Transiente nicht gut geeignet ist, um dieses Verhalten zu beschreiben, so gibt die in Abbildung 5.13 (rechts) gezeigte Bande der *cis*-Butadien-Schwingung zumindest eine Ahnung von der Zeitskala des Schwingungskühlens. Die vertikale gestrichelte Linie in dieser Darstellung markiert die Zeitkonstante des Schwingungskühlens aus der Absorptionsmessung in Acetonitril von 8 ps. Diese Zeit entspricht ziemlich genau dem halben ersten Anstieg. Das heisst, auch hier in der Raman-Messung sehen wir erneut die Auswirkungen des Schwingungskühlens in Form eines verzögerten Anstiegs der *cis*-Butadien-Bande.

Zerfall des Triplettzustands

Die Amplitudenspektren aus der transienten Absorption zu τ_4 weisen wie die bereits diskutierten Messungen an *o*NT und *o*ENB die für Nitrobenzylverbindungen typische Triplettabsorption auf. Abbildung 5.14 zeigt noch einmal diese Amplitudenspektren für Acetonitril (links) und Tetrahydrofuran (mittig). Zum Vergleich ist ein Triplettpektrum aus der Literatur dargestellt (rechts). Im Spektralbereich, der von allen drei Spektren erfasst wird, sind diese nahezu identisch.

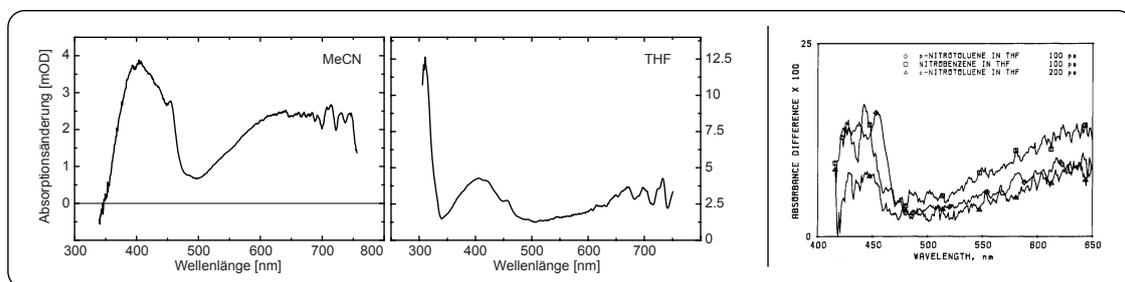


Abbildung 5.14: Amplitudenspektren zu τ_4 in Acetonitril (links) und Tetrahydrofuran (mittig) sowie ein Spektrum der Triplettabsorption von *o*NT, *p*NT und Nitrobenzol. Mit Genehmigung von [45], Copyright 1984 American Chemical Society.

Alle drei zeigen die typische doppelbandige Struktur mit relativ breiten Banden um 400 nm und im Bereich von 700 nm. Aus diesem Vergleich der in dieser Arbeit gemessenen Daten mit der Literatur folgern wir deshalb, dass es sich bei diesem Prozess um den Zerfall des Triplettzustandes handelt. Die Zeitkonstanten in beiden Lösungsmitteln von 560 ps in Acetonitril und 440 ps in Tetrahydrofuran liegen in der gleichen Größenordnung, die zudem im gleichen Bereich liegt wie die Triplettzerfälle von *o*NT (430 ps) und *o*ENB (410 ps). Die FSRS-Messung liefert keine weiteren Informationen zum Triplettzustand. Zwar existieren bislang für *o*NBAc keine Rechnungen zum Raman-Spektrum des Triplettzustandes, dennoch kann aber aufgrund der Übereinstimmung aller anderen Ergebnisse mit denen von *o*NT davon ausgegangen werden, dass auch bei *o*NBAc keine signifikanten Triplettbanden zu erwarten sind. In der Tat zeigt die in Abschnitt 5.2 dargestellte Raman-Messung lediglich positive Beiträge die der *aci*-Nitro-Spezies zuzuschreiben sind. Durch die niedrige Raman-Anrege-Energie, die verwendet werden musste (siehe Kapitel 2.1.1), sind die ausgebleichten Grundzustandsbanden nicht intensiv genug, um aus ihrem Verhalten Schlüsse zu ziehen.

Bildung des *aci*-Nitro-Tautomers aus dem Biradikal

Sowohl die Daten der transienten Absorption in beiden Lösungsmitteln als auch die der FSRS-Messung zeigen einen Anstieg der für das *aci*-Nitro-Tautomer charakteristischen Banden auf der Zeitskala von Nanosekunden. Abbildung 5.15 zeigt eine Überlagerung jeweils einer Bande aus den Experimenten.

Aus der transienten Absorption (schwarz)

ist dieselbe Transiente bei 400 nm gezeigt wie in der Kontourdarstellung (Abb. 5.4, links). Aus der FSRS-Messung ist die Transiente der Bande bei 1515 cm^{-1} gezeigt, die in Abschnitt 5.2.1 angepasst wurde. Beide wurden so zueinander skaliert, dass sich die Anstiege am Ende des Detektionsbereichs überlagern. Die quantitativen Analysen beider Anstiege, sprich die multiexponentielle Anpassung der transienten Absorptionsdaten und die monoexponentielle Anpassung des späten Anstiegs der FSRS-Messung liefern beinahe identische Zeitkonstanten von 1900 ps beziehungsweise 2000 ps. Wiederum ist diese Zeit deutlich länger als der Zerfall des Triplettzustandes. Dies erfordert ein Intermediat, das in beiden Messungen keine signifikante Bande zur Identifizierung aufweist. Für *o*NBA konnten wir aufgrund seiner

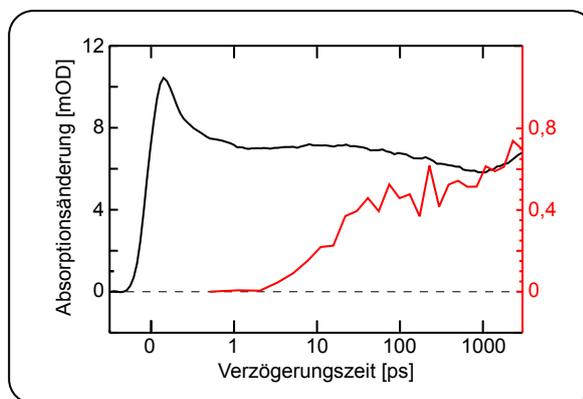


Abbildung 5.15: Transienten der typischen *aci*-Nitro-Banden aus TA (schwarz) und FSRS (rot). Die Zeitskala verläuft bis 1 ps linear, anschließend logarithmisch.

charakteristischen Schwingung im infraroten Spektralbereich nachweisen, dass hier ein Triplettbiradikal als Intermediat existiert. Dieses Radikal weist weder für *o*NT und *o*ENB noch für *o*NBAc eine derart charakteristische und exponierte Schwingung auf, was einen direkten Nachweis dieser Spezies für diese Moleküle sehr schwer macht. Dennoch gehen wir aufgrund der großen Ähnlichkeit des Verhaltens von *o*NBA und *o*NBAc davon aus, dass auch bei letzterem Molekül ein solches Triplettbiradikal als Intermediat fungiert.

Bislang existiert für *o*NBAc noch keine Messung, die ein Ausbleichen von Grundzustandsbanden in ausreichender Qualität für eine weitere Analyse zeigt. Demnach kann keine fundierte Aussage darüber getroffen werden, wie hoch die Triplettausbeute ist. Allerdings konnten wir erneut über einen Vergleich der Absorptionsbanden von *o*NBA und *o*NBAc im sichtbaren Spektralbereich die Quantenausbeute der *aci*-Nitro-Bildung innerhalb der ersten 3 ns der Photoreaktion zu 0,1 bestimmen. Dieses Verfahren hatte für *o*NT und *o*ENB die gleiche Quantenausbeute wie das Ausbleichen im IR geliefert. Die Quantenausbeute nach 3 ns stimmt damit mit der photochemischen Quantenausbeute der Gesamtreaktion von 0,1 überein [38]. Daraus folgt, dass im Rahmen der Genauigkeit unserer Bestimmung jedes *aci*-Nitro-Tautomer zum Endprodukt weiterreagiert. Insbesondere folgt daraus, dass auch vom Biradikal keine Rücktautomerisierung mehr erfolgen kann. Bedauerlicherweise kann aus den transienten Absorptionsdaten nicht direkt abgeleitet werden, wie groß der Anteil aus dem Singulett gebildeten *aci*-Nitro-Tautomers an der Gesamtmenge ist, da sich die *aci*-Nitro- und die Triplettabsorption im Bereich 400 nm überlagern. Aus den Amplitudenspektren zu τ_5 und dem Offset ergibt sich aber, dass in etwa die Hälfte an insgesamt gebildetem *aci*-Nitro-Tautomer über den langsamen Kanal gebildet wird. Folglich muss, obwohl nicht direkt erkennbar, die andere Hälfte aus dem Singulettzustand gebildet werden. Diese Schlussfolgerung deckt sich mit der monoexponentiellen Anpassung der FSRS-Transiente. Auch hier ergibt sich ein Anteil des über den langsamen Kanal gebildeten *aci*-Nitro-Tautomers von 50 Prozent. Das bedeutet, dass in etwa 5 Prozent der insgesamt angeregten Moleküle direkt aus dem Singulettzustand *aci*-Nitro-Tautomer bilden und 5 Prozent über einen Triplettzustand und anschließend das Triplettbiradikal zum *aci*-Nitro-Tautomer gelangen.

Reaktionsmodell

All diese Punkte lassen sich in einem Modellschema (Abb. 5.16) zusammenfassen. Die Strichstärken der Pfeile stellen, soweit bekannt, die Quantenausbeuten der einzelnen Kanäle dar. Da die Triplettausbeute unbekannt ist, wurde für sie ein typischer Wert von einigen zehn Prozent angenommen. Die angegebenen Zeitkonstanten sind die aus der multiexponentiellen Anpassung. Damit sind sie keine Raten bestimmter Prozesse sondern Effektivraten. Sie entsprechen den Zerfallszeiten der jeweiligen Zustände. Bis zur Bildung des *aci*-Nitro-Tautomers verhält es sich gleich wie die anderen untersuchten Nitrobenzole. Diese Bildung läuft über zwei Kanäle, aus dem Singulett- und dem Triplettzustand, ab. Beide Kanäle tragen in etwa zu gleichen Anteilen zur Ge-

5.3 Was bedeuten die neuen Erkenntnisse für unser Bild der Photoreaktion von *o*NBac

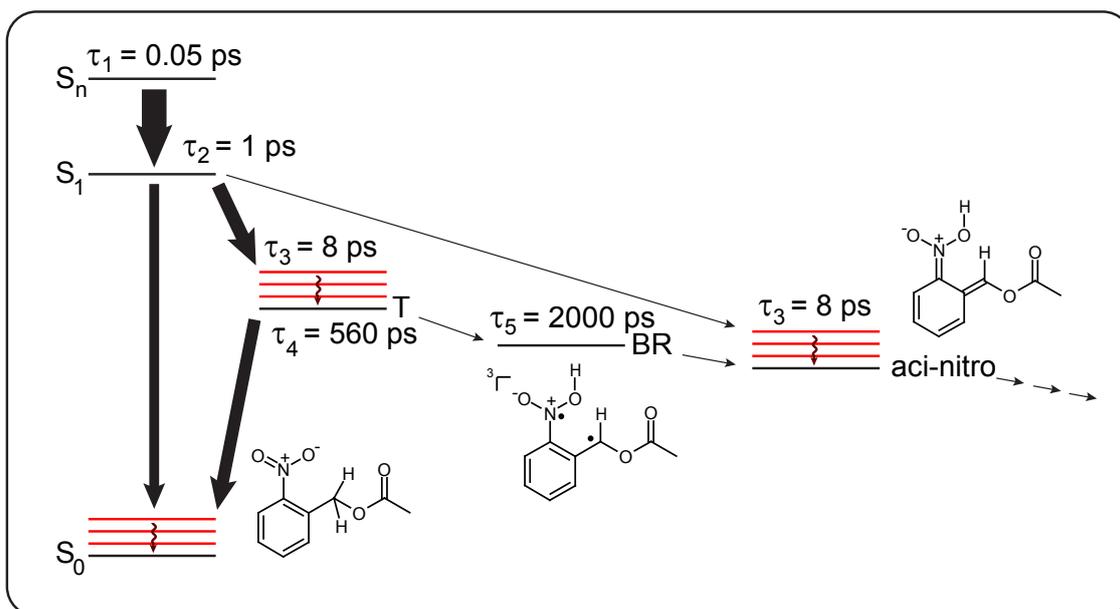


Abbildung 5.16: Modellschema zur Photoreaktion von *o*NBac. Soweit bekannt werden Quantenausbeuten durch die Strichstärken der Pfeile symbolisiert. Zeitkonstanten stehen nicht für die Raten bestimmter Prozesse, sondern den Zerfall des jeweiligen Zustandes. Entnommen aus [113], mit Genehmigung von Elsevier.

samtausbeute bei. Diese stimmt mit der chemischen Ausbeute der Gesamtreaktion überein, was bedeutet, dass die Photoreaktion ab der *aci*-Nitro-Bildung irreversibel abläuft (beim Triplettkanal wahrscheinlich bereits ab dem Biradikal). Zu guter Letzt, was die Bildung über den langsamen Kanal angeht, konnte wie bei *o*NT und *o*ENB eine verzögerte *aci*-Nitro-Bildung beobachtet werden, die auf ein triplettphasiertes Biradikal zurückzuführen ist. Die große Ähnlichkeit im photochemischen Verhalten zwischen Modellmolekülen und *o*NBac als echter Schutzgruppe legt außerdem die Vermutung nahe, dass die hier erlangten Erkenntnisse allgemein auf die Klasse der *ortho*-substituierten Nitrobenzole übertragen werden können. Für eine Optimierung der Quantenausbeuten dieser Reaktionen müssen also sowohl Singulett- als auch Triplettzustand in Betracht gezogen werden.

6 Allgemeine Erkenntnisse über die Photophysik und -chemie von ortho-substituierten Nitrobenzolen

Gegenstand dieser Arbeit war die genauere Erforschung der Photoreaktion von *ortho*-substituierten Nitrobenzolen auf der Femto- bis Nanosekunden-Zeitskala. Ziel der Untersuchungen war es, den Mechanismus der Abspaltungsreaktion dieser wichtigsten Klasse von photolabilen Schutzgruppen zu verstehen. Hierzu wurden Experimente an hauptsächlich vier Molekülen, *o*-Nitrobenzaldehyd, *o*-Nitrotoluol, *o*-Ethyl-Nitrobenzol und *o*-Nitrobenzylacetat, durchgeführt. Bei den ersten dreien handelt es sich um Modellsysteme, bei *o*NBAc kann von einer „echten“ Schutzgruppe gesprochen werden, da hier tatsächlich eine Abspaltungsreaktion stattfindet. Alle untersuchten Moleküle zeigen ähnliches Verhalten auf der Femto- bis Nanosekunden-Zeitskala, abgesehen von schnelleren Kinetiken bei *o*NBA verglichen mit den anderen Molekülen. Damit können die gewonnenen Erkenntnisse als prototypisch für die Klasse der reaktiven *o*-substituierten Nitrobenzole angesehen werden. Der im Folgenden dargelegte Reaktionsmechanismus im genannten Zeitbereich besitzt Allgemeingültigkeit für diese Molekülgruppe.

Demnach geht das Molekül nach Anregung in einen $\pi\pi^*$ -Zustand zunächst in den untersten angeregten Singulettzustand über. Dieser S_1 -Zustand weist $n\pi^*$ -Charakter auf. Der Übergang erfolgt sehr schnell innerhalb von etwa 100 fs. Zum Zerfall des S_1 -Zustandes im Zeitbereich von 1 ps tragen mehrere Prozesse bei. Neben innerer Konversion in den Grundzustand finden auch Interkombination und der Wasserstofftransfer, der zum *aci*-Nitro-Tautomer führt, statt. Der gebildete Triplettzustand bildet zum Teil das neu entdeckte triplettphasierte Biradikal, der Rest relaxiert in den elektronischen Grundzustand. Seine Zerfallszeit liegt bei einigen hundert Piko-sekunden. Mit dem Zerfall des Biradikals geht keine Wiederbevölkerung des Grundzustandes einher. Vielmehr geht es innerhalb von einigen Nanosekunden vollständig in das *aci*-Nitro-Tautomer über. Die Gesamtausbeute des *aci*-Nitro-Tautomers aus Singulett- und Triplettkanal deckt sich mit der Quantenausbeute der Abspaltungsreaktion. Es findet folglich weder nennenswerte Rücktautomerisierung, noch Rückreaktion auf dem weiteren Reaktionsweg statt.

Bezogen auf die in der Einleitung angesprochene Weiterentwicklung von photolabilen Schutzgruppen ist eine der wichtigen Erkenntnisse sicherlich die Bildung des *aci*-Nitro-Tautomers über Singulett- und Triplettzustand. Beide tragen offensichtlich maßgeblich zur *aci*-Nitro-Bildung bei, dennoch können die relativen Ausbeuten der beiden Kanäle unterschiedlich sein (z.B. *o*NT und *o*ENB). Wie hoch sie im einzelnen

sind, kann beispielsweise die Frage entscheiden, ob es in der Anwendung günstiger ist, die Schutzgruppe direkt oder über einen Triplettensensibilisator anzuregen. Hier dürfte auch eine Rolle spielen, dass Triplettensensibilisatoren wie beispielsweise Thioxanthon bei größeren Wellenlängen angeregt werden können als *o*-Nitrobenzole selbst. Insbesondere bei biologischen Proben spielt das eine Rolle, da diese bei Wellenlängen um 270 nm oft nicht transparent sind oder sogar durch diese UV-Strahlung geschädigt werden. Zur Vermeidung dieser Probleme kann alternativ auch die Absorptionswellenlänge der Schutzgruppe selbst durch Substituenten wie beispielsweise Methoxy-Gruppen den jeweiligen Bedürfnissen angepasst werden. Welches Vorgehen jeweils das favorisierte ist, hängt sicherlich vom konkreten Fall ab. Wie sich die Quantenausbeuten und der Reaktionsmechanismus beispielsweise durch Substitutionen am aromatischen Ring verändern, werden zukünftige Studien zeigen.

Abbildungsverzeichnis

1.1	Reaktionsschema: Nitrobenzol → Anilin	1
1.2	Anwendungsbeispiele von Polyurethanschäumen	2
1.3	Darstellung zur lithographischen Herstellung von DNA-Chips	3
1.4	Anwendungen von „Caged Compounds“ in der biochemischen Forschung	5
1.5	Reaktionsschema der <i>o</i> -Nitrobenzole	6
2.1	Foto und schematische Darstellung des FSRS-Aufbaus	14
2.2	Weißlichtspektrum mit 100 Linien/mm-Gitter und neuem Filter	15
2.3	Signalverarbeitung bei FSRS	16
2.4	Transmission der neuen und alten Weißlicht-Filter	17
2.5	Transmission des Filters zur Unterdrückung der zweiten Ordnung im Spektrographen	18
2.6	Schema des Prinzips des invertierten Anrege-Abfrage-Experiments	20
2.7	Modellierung der Daten im UV/Vis durch Bandenanpassung	27
2.8	Modellierung der Daten im IR durch Bandenanpassung	29
3.1	Reaktionsschema von <i>o</i> NBA	35
3.2	Absorptionsspektren von <i>o</i> NBA in Gasphase, Cyclohexan und Aceto- nitril	36
3.3	2D-Darstellung der zeitaufgelösten Fluoreszenz von <i>o</i> NBA	37
3.4	Raman- und Infrarotschwingungsspektren des Ketens mit Modendar- stellung	38
3.5	2D-Darstellung der Ketenbande bei 2100 cm ⁻¹ im IR	38
3.6	Darstellung der zeitaufgelösten FSRS-Messung an <i>o</i> NBA	39
3.7	Darstellung der zeitaufgelösten Differenzabsorption von <i>o</i> NBA in THF	40
3.8	2D-Differenzabsorption von <i>o</i> NBA in Acetonitril	41
3.9	Amplitudenspektren zur multiexponentiellen Anpassung von <i>o</i> NBA in THF	42
3.10	2D-Darstellung der Differenzabsorption von <i>o</i> NBA in 2-Butanol	43
3.11	Amplitudenspektren von <i>o</i> NBA in 2-Butanol	44
3.12	2D-Darstellung der Differenz-Infrarotdaten von <i>o</i> NBA in THF	47
3.13	Amplitudenspektren zur Infrarotmessung in THF	49
3.14	2D-Darstellung der Infrarotmessung in 2-Butanol	50
3.15	Amplitudenspektren zur Infrarotmessung in 2-Butanol	51
3.16	Vergleich der Differenzspektren aus statischer Belichtung und nach 2,5 ns	52

3.17	2D-Darstellung der Biradikalbande	54
3.18	Strukturoptimierung des niedrigsten <i>o</i> NBA Triplettzustandes	55
3.19	Berechnetes IR-Schwingungsspektrum des Biradikals	55
3.20	Spektren ähnlicher Radikale aus der Literatur	56
3.21	Schema der Ketenbildung über den Triplettkanal	57
3.22	Parameter für Schwingungskühlen im sichtbaren und infraroten Spektralbereich	58
3.23	Bandenintegrale im sichtbaren und infraroten Spektralbereich	60
3.24	Schema des Arrhenius-Ansatzes für die Reaktion vom Keten zum Lakton	62
3.25	Temperaturabhängigkeit der inneren Energie	63
3.26	Experimentell und über das Modell bestimmtes Kettenverhalten	65
3.27	Absorptionsspektrum von <i>o</i> NBA in Gasphase	66
3.28	Transiente Absorption von <i>o</i> NBA nach Anregung mit 388 nm	67
3.29	Amplitudenspektren zur transienten Absorption von <i>o</i> NBA nach Anregung bei 388 nm	68
3.30	Transiente Daten der Infrarotabsorption um 2100 cm ⁻¹ nach Anregung mit 400 nm	70
3.31	Transienten der Ketenbande nach Anregung mit 258 nm und 388 nm	71
3.32	Vergleich der Kühlparameter sowie der Ketenpopulation bei 258 nm und 388 nm	72
3.33	Ketenbanden nach 210 ps für beide Anregungswellenlängen	73
3.34	Simulation der Ketenpopulation nach Anregung mit 388 nm	75
3.35	Modell der <i>o</i> NBA Photoreaktion	77
4.1	Strukturformeln von <i>o</i> -, <i>m</i> - und <i>p</i> -NT sowie <i>o</i> -ENB	79
4.2	Triplettsspektrum von <i>o</i> NT, <i>p</i> NT sowie Nitrobenzol	80
4.3	Nanosekunden-Differenzabsorption von <i>o</i> NT	80
4.4	Pikosekunden-Differenzabsorption von <i>o</i> ENB	81
4.5	Strukturformeln der verschiedenen <i>aci</i> -Nitro-Isomere	82
4.6	Absorptionsspektren von <i>o</i> NT und <i>o</i> ENB	82
4.7	Kontourdarstellung der transienten Absorption aller drei Nitrotoluol-Isomere	83
4.8	Differenzsignal der transienten Absorption von <i>o</i> ENB	85
4.9	Multiexponentielle Anpassung mit unterschiedlicher Anzahl an exponentiellen Konstanten	86
4.10	Amplitudenspektren der Isomere <i>ortho</i> -, <i>meta</i> - und <i>para</i> -Nitrotoluol	87
4.11	Amplitudenspektren von <i>o</i> ENB und <i>o</i> NT	90
4.12	Berechnetes Schwingungsspektrum des <i>aci</i> -Nitro-Tautomers von <i>o</i> NT und eine Darstellung der prominentesten Schwingungsmode	91
4.13	DFT Resonanz-Raman-Spektren der <i>aci</i> -Nitro-Tautomere	92
4.14	DFT Raman-Spektren des Grundzustandes und Triplettzustandes von <i>o</i> NT	93
4.15	Kontourdarstellung der FSRS-Messung an <i>o</i> NT	94

4.16	Vergleich zwischen experimentellem und berechneten <i>aci</i> -Nitro-Spektren	95
4.17	Kontourdarstellung der FSRS-Messung von <i>o</i> ENB	96
4.18	Strukturformeln der <i>aci</i> -Nitro-Isomere mit Grundzustandsenergien	98
4.19	<i>aci</i> -Nitro-Absorption nach 2 ns und 1 ms sowie berechnete Spektren des <i>syn-Z</i> und <i>syn-E</i> Tautomers	99
4.20	Grafik zur Quantenausbeutenbestimmung des <i>aci</i> -Nitro-Tautomers im sichtbaren Spektralbereich	101
4.21	Transiente Spektren von <i>o</i> NT und <i>o</i> ENB im Bereich der NO ₂ -Streckschwingung im IR	102
4.22	Transienten von <i>o</i> NT und <i>o</i> ENB im Maximum der NO ₂ -Streckschwingung im IR	102
4.23	Kontourdarstellung des Grundzustandsausbleichens im IR	103
4.24	Berechnete IR-Schwingungsspektren des <i>S</i> ₀ - und <i>T</i> ₁ -Zustandes von <i>o</i> NT	104
4.25	Transiente des Grundzustandsausbleichens im IR bei <i>p</i> NT	105
4.26	Triplet-Biradikal-Strukturen von <i>o</i> NT und <i>o</i> NBA	107
4.27	Vergleich der Triplettoptimierung von <i>o</i> NBA und <i>o</i> NT	108
4.28	Grenzorbitale der Biradikale von <i>o</i> NT und <i>o</i> NBA	109
4.29	Modell der Photoreaktion von <i>o</i> NT	110
4.30	Darstellung der Populationen transienter Spezies nach Photoanregung von <i>o</i> NT	113
5.1	Schema der Photoreaktion von <i>o</i> -Nitrobenzylacetat	115
5.2	Differenzabsorption von <i>ortho</i> -Nitrobenzylacetat aufgenommen mittels Nanosekundspektroskopie	116
5.3	Statisches Absorptionsspektrum von <i>o</i> NBAc in Acetonitril	117
5.4	Kontourdarstellung der transienten Absorption von <i>o</i> NBAc in Acetonitril	118
5.5	Kontourdarstellung der transienten Absorption von <i>o</i> NBAc in Tetrahydrofuran	119
5.6	Amplitudenspektren aus der globalen multiexponentiellen Anpassung von <i>o</i> NBAc in Acetonitril	121
5.7	Amplitudenspektren aus der globalen multiexponentiellen Anpassung von <i>o</i> NBAc in Tetrahydrofuran	122
5.8	Gauß-Anpassung an transiente Spektren der <i>aci</i> -Nitro-Tautomere von <i>o</i> NBAc und <i>o</i> NBA	123
5.9	Kontourdarstellung der FSRS-Messung von <i>o</i> NBAc in deuteriertem Acetonitril	125
5.10	Transiente der <i>cis</i> -Butadien-Schwingung mit exponentieller Anpassung	126
5.11	Amplitudenspektren von <i>o</i> NBAc im Vergleich zum Lösungsmittelsignal	127

5.12	Amplitudenspektren des S_1 -Zerfalls sowie das Triplett- und <i>aci</i> -Nitro-Spektrum	128
5.13	Kühlverhalten von <i>o</i> NBAc in TA und FSRS	130
5.14	Amplitudenspektren aus der TA, die dem Triplettzerfall zugeschrieben werden	130
5.15	<i>aci</i> -Nitro-Anstieg mit einigen ns in TA und FSRS	131
5.16	Schema der Photoreaktion von <i>o</i> NBAc	133

Literaturverzeichnis

- [1] H. G. Franck and J. W. Stadelhofer. *Industrial Aromatic Chemistry: Raw Materials - Processes - Products*. Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1988. 1
- [2] Davies, John, Who, and IPCS. *Environmental Health Criteria 230 - Nitrobenzene*. World Health Organization, 2003. 1
- [3] *Nitrobenzene - Draft risk assessment report*. Bundesanstalt für Arbeitsschutz und Arbeitsmedizin, Dortmund, Germany, 2005. 1, 2
- [4] *Nitrobenzene - Summary risk assessment report*. Office for Official Publications of the European Communities, Luxembourg, 2008. 1
- [5] R. Dittmeyer, W. Keim, and G. Kreysa. *Chemische Technik, Prozesse und Produkte - Band 7 - Industrieprodukte*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2004. 1
- [6] Kirk-Othmer. *Encyclopedia of Chemical Technology*. Wiley-Interscience, 2004. 1
- [7] ZEMA 132 - Freisetzung von Nitrobenzol. *Umweltbundesamt*, 2003. 1
- [8] C. G. Bochet. Photolabile protecting groups and linkers. *J. Chem. Soc. - Perkin Transactions 1*, pages 125–142, 2002. 2, 6, 8
- [9] A. P. Pelliccioli and J. Wirz. Photoremovable protecting groups: reaction mechanisms and applications. *Photochem. Photobiol. Sci.*, 1(7):441–458, 2002. 2, 4, 6, 7, 8, 35, 116
- [10] Frost & Sullivan. Strategic analysis of world DNA mikroarray markets. 2004. 2
- [11] F. Stahl. Analysis of generegulation - DNA chip technology. *Chemie in unserer Zeit*, 39:188–194, 2005. 2, 3, 4
- [12] S. P. A. Fodor, J. L. Read, M. C. Pirrung, A. T. Stryer, L. Lu, and D. Solas. Light-directed, spatially addressable parallel chemical synthesis. *Science*, 251:767–773, 1991. 2, 3

- [13] M. Chee, R. Yang, E. Hubbell, A. Berno, X. C. Huang, D. Stern, J. Winkler, D. J. Lockhart, M. S. Morris, and S. P. A. Fodor. Accessing genetic information with high-density DNA arrays. *Science*, 274:610–614, 1996. 2
- [14] D. Gerhold, T. Rushmore, and C. T. Caskey. DNA chips: promising toys have become powerful tools. *Trends in Biochemical Sciences*, 24:168–173, 1999. 2, 3
- [15] H. K. Lee, Myoung-ho-Lee, H. W. Roh, N. Lee, Y. H. Cho, J. B. Jeong, H. N. Jung, W. S. Yang, and G. H. Ryu. DNA chip evaluation as a diagnostic device. *Curr. Appl. Phys.*, 5:433–437, 2005. 2
- [16] H. Miyazaki, N. Oka, A. Koga, H. Ohmura, T. Ueda, and T. Imaizumi. Comparison of gene expression profiling in pressure and volume overload-induced myocardial hypertrophies in rats. *Hypertension Research*, 29:1029–1045, 2006. 2
- [17] N. Wick, P. Saharinen, J. Saharinen, E. Gurnhofer, C. W. Steiner, I. Raab, D. Stokic, P. Giovanoli, S. Buchsbaum, A. Burchard, S. Thurner, K. Alitalo, and D. Kerjaschki. Transcriptional comparison of human dermal lymphatic endothelial cells ex vivo and in vitro. *Physiological Genomics*, 28:179–192, 2007. 2
- [18] E. Vergne, E. Ballini, S. Marques, B. S. Mammar, G. Droc, S. Gaillard, S. Bourot, R. DeRose, D. Tharreau, J. L. Notteghem, M. H. Lebrun, and J. B. Morel. Early and specific gene expression triggered by rice resistance gene Pi33 in response to infection by ACE1 avirulent blast fungus. *New Phytologist*, 174:159–171, 2007. 2
- [19] S. H. Song, J. K. Lee, O. S. Seok, and H. S. Saw. The relationship between cytokines and HPV-16, HPV-16 E6, E7, and high-risk HPV viral load in the uterine cervix. *Gynecologic oncology*, 104:732–738, 2007. 2
- [20] V. K. Khanna. Existing and emerging detection technologies for DNA (Deoxyribonucleic Acid) finger printing, sequencing, bio- and analytical chips: A multidisciplinary development unifying molecular biology, chemical and electronics engineering. *Biotech. Advances*, 25:85–98, 2007. 2
- [21] S.J. Lee, Z.Q. Guan, H.X. Xu, and M. Moskovits. Surface-enhanced Raman spectroscopy and nanogeometry: The plasmonic origin of SERS. *J. Phys. Chem. C*, 111(49):17985–17988, 2007. 2
- [22] T. Naiser. *Characterization of Oligonucleotide Microarray Hybridization*. PhD thesis, Universität Bayreuth, 2008. 2, 3

- [23] J. G. Dauwerse, J. Dixon, S. Seland, C. A. Ruivenkamp, A. van Haeringen, L. H. Hoefsloot, D. J. Peters, A. C. Boers, C. Daumer-Haas, R. Maiwald, C. Zweier, B. Kerr, A. M. Cobo, J. F. Toral, A. J. Hoogeboom, D. R. Lohmann, U. Hehr, M. J. Dixon, M. H. Breuning, and D. Wieczorek. Mutations in genes encoding subunits of RNA polymerases I and III cause Treacher Collins syndrome. *Nature Genetics*, 43:20–22, 2011. 2
- [24] K. Hahnke, M. Jacobsen, A. Gruetzkau, J. R. Gruen, M. Koch, M. Emoto, T. F. Meyer, A. Waldhuck, S. H. E. Kaufmann, and H.-J. Mollenkopf. Striptease on glass: Validation of an improved stripping procedure for in situ microarrays. *J. of Biotechnology*, 128:1–13, 2007. 3
- [25] X. L. Gao, E. Gulari, and X. C. Zhou. In situ synthesis of oligonucleotide microarrays. *Biopolymers*, 73:579–596, 2004. 3
- [26] A. C. Pease, D. solas, E. J. Sullivan, M. T. Cronin, C. P. Holmes, and S. P. A. Fodor. LIGHT-GENERATED OLIGONUCLEOTIDE ARRAYS FOR RAPID DNA-SEQUENCE ANALYSIS. *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 91:5022–5026, 1994. 3
- [27] J. A. McCray and D. R. Trentham. Properties and uses of photoreactive caged compounds. *Annu. Rev. Biophys. Biophys. Chem.*, 18:239–270, 1989. 4
- [28] M. Ghosh, X. Y. Song, G. Mouneimne, M. Sidani, D. S. Lawrence, and J. S. Condeelis. Cofilin promotes actin polymerization and defines the direction of cell motility. *Science*, 304(5671):743–746, 2004. 4, 5
- [29] C. S. Ma, W. M. Kwok, W. S. Chan, P. Zuo, J. T. W. Kan, P. H. Toy, and D. L. Phillips. Ultrafast time-resolved study of photophysical processes involved in the photodeprotection of p-hydroxyphenacyl caged phototrigger compounds. *J. Am. Chem. Soc.*, 127(5):1463–1472, 2005. 4
- [30] J. Ni, D. A. Auston, D. A. Freilich, S. Muralidharan, E. A. Sobie, and J. P. Y. Kao. Photochemical Gating of Intracellular Ca^{2+} Release Channels. *J. Chem. Am. Soc.*, 129:5316–5317, 2007. 4, 5
- [31] D. Gilbert, K. Funk, B. Dekowski, R. Lechler, S. Keller, F. Möhrlein, S. Frings, and V. Hagen. New Tools for the Examination of TRPV1 Channels in Somatosensory Neurons. *ChemBioChem*, 8(1):89–97, 2007. 4
- [32] J. H. Kaplan, B. Forbush III, and J. F. Hoffman. Rapid Photolytic Release of Adenosine 5-Triphosphate from a Protected Analogue: Utilization by the Na:K Pump of Human Red Blood Cell Ghosts. *Biochemistry*, 17(10):1929–1935, 1978. 4
- [33] R. Cordoba-Rodriguez, K. A. Moore, J. P. Y. Kao, and D. Weinreich. Calcium regulation of a slow post-spike hyperpolarization in vagal afferent neurons. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, 96(14):7650–7657, 1999. 5

- [34] D. M. Bers. Cardiac excitation-contraction coupling. *Nature*, 415(6868):198–205, 2002. 5
- [35] D. Wöll, J. Smirnova, W. Pfeleiderer, and U. E. Steiner. Hocheffiziente photolabile Schutzgruppen mit intramolekularem Energietransfer. *Angew. Chem.*, 118:1–5, 2006. 5
- [36] I. Aujard, C. Benbrahim, M. Gouget, O. Ruel, J.-B. Baudin, P. Neveu, and L. Jullien. *o*-Nitrobenzyl Photolabile Protecting Groups with Red-Shifted Absorption: Synthesis and Uncaging Cross-Sections for One- and Two-Photon Excitation. *Chem. Eur. J.*, 12:6865–6879, 2006. 5
- [37] J. F. Cameron and J. M. J. Fréchet. Photogeneration of organic bases from *o*-nitrobenzyl-derived carbamates. *J. Am. Chem. Soc.*, 113:4303, 1991. 6
- [38] F. Bley, K. Schaper, and H. Görner. Photoprocesses of molecules with 2-nitrobenzyl protecting groups and caged organic acids. *Photochem. Photobiol.*, 84(1):162–171, 2008. 6, 7, 8, 100, 115, 116, 124, 132
- [39] Y. V. Il'ichev, M. A. Schwörer, and J. Wirz. Photochemical reaction mechanisms of 2-nitrobenzyl compounds: Methyl ethers and caged ATP. *J. Am. Chem. Soc.*, 126(14):4581–4595, 2004. 6, 7
- [40] R. W. Yip, D. K. Sharma, R. Giasson, and D. Gravel. Photochemistry of the ortho-nitrobenzyl system in solution - evidence for singlet-state intramolecular hydrogen abstraction. *J. Phys. Chem.*, 89(25):5328–5330, 1985. 6, 7, 79, 80, 84, 88, 91, 112, 118
- [41] I. R. Dunkin, J. Gebicki, M. Kiszka, and D. Sanin-Leira. Phototautomerism of *o*-nitrobenzyl compounds: *o*-quinonoid aci-nitro species studied by matrix isolation and DFT calculations. *J. Chem. Soc.-Perkin Trans. 2*, pages 1414–1425, 2001. 6, 7, 79, 113
- [42] G. Wettermark. Photochromism of *o*-nitrotoluenes. *Nature*, 194(4829):677–678, 1962. 6, 81
- [43] G. Wettermark. Light-induced isomerization of *o*-nitrotoluene in water solution. *J. Phys. Chem.*, 66(12):2560–2562, 1962. 6, 81
- [44] M. Gaplovsky, Y. V. Ilichev, Y. Kamdzhilov, S. V. Kombarova, M. Mac, M. A. Schwörer, and J. Wirz. Photochemical reaction mechanisms of 2-nitrobenzyl compounds: 2-nitrobenzyl alcohols form 2-nitroso hydrates by dual proton transfer. *Photochem. Photobiol. Sci.*, 4(1):33–42, 2005. 6, 7, 100
- [45] R. W. Yip, D. K. Sharma, R. Giasson, and D. Gravel. Picosecond excited-state absorption of alkyl nitrobenzenes in solution. *J. Phys. Chem.*, 88(24):5770–5772, 1984. 6, 7, 8, 80, 84, 88, 91, 112, 118, 130

- [46] D. Gravel, R. Giasson, D. Blanchet, R. W. Yip, and D. K. Sharma. Photochemistry of the ortho-nitrobenzyl system in solution - effects of O-H distance and geometrical constraint on the hydrogen transfer mechanism in the excited-state. *Can. J. Chem.-Rev. Can. Chim.*, 69(8):1193–1200, 1991. 6, 7, 80, 84, 88, 91, 112, 118
- [47] M. Takezaki, N. Hirota, M. Terazima, H. Sato, T. Nakajima, and S. Kato. Geometries and energies of nitrobenzene studied by CAS-SCF calculations. *J. Phys. Chem. A*, 101(28):5190–5195, 1997. 6, 79, 87, 90, 104, 111
- [48] R. W. Yip, Y. X. Wen, D. Gravel, R. Giasson, and D. K. Sharma. Photochemistry of the ortho-nitrobenzyl system in solution - identification of the biradical intermediate in the intramolecular rearrangement. *J. Phys. Chem.*, 95(16):6078–6081, 1991. 7
- [49] M. Schwörer and J. Wirz. Photochemical reaction mechanisms of 2-nitrobenzyl compounds in solution I. 2-nitrotoluene: Thermodynamic and kinetic parameters of the aci-nitro tautomer. *Helv. Chim. Acta*, 84(6):1441–1458, 2001. 7, 8, 79, 80, 81, 83, 84, 89, 91, 99, 100, 101
- [50] D. Wöll, S. Walbert, K. P. Stengele, T. J. Albert, T. Richmond, J. Norton, M. Singer, R. D. Green, W. Pfeiderer, and U. E. Steiner. Triplet-sensitized photodeprotection of oligonucleotides in solution and on microarray chips. *Helv. Chim. Acta*, 87(1):28–45, 2004. 8
- [51] D. Wöll, J. Smirnova, W. Pfeiderer, and U. E. Steiner. Highly efficient photolabile protecting groups with intramolecular energy transfer. *Angew. Chem.-Int. Edit.*, 45(18):2975–2978, 2006. 8
- [52] D. Wöll, S. Laimgruber, M. Galetskaya, J. Smirnova, W. Pfeiderer, B. Heinz, P. Gilch, and U. E. Steiner. On the mechanism of intramolecular sensitization of photocleavage of the 2-(2-nitrophenyl)propoxycarbonyl (NPPOC) protecting group. *J. Am. Chem. Soc.*, 129(40):12148–12158, 2007. 8
- [53] A. Migani, V. Leyva, F. Feixas, T. Schmierer, P. Gilch, I. Corral, L. González, and L. Blancafort. Excited state hydrogen transfer in ortho-nitrobenzaldehyde: A correlation diagram translated to a conical intersection triangle and cascade. *ChemComm*, accepted, 2011. 8, 71
- [54] G. C. R. Ellis-Davies. Caged compounds: photorelease technology for control of cellular chemistry and physiology. *Nat. Methods*, 4(8):619–628, 2007. 8, 100
- [55] S. Laimgruber. *Femtosekunden Stimulierte Raman-Spektroskopie zur Photochemie von o-Nitrobenzaldehyd*. PhD thesis, Ludwig-Maximilians-Universität München - Fakultät für Physik, 2007. 8, 9, 11, 12, 13, 15, 16, 18, 35, 36

- [56] S. Laimgruber, T. Schmierer, P. Gilch, K. Kiewisch, and J. Neugebauer. The ketene intermediate in the photochemistry of *ortho*-nitrobenzaldehyde. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 10:3872–3881, 2008. 8, 9, 33, 35, 36, 37, 39, 41, 42, 43, 92, 107
- [57] B. Heinz, T. Schmierer, S. Laimgruber, and P. Gilch. Excited state processes of nitrobenzaldehydes probed by ultrafast fluorescence and absorption spectroscopy. *J. Photochem. Photobiol. A*, 199:274–281, 2008. 8, 9, 22, 35, 36, 37, 41, 42, 54, 66, 69, 127, 128
- [58] S. Laimgruber, W. J. Schreier, T. Schrader, F. Koller, W. Zinth, and P. Gilch. The photochemistry of *o*-nitrobenzaldehyde as seen by femtosecond vibrational spectroscopy. *Angew. Chem.-Int. Edit.*, 44:7901–7904, 2005. 8, 9, 13, 35, 36, 37, 38, 40, 42, 43, 44, 46, 48, 52, 100, 123
- [59] B. Heinz. *Alte Photoreaktionen in neuem Licht - Ultraschnelle Spektroskopie an Fulgimiden und photolabilen Schutzgruppen*. PhD thesis, Ludwig-Maximilians-Universität München - Fakultät für Physik, 2008. 8, 66, 69
- [60] M. L. Donten, P. Hamm, and J. VandeVondele. A Consistent Picture of the Proton Release Mechanism of *o*NBA in Water by Ultrafast Spectroscopy and Ab Initio Molecular Dynamics. *J. Phys. Chem. B*, 115:1075–1083, 2011. 9, 53
- [61] V. Leyva, I. Corral, T. Schmierer B. Heinz, F. Feixas, A. Migani, L. Blancafort, P. Gilch, and G. Leticia. Electronic States of *o*-Nitrobenzaldehyde: A Combined Experimental and Theoretical Study. *J. Phys. Chem. A*, 112(23):5046–5053, 2008. 9, 26, 35, 36, 65, 66, 127
- [62] V. Leyva, I. Corral, T. Schmierer, P. Gilch, and L. González. A Comparative Analysis of the UV/Vis Absorption Spectra of Nitrobenzaldehydes. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 13:4269–4278, 2010. 9, 26, 32, 35, 36, 65, 66, 127
- [63] S. Laimgruber, H. Schachenmayr, B. Schmidt, W. Zinth, and P. Gilch. A femtosecond stimulated Raman spectrograph for the near ultraviolet. *Appl. Phys. B - Lasers Opt.*, 85(4):557–564, 2006. 11, 13, 15, 17, 35, 42, 53, 118
- [64] M. Yoshizawa and M. Kurosawa. Femtosecond time-resolved Raman spectroscopy using stimulated Raman scattering. *Phys. Rev. A*, 61:013808, 2000. 11
- [65] P. Kukura, D. W. McCamant, and R. A. Mathies. Femtosecond stimulated Raman spectroscopy. *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 58:461–488, 2007. 11, 12
- [66] R. R. Frontiera and R. A. Mathies. Femtosecond stimulated Raman spectroscopy. *Laser Photonics Rev.*, 5:102–113, 2011. 11, 12

-
- [67] S. Shim and R. A. Mathies. Development of a tunable femtosecond stimulated raman apparatus and its application to beta-carotene. *J. Phys. Chem. B*, 112:4826–4832, 2008. 11, 12
- [68] D. McCamant, P. Kukura, and R. Mathies. Femtosecond broadband stimulated Raman: A new approach for high-performance vibrational spectroscopy. *Appl. Spectrosc.*, 57(11):1317–1323, 2003. 11
- [69] D. McCamant, P. Kukura, S. Yoon, and R. Mathies. Femtosecond broadband stimulated Raman spectroscopy: Apparatus and methods. *Rev. Sci. Instrum.*, 75(11):4971–4980, 2004. 11, 12
- [70] P. Kukura, D. W. McCamant, S. Yoon, D. B. Wandschneider, and R. A. Mathies. Structural observation of the primary isomerization in vision with femtosecond-stimulated raman. *Science*, 310:1006–1009, 2005. 12
- [71] P. Kukura, S. Yoon, and R. Mathies. Femtosecond stimulated Raman spectroscopy. *Anal. Chem.*, 78(17):5952–5959, 2006. 12
- [72] D. McCamant, P. Kukura, and R. Mathies. Femtosecond time-resolved stimulated Raman spectroscopy: Application to the ultrafast internal conversion in beta-carotene. *J. Phys. Chem. A*, 107(40):8208–8214, 2003. 12
- [73] S. Lee, D. Zhang, D. McCamant, P. Kukura, and R. Mathies. Theory of femtosecond stimulated Raman spectroscopy. *J. Chem. Phys.*, 121(8):3632–3642, 2004. 12
- [74] R. R. Frontiera, S. Shim, and R. A. Mathies. Origin of negative and dispersive features in anti-Stokes and resonance femtosecond stimulated Raman spectroscopy. *J. Chem. Phys.*, 129:064507, 2008. 12
- [75] M. Yoshizawa, M. Kubo, and M. Kurosawa. Ultrafast photoisomerization in DCM dye observed by new femtosecond raman spectroscopy. *J. Lumin.*, 87:739–741, 2000. 12
- [76] M. Yoshizawa, H. Aoki, and H. Hashimoto. Vibrational relaxation of the 2A(g)(-) excited state in all-trans-beta-carotene obtained by femtosecond time-resolved Raman spectroscopy. *Phys. Rev. B*, 6318, 2001. 12
- [77] H. Hashimoto, K. Yanagi, M. Yoshizawa, D. Polli, G. Cerullo, G. Lanzani, S. De Silvestri, A. T. Gardiner, and R. J. Cogdell. The very early events following photoexcitation of carotenoids. *Archives of Biochem. and Biophys.*, 430:61–69, 2004. 12
- [78] P. Kukura, D. W. McCamant, P. H. Davis, and R. A. Mathies. Vibrational structure of the S-2 (1B(u)) excited state of diphenyloctatetraene observed by

- femtosecond stimulated Raman spectroscopy. *Chem. Phys. Lett.*, 382:81–86, 2003. 12
- [79] D. McCamant, P. Kukura, and R. Mathies. Femtosecond stimulated Raman study of excited-state evolution in bacteriorhodopsin. *J. Phys. Chem. B*, 109(20):10449–10457, 2005. 12
- [80] B. Schrader. *Infrared and Raman Spectroscopy*. VCH, Weinheim, New York, Basel, Cambridge, Tokyo, 1995. 12
- [81] R. Huber, H. Satzger, W. Zinth, and J. Wachtveitl. Noncollinear optical parametric amplifiers with output parameters improved by the application of a white light continuum generated in CaF₂. *Opt. Commun.*, 194:443–448, July 2001. 14
- [82] M. Ziolk, R. Naskrecki, and J. Karolczak. Some temporal and spectral properties of femtosecond supercontinuum important in pump-probe spectroscopy. *Optics Comm.*, 241(1-3):221–229, 2004. 14
- [83] E.B. Treacy. Optical pulse compression with diffraction gratings. *IEEE J. Quantum Electron.*, QE 5:454–458, 1969. 15
- [84] J. V. Rudd, G. Korn, S. Kane, J. Squier, and G. Mourou. Chirped-pulse amplification of 55-fs pulses at a 1-kHz repetition rate in a Ti:Al₂O₃ regenerative amplifier. *Opt. Lett.*, 18:2044–2046, 1993. 15
- [85] G. Cheriaux, P. Rousseau, F. Salin, and J. P. Chambaret. Aberration-free stretcher design for ultrashort-pulse amplification. *Opt. Lett.*, 21(22):414–416, 1996. 15
- [86] Z. Zhang, T. Yagi, and T. Arisawa. Ray-tracing model for stretcher dispersion calculation. *Appl. Opt.*, 36:3393–3399, 1997. 15
- [87] B. Schmidt, S. Laimgruber, W. Zinth, and P. Gilch. A broadband Kerr shutter for femtosecond fluorescence spectroscopy. *Appl. Phys. B*, 76:809–814, 2003. 18
- [88] T. Schrader, A. Sieg, F. Koller, W. Schreier, Q. An, W. Zinth, and P. Gilch. Vibrational Relaxation following Ultrafast Internal Conversion: Comparing IR and Raman Probing. *Chem. Phys. Lett.*, 392:358–364, 2004. 19, 21, 22, 28, 29, 48, 57, 61, 63, 75
- [89] T. E. Schrader, W. J. Schreier, T. Cordes, F. O. Koller, G. Babitzki, R. Denschlag, C. Renner, M. Loweneckt, S. L. Dong, L. Moroder, P. Tavan, and W. Zinth. Light-triggered beta-hairpin folding and unfolding. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, 104(40):15729–15734, 2007. 19

- [90] W. J. Schreier, T. E. Schrader, F. O. Koller, P. Gilch, C. E. Crespo-Hernandez, V. N. Sinathan, T. Carell, W. Zinth, and B. Kohler. Thymine dimerization in DNA is an ultrafast photoreaction. *Science*, 315(5812):625–629, 2007. 19
- [91] T. Schmierer, W. J. Schreier, F. O. Koller, T. E. Schrader, and P. Gilch. Impact of vibrational excitation on the kinetics of a nascent ketene. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 11:11596–11607, 2009. 19, 26, 31, 32, 33, 35, 39, 40, 42, 43, 44, 47, 48, 49, 50, 51, 54, 55, 57, 62, 63, 64, 65, 75, 77, 82, 100, 107, 109
- [92] T. Schmierer, S. Laimgruber, K. Haiser, K. Kiewisch, J. Neugebauer, and P. Gilch. Femtosecond spectroscopy on the photochemistry of *ortho*-nitrotoluene. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 12:15653–15664, 2010. 20, 31, 33, 82, 85, 87, 88, 89, 90, 92, 93, 95, 96, 97, 98, 99, 101, 107, 109, 110, 127
- [93] S. A. Kovalenko, S. Schanz, H. Hennig, and N. P. Ernsting. Cooling Dynamics of an Optically Excited Molecular Probe in Solution from Femtosecond Broadband Transient Absorption Spectroscopy. *J. Chem. Phys.*, 115:3256–3273, 2001. 21, 22, 28, 38, 42, 57, 61, 63, 88, 111, 120, 129
- [94] H. G. Zachmann. *Mathematik für Chemiker*. VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, 4 edition, 1990. 21, 22
- [95] T. Elsaesser and W. Kaiser. Vibrational and vibronic relaxation of large polyatomic-molecules in liquids. *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 42:83–107, 1991. 22, 28, 129
- [96] A. Seilmeier and W. Kaiser. Ultrashort intramolecular and intermolecular vibrational energy transfer of polyatomic molecules in liquids. In W. Kaiser, editor, *Topics in Applied Physics*, volume 60, chapter 7, pages 279–317. Elsevier-Verlag, Amsterdam, 1993. 22, 28, 42, 88, 111, 120, 129
- [97] V. Kozich, W. Werncke, A.I. Vodchits, and J. Dreyer. Ultrafast excitation of out-of-plane vibrations and vibrational energy redistribution after internal conversion of 4-nitroaniline. *J. Chem. Phys.*, 118:1808–1814, 2003. 22
- [98] J. M. L. Pecourt, J. Peon, and B. Kohler. DNA excited-state dynamics: Ultrafast internal conversion and vibrational cooling in a series of nucleosides. *J. Am. Chem. Soc.*, 123(42):10370–10378, 2001. 22, 28, 129
- [99] G. Bergson and J. Linderberg. Is a proposed reaction mechanism free from unnecessary assumptions? Occam’s razor applied in a mathematical way to complex first-order reaction systems. *J. Phys. Chem. A*, 112:4235–4240, 2008. 22, 24
- [100] H. Satzger, S. Spörlein, C. Root, J. Wachtveitl, W. Zinth, and P. Gilch. Fluorescence Spectra of trans- and cis-azobenzene — Emission from the Franck-Condon state. *Chem. Phys. Lett.*, 372:216–223, 2003. 24, 86

- [101] L. Antonov and D. Nedeltcheva. Resolution of overlapping UV-Vis absorption bands and quantitative analysis. *Chem. Soc. Rev.*, 29:217–227, 2000. 26
- [102] J. A. Joens. Sum-rule methods for the approximation of continuous electronic absorption-spectra. *J. Phys. Chem.*, 97(11):2527–2534, 1993. 28, 61, 75, 129
- [103] D. Schwarzer, J. Troe, M. Votsmeier, and M. Zerezke. Collisional deactivation of vibrationally highly excited azulene in compressed liquids and supercritical fluids. *J. Chem. Phys.*, 105(8):3121–3131, 1996. 28, 129
- [104] P. Hamm, S. M. Ohline, and W. Zinth. Vibrational cooling after ultrafast photoisomerization of azobenzene measured by femtosecond infrared spectroscopy. *J. Chem. Phys.*, 106:519–529, 1997. 29, 38, 48, 75, 88, 111
- [105] E. T. J. Nibbering, H. Fidder, and E. Pines. Ultrafast chemistry: Using time-resolved vibrational spectroscopy for interrogation of structural dynamics. *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 56:337–367, 2005. 29, 48
- [106] C. Ventalon, J. M. Fraser, M. H. Vos, A. Alexandrou, J. L. Martin, and M. Joffre. Coherent vibrational climbing in carboxyhemoglobin. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, 101(36):13216–13220, 2004. 29, 61
- [107] I. B. Berlman. *Handbook of Fluorescence Spectra of Aromatic Molecules, Second Edition*. Academic Press, New York, London, 1971. 30
- [108] 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, and J. A. Pople. *Gaussian 98, Revision A.7*. 31
- [109] Amsterdam Vrije Universiteit. Amsterdam density functional program theoretical chemistry. 31
- [110] G. te Velde, F. M. Bickelhaupt, E. J. Baerends, S. J. A. van Gisbergen, C. F. Guerra, J. G. Snijders, and T. Ziegler. Chemistry with ADF. *J. Comput. Chem.*, 22:931–967, 2001. 31

- [111] R. Ahlrichs, M. Bär, M. Häser, H. Horn, and C. Kölmel. ELECTRONIC-STRUCTURE CALCULATIONS ON WORKSTATION COMPUTERS - THE PROGRAM SYSTEM TURBOMOLE. *Chem. Phys. Lett.*, 162:165–169, 1989. 31
- [112] W. Koch and M. C. Holthausen. *A Chemist's Guide to Density Functional Theory, Second Edition*. Wiley-VCH, Weinheim, New York, 2000. 31
- [113] T. Schmierer, F. Bley, K. Schaper, and P. Gilch. The early processes in the photochemistry of ortho-nitrobenzyl acetate. *J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry*, 217:363–368, 2011. 34, 121, 133
- [114] T. S. Wheeler, R. L. Shriner, and D. A. Scott. Flavone. *Organic Syntheses*, 32:72, 1952. 34
- [115] G. Ciamician and P. Silber. Chemische Lichtwirkungen. *Chem. Ber.*, 34:2040–2046, 1901. 35
- [116] E. Bamberger and F. Elger. Zur Photochemie nitrierter Benzaldehyde II. *Justus Liebigs Annalen der Chemie*, 475:288–308, 1929. 35
- [117] G. G. Wubbels, T. F. Kalthorn, D. E. Johnson, and D. Campbell. Mechanism of the water-catalyzed photoisomerization of *p*-nitrobenzaldehyde. *J. Org. Chem.*, 47(24):4664–4670, 1982. 35
- [118] M. V. George and J. C. Scaiano. Photochemistry of *o*-nitrobenzaldehyde and related studies. *J. Phys. Chem.*, 84:492–496, 1980. 35, 48, 66, 100, 123
- [119] R. W. Yip and D. K. Sharma. The reactive state in the photo-rearrangement of ortho-nitrobenzaldehyde. *Research On Chem. Intermediates*, 11:109–116, 1989. 35, 40, 43, 44
- [120] S. Kuberski and J. Gebicki. Evidence for a ketene intermediate in the photochemical transformation of matrix-isolated *o*-nitrobenzaldehyde. *J. Mol. Struct.*, 275:105–110, 1992. 35, 46
- [121] D. B. Galloway, J. A. Bartz, L. G. Huey, and F. F. Crim. Pathways and kinetic-energy disposal in the photodissociation of nitrobenzene. *J. Chem. Phys.*, 98(3):2107–2114, 1993. 36
- [122] O. Kröhl, K. Malsch, and P. Swiderek. The electronic states of nitrobenzene: electron-energy-loss spectroscopy and CASPT2 calculations. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2(5):947–953, 2000. 36, 82
- [123] H. Görner. Chromophore loss of uracil derivatives and polyuridylic acid in aqueous-solution caused by 248-nm laser-pulses and continuous uv irradiation - mechanism of the photohydration of pyrimidines. *J. Photochem. Photobiol. B-Biol.*, 10(1-2):91–110, 1991. 38

- [124] J. Cadet, C. Anselmino, T. Douki, and L. Voituriez. Photochemistry of nucleic-acids in cells. *J. Photochem. Photobiol. B-Biol.*, 15(4):277–298, 1992. 38
- [125] V. I. Danilov, J. J. P. Stewart, A. Les, and J. L. Alderfer. A theoretical study of pyrimidine photohydrates and a proposed mechanism for the mutagenic effect of ultraviolet light. *Chem. Phys. Lett.*, 328(1-2):75–82, 2000. 38
- [126] B. D. Wagner, B. R. Arnold, G. S. Brown, and J. Lusztyk. Spectroscopy and absolute reactivity of ketenes in acetonitrile studied by laser flash photolysis with time-resolved infrared detection. *J. Am. Chem. Soc.*, 120(8):1827–1834, 1998. 46
- [127] A. V. Fedorov, E. O. Danilov, A. G. Merzlikine, M. A. J. Rodgers, and A. C. Neckers. Application of time-resolved step-scan Fourier transform infrared spectroscopy to photochemical mechanistic investigations of alkyl phenylglyoxylates. *J. Phys. Chem. A*, 107(18):3208–3214, 2003. 46
- [128] J. L. Duncan, A. M. Ferguson, J. Harper, and K. H. Tonge. A combined empirical ab-initio determination of the general harmonic force-field of ketene. *J. Mol. Spectrosc.*, 125:196–213, 1987. 46
- [129] M. A. McAllister and T. T. Tidwell. Structural and substituent effects on the ketene infrared stretching frequency. *Can. J. Chem.-Rev. Can. Chim.*, 72(3):882–887, 1994. 46
- [130] H. J. Kuhn, S. E. Braslavsky, and R. Schmidt. Chemical Actinometry (IUPAC Technical Report). *Pure Appl. Chem.*, 76:2105–2146, 2004. 48, 66, 100, 123
- [131] F. O. Koller, C. Sobotta, T. E. Schrader, T. Cordes, W. J. Schreier, A. Sieg, and P. Gilch. Slower processes of the ultrafast photo-isomerization of an azobenzene observed by IR spectroscopy. *Chem. Phys.*, 341:258–266, 2007. 48
- [132] C. S. Colley, D. C. Grills, N. A. Besley, S. Jockusch, P. Matousek, A. W. Parker, M. Towrie, N. J. Turro, P. M. W. Gill, and M. W. George. Probing the reactivity of photoinitiators for free radical polymerization: Time-resolved infrared spectroscopic study of benzoyl radicals. *J. Am. Chem. Soc.*, 124(50):14952–14958, 2002. 56
- [133] B. Schrader and W. Meier. *Raman/IR Atlas of Organic Compounds*. Verlag Chemie, Weinheim, 1975. 57
- [134] S. B. Cheng, C. H. Zhou, H. M. Yin, J. L. Sun, and K. L. Han. Photolysis of o-Nitrobenzaldehyde in the Gas Phase: A New OH• Formation channel. *Chem. Phys. Chem.*, 10(7):1135–1142, 2009. 63

-
- [135] T. Brust, S. Malkmus, S. Draxler, S. A. Ahmed, K. Rück-Braun, W. Zinth, and M. Braun. Photochemistry with thermal versus optical excess energy: Ultrafast cycloreversion of indolyfulgides and indolyfulgimides. *J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry*, 207:209–216, 2009. 64
- [136] A. Nitzan. *Chemical Dynamics in Condensed Phase*. Oxford University Press, Oxford, New York, 2006. 65
- [137] C. Reichardt. *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry, Third Edition*, chapter 5. Wiley-VCH, Weinheim, 2003. 65
- [138] G. Seifert, R. Zürl, and H. Graener. Novel Information about Vibrational Relaxation in Liquids Using Time-Resolved Stokes Probing after Picosecond IR Excitation. *J. Phys. Chem. A*, 103:10749–10754, 1999. 75
- [139] G. Herzberg. *Molecular Spectra and Molecular Structure II: Infrared and Raman of Polyatomic Molecules*. Krieger Publishing Company, Malabar, Florida, 1991 (reprinted). 75
- [140] R. Hurley and A. C. Testa. Triplet-state yield of aromatic nitro compounds. *J. Am. Chem. Soc.*, 90(8):1949–1952, 1968. 79, 111
- [141] M. Takezaki, N. Hirota, and T. Terazima. Relaxation of Nitrobenzene from Excited Singlet State. *J. Chem. Phys.*, 108:4685–4686, 1998. 80
- [142] M. Takezaki, N. Hirota, and M. Terazima. Nonradiative relaxation processes and electronically excited states of nitrobenzene studied by picosecond time-resolved transient grating method. *J. Phys. Chem. A*, 101(19):3443–3448, 1997. 88
- [143] J. W. Walker, G. P. Reid, J. A. McCray, and D. R. Trentham. Photolabile 1-(2-nitrophenyl)ethyl phosphate esters of adenine nucleotide analogues. synthesis and mechanism of photolysis. *J. Am. Chem. Soc.*, 110:7170–7177, 1988. 100
- [144] N. J. Turro, V. Ramamurthy, and J. C. Scaiano. *Principles of Molecular Photochemistry. An Introduction*. University Sciences Books, Sausalito, California, 2009. 109
- [145] M. J. Tauber, R. A. Mathies, X. Y. Chen, and S. E. Bradforth. Flowing liquid sample jet for resonance Raman and ultrafast optical spectroscopy. *Rev. Scientific Instruments*, 74:4958–4960, 2003. 118

Lebenslauf

Name	Thomas Schmierer
31. August 1982	Geboren in Augsburg
1989 - 1993	Grundschule Todtenweis
1993 - 2002	Paul-Klee-Gymnasium Gersthofen
2002 - 2006	Studium der Physik an der LMU München
2006 - 2007	Diplomarbeit am Lehrstuhl für BioMolekulare Optik der LMU München mit dem Titel: „Photoinduzierte Prozesse in biotechnologisch relevanten Schutzgruppen“
Mai 2007 - Januar 2011	Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Lehrstuhl für BioMolekulare Optik unter Betreuung von PD Dr. Peter Gilch
seit Februar 2011	Wissenschaftlicher Mitarbeiter in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Peter Gilch an der HHU Düsseldorf

Veröffentlichungen

Veröffentlichungen aus dem Bereich der *o*-substituierten Nitrobenzole, die im Rahmen dieser Arbeit entstanden sind:

S. Laimgruber, T. Schmierer, P. Gilch, K. Kiewisch, and J. Neugebauer: The ketene intermediate in the photochemistry of *ortho*-nitrobenzaldehyde. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 10:3872-3881, 2008

B. Heinz, T. Schmierer, S. Laimgruber, and P. Gilch: Excited state processes of nitrobenzaldehydes probed by ultrafast fluorescence and absorption spectroscopy. *J. Photochem. Photobiol. A*, 199:274-281, 2008

V. Leyva, I. Corral, T. Schmierer, B. Heinz, F. Feixas, A. Migani, L. Blancafort, P. Gilch, and G. Leticia. Electronic states of *o*-nitrobenzaldehyde: A combined experimental and theoretical study: *J. Phys. Chem. A*, 112(23):5046-5053, 2008

T. Schmierer, W. J. Schreier, F. O. Koller, T. E. Schrader, and P. Gilch. Impact of vibrational excitation on the kinetics of a nascent ketene: *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 11:11596-11607, 2009

T. Schmierer, S. Laimgruber, K. Haiser, K. Kiewisch, J. Neugebauer, and P. Gilch. Femtosecond spectroscopy on the photochemistry of *ortho*-nitrotoluene: *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 12:15653-15664, 2010

V. Leyva, I. Corral, T. Schmierer, P. Gilch, and L. González. A comparative analysis of the uv/vis absorption spectra of nitrobenzaldehydes: *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 13:4269-4278, 2010

T. Schmierer, F. Bley, K. Schaper, and P. Gilch. The early processes in the photochemistry of *ortho*-nitrobenzyl acetate. *J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry*, 217:363-368, 2011

A. Migani, V. Leyva, F. Feixas, T. Schmierer, P. Gilch, I. Corral, L. González, and L. Blancafort. Ultrafast irreversible phototautomerization of *o*-nitrobenzaldehyde. *ChemComm*, 47:6383-6385, 2011

Veröffentlichungen zu anderen Themen, die im Rahmen dieser Arbeit entstanden sind

G. Ryseck, T. Schmierer, K. Haiser, W. Schreier, W. Zinth, and P. Gilch. The Excited State Decay of 1-Methyl-2(1H)-pyrimidinone is an Activated Process: Chem. Phys. Chem., accepted

Danksagung

Besonders danken möchte ich:

Prof. Dr. Peter Gilch für die hervorragende Betreuung dieser Arbeit als mein Doktorvater, die bei allen Problemen stets offenen Ohren und die freundschaftliche Zusammenarbeit. Außerdem danke ich ihm für die Korrektur dieser Arbeit und der mit ihm zusammen bereits erstellten sowie noch in Arbeit befindlichen Veröffentlichungen

Dem Lehrstuhlinhaber unserer „alten Heimat“ am Institut für BioMolekulare Optik, **Prof. Dr. Wolfgang Zinth**, für die Aufnahme an seinem Lehrstuhl sowie die zahlreichen konstruktiven Gespräche und Diskussionsrunden.

Prof. Dr. Joachim Rädler für die Übernahme der Zweitkorrektur dieser Arbeit.

Den Kooperationspartnern, die maßgeblich zur Qualität dieser Arbeit und der gemeinsamen Veröffentlichungen beigetragen haben und ohne die zahlreiche Experimente und Ergebnisse nicht zustande gekommen wären. Zum Einen sind hier **Prof. Dr. Johannes Neugebauer** zusammen mit **Karin Kiewisch** zu nennen, deren quantenchemische Rechnungen auf höchstem Niveau zum Beispiel die Analyse von transienten Schwingungsspektren und die damit einhergehende Identifizierung von photochemischen Intermediaten erst möglich gemacht haben. Zum Anderen möchte ich an dieser Stelle auch **PD Dr. Klaus Schaper** mit **Filiz Bley** für die Synthese des *o*-Nitrobenzylacetats, die vielen konstruktiven Diskussionen zur Photochemie, insbesondere auf den gemeinsamen Konferenzen, und zu guter Letzt natürlich für die unzähligen Anekdoten zu „Fortuna Düsseldorf“ danken. *Last but not least* möchte ich mich an dieser Stelle auch bei den Kooperationspartnern **Verónica Leyva**, **Inés Corral**, **Leticia González**, **Annapaola Migani**, **Ferran Feixas** und **LLuis Blancafort** bedanken, deren ebenfalls quantenchemische Rechnungen eine Zuordnung der elektronischen Übergänge der Nitrobenzaldehyde möglich machte und damit, insbesondere was die initialen photochemischen Schritte der untersuchten Photoreaktionen angeht, wichtige Anhaltspunkte lieferten.

Den *Infrarotis* **Wolfgang Schreier**, **Karin Haiser** und **Nadja Regner** für die qualitativ hochwertigen zeitaufgelösten Messungen der Infrarotspektroskopie, die unter anderem zur Identifizierung eines neuen Intermediats in der Photochemie der *o*-Nitrobenzole führten.

Den vielen lieben Laborkollegen, mit denen ich während der letzten Jahre zusammenarbeiten durfte, **Benjamin Marx** aus der Mikroskopie, **Franziska Graupner**, die „Hüterin der Fluoreszenz“ in München, unseren beiden ehemaligen Diplomandinnen

Elina Borysova und **Christine Marc**, sowie den zahlreichen fleißigen Werkstudenten und Bacheloranten, von denen ich auch einige unter meine Fittiche nehmen durfte: **Andreas Münzer**, **Martin Wilke** und **Sascha Fröbel**, sowie dem vorzeitig in die „Welt des Geldverdienens“ abgewandertem **Stefan Berner**, danke dass du für mich den FSRS-Aufbau frei gemacht hast ..., und meinem Nachfolger **Torben Villnow**.

Danke Euch allen für die immer angenehme Laboratmosphäre und die tolle Zusammenarbeit.

Meinen beiden Einweisern in die Geheimnisse der verschiedenen Femtosekundenspektroskopie-Techniken, **Björn Heinz**, der mir zunächst in meiner Diplomarbeit die Femtosekundenfluoreszenzspektroskopie beibrachte - wenn mir dieses Jahr nicht so viel Spaß gemacht hätte, wäre ich vielleicht nicht bei der hoch zeitaufgelösten Spektroskopie geblieben - und **Stefan „Lötmaster“ Laimgruber**, der mir *seinen* FSRS-Aufbau überlassen und mich in die Welt der Schwingungsspektroskopie eingeführt hat. Darüber hinaus war er auch nach seinem Weggang vom BMO stets für alle möglichen Fragen ein kompetenter und hilfsbereiter Ansprechpartner.

Meinen beiden engsten Mitstreitern im Laboralltag der letzten Jahre, **Evelyn Plötz** und **Gerald Ryseck**, bei euch weiß ich gar nicht wo ich anfangen soll ... ihr wart nicht nur was die Wissenschaft angeht wertvolle Kollegen und habt mir oft weitergeholfen, wart immer verlässliche Helfer wenn etwas noch dringend erledigt werden musste und ich nicht wusste wo mir der Kopf steht, was mir noch wichtiger ist, und dafür möchte ich mich vor allem bedanken, ist Eure Freundschaft. So durfte ich mit euch nicht nur das ein oder andere Bierchen nördlich und südlich des Weißwurstäquators verköstigen, ihr habt mir auch Asyl in einer fremden Stadt geboten und hattet immer ein offenes Ohr. Vielen Dank Euch beiden.

Der ehemaligen Büronachbarin **Constanze Sobotta**, die stets für einen Mittagspausch offen war und sämtliche Mitarbeiter mit Schokolade und guter Laune versorgte.

Sämtlichen wissenschaftlichen Mitarbeitern des BMO, es war immer angenehm mit euch zusammenzuarbeiten und viele Diskussionen mit euch sowie die Leihgaben von allerlei Zubehör haben zur Lösung von zahlreichen Problemen beigetragen.

Den Mitarbeitern der Werkstatt **Rudolf Schwarz**, **Alfons Stork** und **Christian Hausmann** für die kompetente Hilfe bei Fragen der Technik und Konstruktion sowie die meist schnelle und präzise Produktion von Werkstücken aller Art.

Den Sekretariatsdamen in München, **Alexandra Michaelis** und **Marianne Widmann-Diermeier**, und Düsseldorf, **Veronika Mendorf**, für die stets tatkräftige Hilfe bei der Überwindung aller bürokratischen und verwaltungstechnischen Hürden, die sich während meiner Zeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter auftaten.

All meinen **Freunden**, die ich hier nicht einzeln aufzählen kann, die mich aber über all die Jahre hinweg unterstützt haben und für die manchmal nötige Ablenkung von

der Wissenschaft sorgten.

Meiner Familie, insbesondere meinen Eltern **Iris** und **Dr. Roland Schmierer** sowie meinem Bruder **Roman**, auf deren Rückhalt und Rückendeckung ich mich immer verlassen konnte und deren Unterstützung keine Grenzen kennt.