

---

# **Alte Photoreaktionen in neuem Licht - Ultraschnelle Spektroskopie an Fulgimiden und photolabilen Schutzgruppen**

**Björn Heinz**

---



München 2008



---

# **Alte Photoreaktionen in neuem Licht - Ultraschnelle Spektroskopie an Fulgimiden und photolabilen Schutzgruppen**

**Björn Heinz**

---

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

vorgelegt von  
Björn Heinz  
aus Potsdam

München, den 14. März 2008

Erstgutachter: Priv.-Doz. Dr. Peter Gilch

Zweitgutachter: Prof. Dr. Regina de Vivie-Riedle

Tag der mündlichen Prüfung: 06.05.2008

*Meinem Vater gewidmet*



## Zusammenfassung

In der vorliegenden Dissertation werden photochemische Reaktionen mit Hilfe ultraschneller Spektroskopie untersucht. All diese Reaktionen beginnen in optisch hellen Zuständen. Die Methode der Wahl, um die spektralen und zeitlichen Signaturen der beteiligten strahlenden Zustände zu identifizieren, ist deswegen hochzeit aufgelöste Fluoreszenzspektroskopie. Ein auf dem optischen Kerr-Effekt beruhendes Fluoreszenzspektrometer stellt dazu die geeignete experimentelle Realisierung dar. Transiente Absorptionsspektroskopie im UV-Vis Bereich komplementiert diese Messungen durch zusätzliche Informationen über Grund- und Dunkelzustände.

Der erste Teil der Arbeit widmet sich dem in der Chemie weit verbreiteten Konzept der pericyclischen Reaktionen. Die darin implizierten spektroskopischen Konsequenzen werden mit Emissions- und Absorptionsspektroskopie überprüft. Als Testmolekül dient ein Indolyfulgimid, in dem durch Licht ein pericyclischer Ringschluss bzw. eine Ringöffnung induziert wird. Bei beiden Reaktionen zerfällt die Fluoreszenz biexponentiell (Ringschluss: 0,06 ps, 0,4 ps, Ringöffnung: 0,09 ps, 2,4 ps), wobei der jeweils langsamere Prozess mit der Produktbildung einhergeht. Die großen Unterschiede der langsamen Zeitkonstanten deuten ebenso wie die spektralen Eigenschaften der entsprechenden Fluoreszenz darauf hin, dass Hin- und Rückreaktion auf den angeregten Potentialflächen kein gemeinsames Minimum passieren. Das für pericyclische Reaktionen häufig verwendete Schema mit lediglich einer Reaktionskoordinate ist mit diesen Ergebnissen nur schwer zu vereinbaren. In Anlehnung an theoretische Untersuchungen wird ein zweidimensionaler Reaktionsraum vorgeschlagen, in dem die beiden angeregten Isomere unterschiedliche Wege beschreiten.

Der zweite Teil der Untersuchungen beschäftigt sich mit der Dynamik photolabiler Schutzgruppen, die durch den Triplett-Energiedonor Thioxanthon intramolekular sensibilisiert werden. Ihr reaktiver Kern ist ein *ortho*-substituierter Nitroaromat. Untersuchungen an dem verwandten Donormolekül Xanthon zeigen, dass sich nach Anregung auf der Zeitskala von 1 ps ein Gleichgewicht zwischen einem Triplett- und dem strahlenden Singulett-Zustand ausbildet, das für eine verzögerte Fluoreszenz der Dauer von etwa 0,1-1 ns verantwortlich ist. Dieses wird durch interne Konversion zwischen Triplett-Zuständen „abgeschaltet“. Die Erkenntnisse lassen sich auf Thioxanthon und die sensibilisierten Schutzgruppen übertragen. Der dortige Energietransfer hat einen schnellen Beitrag vom initial populierte Triplett-Zustand ( $\approx 100$  ps) sowie eine langsame Komponente ( $>10$  ns) vom relaxierten Triplett aus. Als Modellsysteme des reaktiven Kerns der Schutzgruppe wird das photoreaktive *ortho*-Nitrobenzaldehyd (*o*-NBA) mit dessen nicht-reaktiven Isomeren *m*- und *p*-NBA verglichen. Diese ersten Fluoreszenzuntersuchungen an monocyclischen nitrierten Aromaten zeigen bei allen drei Molekülen biexponentielle Zerfälle der Emission mit Zeitkonstanten von jeweils  $<100$  fs sowie  $\approx 1$  ps. Bei *o*-NBA geht der langsamere Prozess mit der Bildung eines Keten-Intermediates einher, während die anderen beiden Isomere in Triplett-Zustände übergehen. Der allen Molekülen gemeine  $<100$  fs Prozess wird mit einer vorgeschalteten  $^1\pi\pi^* \rightarrow ^1n\pi^*$  Relaxation assoziiert.



## Abstract

The scope of the work presented is the investigation of photochemical reactions by means of ultrafast spectroscopy. Naturally these reactions start off in an optically bright excited state. Femtosecond time-resolved fluorescence spectroscopy is thus the method of choice to track the spectral and temporal dynamics of these emissive states. Here, an ultrafast fluorescence spectrometer based on the optical Kerr-effect serves as the appropriate tool to pursue this task. Additional information on dark states and ground states is provided by Uv-Vis transient absorption experiments.

The first part of the thesis deals with a fundamental concept of mechanistic chemistry – the pericyclic reactions. The spectroscopic consequences implied within this theoretical framework are investigated by means of emission and absorption spectroscopy. The molecular probe is an indolyl-substituted fulgimide which undergoes a light-induced cyclization or cycloreversion, respectively. Both reactions feature a bi-phasic emission decay (cyclization: 0.06 ps, 0.4 ps, cycloreversion: 0.09 ps, 2.4 ps) whereas the slower component goes along with the product formation. The large difference in the slower time constants as well as the spectral properties of the corresponding emission point to the existence of different excited state pathways for both reactions. These results challenge the basic one-dimensional reaction scheme commonly used to describe pericyclic reactions. Referring to theoretical investigations, a two-dimensional reactive space is proposed to hold responsible for the different behaviour of the two isomers.

The second part of the studies focuses on the dynamics of a certain type of photolabile protecting groups. These molecules are intramolecularly sensitised by a triplet energy donor, namely thioxanthone, and feature an *ortho*-substituted nitroaromatic as the reactive core. Investigations on the closely related energy donor xanthone reveal that photo-excitation is followed by a rapid ( $\sim 1$  ps) equilibration between the emissive singlet and a triplet state. This equilibrium holds responsible for a delayed fluorescence with a lifetime of  $\sim 0.1 - 1$  ns and is "switched off" by an internal conversion within the triplet manifold. These results can be directly transferred to thioxanthone and the sensitised protecting groups. The energy transfer in the latter molecules features a fast component from the initially populated triplet state ( $\sim 100$  ps) and a further slower contribution from the relaxed triplet state. Finally, the photo-reactive *ortho*-nitrobenzaldehyde (*o*-NBA) is compared with its non-reactive isomers *m*- and *p*-NBA as model systems to obtain information on the reactive core of the protecting groups. These first fluorescence experiments on monocyclic nitrated aromatics feature bi-phasic emission decays in all three cases – each with time constants of  $<100$  fs and  $\sim 1$  ps. For *o*-NBA the slower process matches the formation time of a ketene intermediate, whereas for the other isomers intersystem crossing to a triplet state is observed. The sub 100 fs process common in all three molecules is associated with a prepending  ${}^1\pi\pi^* \rightarrow {}^1n\pi^*$  relaxation.

---

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
1.1	Hoch-zeitaufgelöste Methoden . . . . .	3
1.2	Die Moleküle im Fokus . . . . .	4
1.3	Zur Struktur dieser Arbeit . . . . .	7
1.4	Publikationen . . . . .	8
<b>2</b>	<b>Materialien und Methoden</b>	<b>11</b>
2.1	Fluoreszenzspektroskopie . . . . .	12
2.1.1	Statische Messungen . . . . .	12
2.1.2	Zeit-korreliertes Einzelphotonenzählen . . . . .	17
2.1.3	Der Kerr-Schalter . . . . .	19
2.2	Transiente Absorptionsspektroskopie . . . . .	27
2.3	Analyse der Daten . . . . .	29
2.3.1	Korrekturen der Fluoreszenzdaten . . . . .	29
2.3.2	Ratenmodell und Modellierung der Daten . . . . .	30
2.4	Proben und Lösungsmittel . . . . .	34
<b>3</b>	<b>Untersuchung einer pericyclischen Ringschluss- und Ringöffnungsreaktion</b>	<b>37</b>
3.1	Der Woodward-Hoffmann-Formalismus . . . . .	37
3.1.1	Der Mechanismus pericyclischer Reaktionen . . . . .	39
3.1.2	Spektroskopie pericyclischer Reaktionen . . . . .	42
3.2	Fulgimide – Neue Schalter mit altbekanntem Chromophor . . . . .	47
3.2.1	Allgemeines zu Fulgimiden . . . . .	47
3.2.2	Bisherige zeitaufgelöste Spektroskopie an Fulgiden und Fulgimiden . . . . .	48
3.3	Fulgimide – Ergebnisse und Diskussion . . . . .	50
3.3.1	Der Ringschluss $E \rightarrow C$ . . . . .	52
3.3.2	Die Ringöffnung $C \rightarrow E$ . . . . .	56
3.3.3	Kurzes Resümee der experimentellen Daten . . . . .	61
3.3.4	Diskussion . . . . .	62
3.4	Zusammenfassung und Ausblick . . . . .	66
<b>4</b>	<b>Zur ultraschnellen Dynamik photolabiler Schutzgruppen</b>	<b>67</b>
4.1	Schutzgruppen in der Chemie . . . . .	67
4.1.1	Schutzgruppen vom <i>ortho</i> -Nitrobenzyl-Typ . . . . .	70

4.1.2	Theorie strahlungsloser Übergänge . . . . .	71
4.1.3	Bisherige Spektroskopie der relevanten Verbindungen . . . . .	78
4.1.4	Aromatische Nitroverbindungen . . . . .	80
4.2	Xanthon – Ergebnisse und Diskussion . . . . .	82
4.2.1	Statische Fluoreszenzmessungen . . . . .	82
4.2.2	Transiente Absorptionsspektroskopie . . . . .	84
4.2.3	Zeit-korreliertes Einzelphotonenzählen . . . . .	86
4.2.4	Diskussion . . . . .	87
4.3	Die Schutzgruppe T7S2OH und 2-Ethylthioxanthon – Ergebnisse und Diskussion . . . . .	96
4.3.1	Transiente Absorptionsspektroskopie . . . . .	97
4.3.2	Diskussion . . . . .	99
4.4	Nitrobenzaldehyde – Ergebnisse und Diskussion . . . . .	101
4.4.1	Statische Fluoreszenzmessungen . . . . .	101
4.4.2	Transiente Fluoreszenzspektroskopie . . . . .	103
4.4.3	Transiente Absorptionsspektroskopie . . . . .	105
4.4.4	Diskussion . . . . .	109
4.5	Zusammenfassung und Ausblick . . . . .	113
	<b>Abbildungsverzeichnis</b>	<b>115</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>117</b>
	<b>Anhang</b>	<b>131</b>
4.6	Justage des Kerr-Schalters bei Anregung im UV-Bereich . . . . .	131
4.7	Messungen an N,N-Dimethyl-para-nitroanilin . . . . .	132
4.8	Messungen an <i>m</i> - und <i>p</i> -NBA . . . . .	133
	<b>Lebenslauf</b>	<b>137</b>

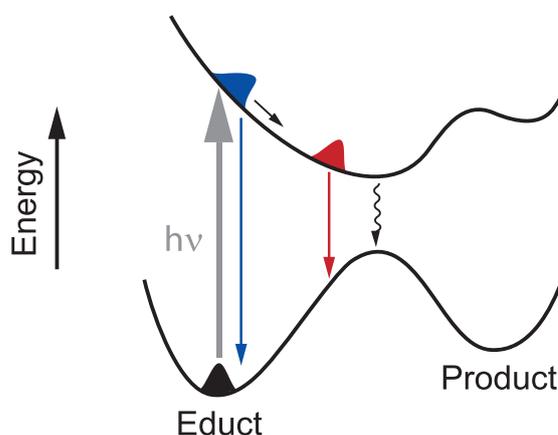
# 1 Einleitung

Die einfache Gleichung einer chemischen Reaktion  $A + B + \dots \rightarrow C + D + \dots$  gibt Aufschluss über die Art und Zusammensetzung von Edukten und Produkten. Sie verrät aber nicht *wie* sich die Reaktanden ineinander umwandeln. Sind zwischenzeitlich weitere Moleküle oder das Lösungsmittel beteiligt? Wird ein direkter Weg beschritten oder gibt es einen Umweg über Zwischenprodukte? Die vielfältigen Prozesse, die bei einer Stoffumwandlung ablaufen, bleiben zunächst hinter dem Reaktionspfeil verborgen. Dabei ist die Kenntnis darüber, wie eine chemische Reaktion auf molekularer Ebene abläuft, keineswegs nur von sophistischem Interesse: Ein bekannter Reaktionsmechanismus eröffnet die Möglichkeit, eine gewünschte Reaktion zu optimieren [1]. Dies kann beispielsweise geschehen, indem äußere Parameter wie Druck, Temperatur oder Lösungsmittel variiert werden [1–3]. Des Weiteren können mögliche reaktive Intermediate gezielt abgefangen und damit der Verlauf einer Reaktion beeinflusst werden [1, 3]. Folglich wurden seit jeher große Anstrengungen unternommen, um Einblick in das Geschehen chemischer Reaktionen auf molekularer Ebene zu erhalten.

Die Eigenschaften von Edukten und Produkten einer chemischen Reaktion unterscheiden sich notwendigerweise voneinander. Die Aufklärung eines Reaktionsmechanismus ist durch ein Verfolgen der Veränderungen dieser Eigenschaften möglich. In der zeitaufgelösten Spektroskopie verfolgt man hier im Speziellen die Veränderungen von ultravioletten, sichtbaren und infraroten spektralen Signaturen der beteiligten Stoffe. In einem solchen Experiment bedarf es aber noch eines „Startschusses“, der die zu untersuchende Reaktion überhaupt erst auslöst. Dies kann zum einen geschehen, indem man die Reaktanden durch einen Energiepuls aus ihrem Gleichgewicht bringt und sie damit aktiviert, oder indem man mit einem Energiepuls erst eine reaktive Spezies erzeugt. Im Jahr 1967 erhielten M. Eigen, R. G. W. Norrish und G. Porter für die Anwendung dieser Konzepte auf die Spektroskopie transienter Spezies den Nobelpreis für Chemie. Der zum Auslösen der Reaktion benötigte Nicht-Gleichgewichtszustand wurde zu dieser Zeit beispielsweise durch Druck- und Temperatursprünge oder ein elektrisches Feld erzeugt [4]. In der hauptsächlich von R. G. W. Norrish und G. Porter etablierten Blitzlichtphotolyse wurden die Reaktanden – meist Radikale – durch einen intensiven Lichtblitz generiert [5, 6]. Die bei diesen Ansätzen verwendeten Techniken erlaubten es, Vorgänge auf der Zeitskala von Mikrosekunden ( $1 \mu\text{s} = 10^{-6} \text{ s}$ ) aufzulösen.

In den folgenden zwei Jahrzehnten wurde die experimentell realisierbare Zeitauflösung durch das Aufkommen des Lasers in derart rasanter Geschwindigkeit verbessert, dass zu Beginn der neunziger Jahre des letzten Jahrhunderts Lichtimpulse von nur wenigen zehn Femtosekunden Dauer ( $1 \text{ fs} = 10^{-15} \text{ s}$ ) zur Verfügung standen [7–9].

Dies ist die Zeitskala, auf der molekulare Schwingungen ablaufen – also die Bewegungen von Atomen in Molekülen. Da eine chemische Reaktion nichts anderes ist, als die Bewegung von Atomen zwischen stabilen Arrangements, war damit die für die Chemie ultimative Zeitauflösung erreicht [10]. Für seine Beiträge zur Beobachtung chemischer Reaktionen in Echtzeit mit Hilfe dieser ultraschnellen Laserspektroskopie wurde A. H. Zewail 1999 mit dem Nobelpreis für Chemie ausgezeichnet. Da diese Methodik auf der optischen Anregung einer Probe beruht, beginnen die betreffenden Moleküle ihren Weg vom Edukt zum Produkt mit der Absorption eines Photons und gelangen somit auf eine elektronisch angeregte Potentialfläche (Abb. 1.1). Ein Molekül in einem solchen Zustand kann als *elektronisches Isomer* des entsprechenden Moleküls im Grundzustand angesehen werden [11]. Zwei besondere Eigenschaften dieses isomeren Zustands sind für die vorliegende Arbeit von großer Bedeutung: (i) Ein Molekül im elektronisch angeregten Zustand bewegt sich in einer Potentiallandschaft, die sich von der des Grundzustandes mitunter völlig unterscheidet (Abb. 1.1). Da eine elektronische Anregung oft mit der Schwächung chemischer Bindungen einhergeht, sind die Barrieren entlang eines bestimmten Reaktionsweges oft kleiner als im Grundzustand oder gar nicht mehr vorhanden. Einem Molekül stehen also im angeregten Zustand neue Reaktionswege zur Verfügung, die teilweise zu sehr schnellen chemischen Umwandlungen führen können. (ii) Moleküle im angeregten Zustand können fluoreszieren, das heißt durch Emission von Licht wieder in ihren Grundzustand zurückkehren. Der spektrale und zeitliche Verlauf dieser Lichtemission verrät etwas über die Form des angeregten Zustandes sowie die Art und Weise von dessen

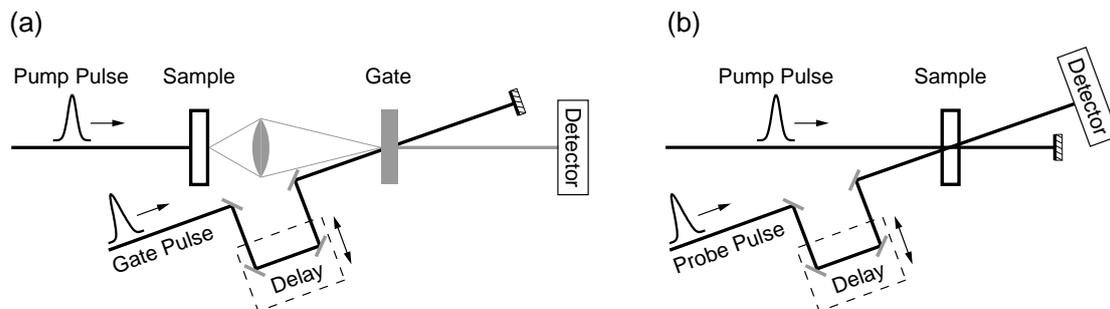


**Abbildung 1.1:** Ein Molekül in einem elektronischen Zustand kann als Wellenpaket veranschaulicht werden, welches sich annähernd klassisch in einer Potentiallandschaft bewegt. Nach Absorption von Licht gelangt es in einen elektronisch angeregten Zustand. Dort kann es relaxieren und Produktgeometrien erreichen, die vom Grundzustand aus nicht zugänglich sind. Die Fluoreszenzeigenschaften (farbige Pfeile) sollten sich während dieser Prozesse verändern.

Entvölkerung. Der in dieser Arbeit intensiv verwendete Kerr-Aufbau ist ein bestens geeignetes Werkzeug, um bei photoreaktiven Molekülen eben diese Prozesse mit einer Zeitauflösung von etwa 100 fs zu verfolgen.

## 1.1 Hoch-zeitaufgelöste Methoden

Die Prozesse, die während ultraschneller chemischer Reaktionen ablaufen, finden mitunter innerhalb nur weniger zehn Femtosekunden statt. Derart schnelle Vorgänge sind selbst mit modernster Elektronik mit mehr messbar. Darum basieren Experimente zur Untersuchung solcher Prozesse auf rein optischen Verfahren. Diese Verfahren sind – wenn auch technologisch aufwändig – heute etabliert und die nötige Ausrüstung ist zum größten Teil kommerziell verfügbar. Die Messmethoden sollen darum hier nur kurz erläutert werden. Darüber hinaus sei auf ausführlichere Einleitungen methodischer [10, 12] und technischer Natur [8, 9] verwiesen.



**Abbildung 1.2:** (a) Prinzip eines optischen Schalters zur Messung ultraschneller Fluoreszenz. Durch den Anregeimpuls in der Probe ausgelöste Fluoreszenz wird auf ein optisches Tor abgebildet, welches nur bei Anwesenheit eines Schaltimpulses geöffnet ist. (b) Bei der transienten Absorption wird die induzierte Dynamik durch einen Probeimpuls direkt in der Probe abgefragt. Bei beiden Experimenten werden die Impulse relativ zueinander verzögert und so die Veränderungen zu einem definierten Zeitpunkt nach der Anregung abgefragt.

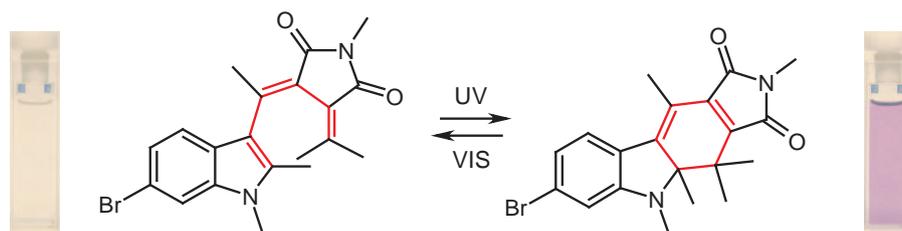
Der für die Fluoreszenzuntersuchungen verwendete Kerr-Aufbau basiert auf dem Prinzip eines optischen Schalters (Abb. 1.2 a): Ein intensiver ultrakurzer Laserimpuls regt die Probe an, die daraufhin fluoresziert. Das emittierte Licht wird eingesammelt und auf ein optisches Tor abgebildet, welches nur bei Anwesenheit eines zweiten Lichtimpulses – dem Schaltimpuls – geöffnet ist. Das dieses Tor passierende Fluoreszenzlicht wird danach detektiert. Bei variabler Verzögerung des Schaltimpulses gegenüber dem Anregeimpuls kann so die Dynamik der Emission in der Probe erfasst werden. Dieses Verfahren wurde bereits kurz nachdem Pikosekunden-Laserimpulse zur Verfügung standen für zeitaufgelöste Fluoreszenzmessungen verwendet [13]. Die ersten Anwendungen dieser Methode mit einer Zeitauflösung im Femtosekunden-Bereich gelangen jedoch erst in jüngerer Vergangenheit [14–17].

Der Kerr-Aufbau erfasst ausschließlich von der Probe emittiertes Licht. Dies stellt gleichzeitig eine Stärke wie auch eine Schwäche dieses Experiments dar. Einerseits wird das Signal der Fluoreszenz nicht von anderen Signalen überlagert und kann so exklusiv angeregten Singulett-Zuständen zugeordnet werden. Andererseits werden jedoch Signale von Dunkelzuständen nicht detektiert. Dies sind beispielsweise Triplett-Zustände sowie die Signale von Edukt und Produkten in ihren elektronischen Grundzuständen. Für die durchgeführten Arbeiten an photoreaktiven Substanzen werden deswegen die Untersuchungen am Kerr-Aufbau durch die Messung transienter Absorption komplementiert. Das Schema eines solchen Experiments ist in Abbildung 1.2 b dargestellt. Wie beim Kerr-Aufbau wird der zu untersuchende Prozess – die Photoreaktion – durch einen Anregeimpuls ausgelöst. Ein zweiter, schwächerer Lichtimpuls passiert zu definierten einstellbaren Zeiten nach der Anregung die Probe und fragt dort direkt die induzierten Veränderungen ab. Durch Vergleich der Signale bei An- und Abwesenheit des Anregeimpulses werden so alle spektral zugänglichen Veränderungen erfasst, die durch die Anregung ausgelöst wurden.

## 1.2 Die Moleküle im Fokus

Die vorliegende Arbeit rückt im Wesentlichen zwei Substanzen, deren Photoreaktivität seit über 100 Jahren bekannt ist, in das Licht der modernen Laserspektroskopie. Dabei handelt es sich bei einem der Stoffe um ein Derivat der von H. Stobbe 1904 erstmals erwähnten Fulgide [18, 19]. Dessen Struktur ist in Abbildung 1.3 dargestellt, die des Weiteren die wohl bemerkenswerteste Eigenschaft dieser Substanzklasse zeigt – die Photochromie. Als photochrom wird ein Stoff bezeichnet, bei dem sich zwei Isomere mit unterschiedlichen Eigenschaften durch Licht reversibel ineinander überführen lassen [20]. Die verschiedenen Farben der in Abbildung 1.3 gezeigten Lösungen der beiden relevanten Isomere demonstrieren deren Photochromie eindrucksvoll. Aufgrund dieser und weiterer Besonderheiten werden Fulgide derzeit intensiv als Kandidaten für optische Datenspeicher sowie als sogenannte molekulare Schalter diskutiert [21–23].

Die Motivation für die hier vorgestellten Untersuchungen liegt aber weniger in den potentiellen technologischen Anwendungen, sondern rührt eher von einem mechanistischen Interesse an den zu Grunde liegenden Reaktionen her. Der eigentlich reaktive Kern des untersuchten Moleküls – in Abbildung 1.3 rot hervorgehoben – ist in der Photochemie seit langem bekannt. Es handelt sich um das Hexatrien-Cyclohexadien Motiv. Dessen Photoreaktion wird durch das in der Chemie häufig verwendete Konzept der pericyclischen Reaktionen beschrieben, welches eng mit den Namen Woodward und Hoffmann verknüpft ist [24, 25]. Die in dem Modell für pericyclische Reaktionen getroffenen Vorhersagen zum Ausgang einer entsprechenden Photoreaktion beruhen auf wenigen einfachen Annahmen. Die darin implizierten spektroskopischen Konsequenzen sind bisher allerdings wenig untersucht. Ultraschnelle Fluoreszenzspektroskopie eignet sich hier hervorragend, um diese Annahmen auf ihre



**Abbildung 1.3:** Das untersuchte *N*-Methylindolylfulgimid ist ein Derivat der von H. Stobbe 1905 erstmals beschriebenen Fulgide. Der reaktive Kern der Moleküle ist rot hervorgehoben. Die Fotos zeigen Lösungen der beiden Isomere in Acetonitril und zeigen die Photochromie des Moleküls.

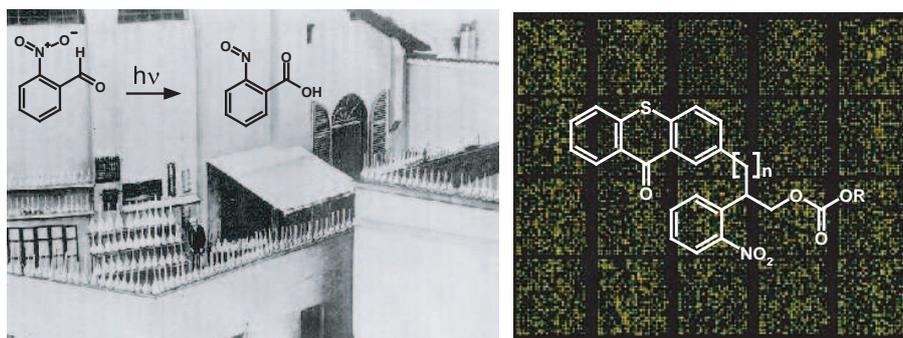
tatsächliche Gültigkeit zu überprüfen. In der hier vorgestellten Arbeit werden erstmalig die Reaktionswege einer pericyclischen Hin- und Rückreaktion mittels Emissions- und Absorptionsspektroskopie mit Femtosekunden-Zeitauflösung verfolgt. Die Folgen, die sich daraus für das Woodward-Hoffmann-Modell ergeben, werden mit Hilfe der Ergebnisse theoretischer Berechnungen diskutiert.

Den Anstoß zu dem zweiten hier vorgestellten Block an Experimenten liefert die Photoreaktion *ortho*-Nitrobenzaldehyd zu *ortho*-Nitrosobenzoesäure (Abb. 1.4). Die Entdeckung dieser Reaktion durch G. Ciamician und P. Silber im Jahr 1901 [26] wird heute als der Beginn der Photochemie als eigener Teilbereich der Chemie angesehen [27]. Die damit einhergehende Euphorie inspirierte G. Ciamician in einer durch Kohle als Energieträger dominierten Zeit zu einem prophetischen Artikel über die Zukunft der Photochemie, der 1912 im Fachmagazin *Science* erschien [28]. Ein Zitat daraus darf an dieser Stelle nicht fehlen:

*... On the arid lands there will spring up industrial colonies without smoke and without smokestacks; forests of glass tubes will extend over the plains and glass buildings will rise everywhere; inside of these will take place photochemical processes that hitherto have been the guarded secret of the plants, but that will have been mastered by human industry which will know how to make them bear even more abundant fruit than nature, for nature is not in a hurry and mankind is. And if in a distant future the supply of coal becomes completely exhausted, civilization will not be checked by that, for life and civilization will continue as long as the sun shines! ...*

Auch wenn es heute nicht ganz soweit gekommen ist, wie von G. Ciamician damals vermutet, so hat sich doch die Photochemie zu einem Fachgebiet entwickelt, welches moderne Technologie durch zahlreiche hochspezialisierte Anwendungen deutlich prägt. Als prominentes Beispiel sei hier die Photolithographie genannt, die in der Halbleiterbearbeitung eine Schlüsseltechnologie darstellt. Dem hier untersuchten *ortho*-Nitrobenzaldehyd kommt nicht nur aus historischen Gründen eine besondere

Rolle zu. Es ist ein Stellvertreter *ortho*-substituierter aromatischer Nitroverbindungen, die als photolabile Schutzgruppen zum Beispiel bei der Synthese von DNA-Chips [29, 30] oder in sogenannten „Caged Compounds“ weit reichende Anwendung finden [31–33]. DNA-Chips sind systematische Anordnungen vieler verschiedener DNA-Sequenzen in jeweils nur wenige Mikrometer großen Bereichen, die heutzutage bei der Gendiagnostik unerlässlich geworden sind [29]. Als „Caged Compounds“ werden biologisch aktive Verbindungen bezeichnet, die ihre Aktivität durch Maskierung mit einer photolabilen Schutzgruppe vorübergehend verlieren, diese aber durch Lichteinwirkung räumlich und zeitlich definiert wiedergewinnen können [33].



**Abbildung 1.4:** Die Photochemie aromatischer Nitroverbindungen gestern und heute. Links: Die Photoreaktion von *ortho*-Nitrobenzaldehyd zu *ortho*-Nitrosobenzoessäure vor dem Hintergrund einiger photochemischer Ansätze samt Experimentator G. Ciamician auf seinem Balkon an der Universität Bologna (entnommen aus [34]). Rechts: Eine durch Thioxanthon sensibilisierte Schutzgruppe [35] des hier untersuchten Typs vor dem Hintergrund des Fluoreszenzbildes eines DNA-Chips (Bildquelle: <http://en.wikipedia.org/>). Die leuchtenden Punkte entsprechen den nur wenige Mikrometer großen Bereichen, auf denen eine definierte DNA-Sequenz aufgebracht ist.

Diese teils kommerzielle und im hohen Maße miniaturisierte Nutzung photolabiler Schutzgruppen verlangt, dass deren Leistungsfähigkeit permanent optimiert wird. Eine solche Optimierung ist unmittelbar an die Kenntnis der molekularen Vorgänge bei den relevanten Reaktionen geknüpft. Wie lassen sich die Reaktionsausbeuten verbessern und Nebenreaktionen unterdrücken? Diese Frage führt direkt zu der Frage nach welchem Mechanismus die Reaktion verläuft. Die in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen widmen sich diesen Fragen. Die vorgestellten Antworten sind das Produkt einer engen Kooperation mit der Gruppe um Prof. Steiner an der Universität Konstanz, die an der Synthese und mechanistischen Untersuchung neuer photolabiler Schutzgruppen arbeitet [35, 36]. Das besondere an den dort hergestellten Schutzgruppen ist, dass sie über ein Antennenmolekül verfügen, welches an eine konventionelle Schutzgruppe vom Nitrobenzyl-Typ gebunden ist und das die Lichtempfindlichkeit dieser Schutzgruppe um ein Vielfaches erhöht (Abb. 1.4) [35]. Wie funktioniert diese Steigerung der Effizienz? Es zeigt sich, dass eine Klärung dieser

Frage nur mit einem fundierten Verständnis der Photophysik der Antennenmoleküle Xanthon und Thioxanthon gelingt.

Auch bei der Photoreaktion von *ortho*-Nitrobenzaldehyd gibt es nach über 100 Jahren noch ungeklärte Fragen: Beispielsweise ist über die Eigenschaften von dessen Fluoreszenz bis dato nichts bekannt. Ebenso wenig konnte die Photoreaktion bisher einem bestimmten angeregten Zustand zugeordnet werden. Dasselbe gilt für die Mutterverbindung Nitrobenzol und ihre Derivate. Ein solcher Mangel an photophysikalischem Wissen über aromatische Nitroverbindungen ist angesichts der Tatsache, dass Nitrobenzol mit einer Weltjahresproduktion von über zwei Millionen Tonnen eine der wichtigsten industriellen Chemikalien überhaupt darstellt [37], durchaus erstaunlich. Die hier an Nitrobenzaldehyd gewonnenen Erkenntnisse erweisen sich als nützlich, um bei dieser wichtigen Substanzklasse eine Verbindung zwischen Fluoreszenzeigenschaften und photochemischen sowie -physikalischen Prozessen herzustellen.

### 1.3 Zur Struktur dieser Arbeit

Das anschließende **Kapitel 2** stellt ein klassisches „Materialien und Methoden“-Kapitel dar. Die verwendeten experimentellen Methoden werden detailliert erläutert. Dabei wird ein Schwerpunkt auf die Theorie und Funktionsweise des Kerr-Aufbaus gelegt, da dieser im Vergleich zu der deutlich häufiger verwendeten transienten Absorption ein eher „exotisches“ Experiment darstellt. Das Kapitel enthält auch eine Ausführung über Ratenmodelle und die daraus resultierende Art und Weise, in der die gewonnenen Daten analysiert werden. Der den experimentellen Details weniger geneigte Leser mag die Lektüre dieses Kapitels überspringen. Die Ergebnisse samt Diskussionen sind themengerecht in zwei Blöcke unterteilt: **Kapitel 3** behandelt die Untersuchungen der pericyclischen Ringschluss- und -öffnungsreaktion eines photochromen Fulgimids. Dies geschieht mit Hinblick auf die Gültigkeit des Woodward-Hoffmann-Formalismus, der am Anfang des Kapitels ausführlich vorgestellt wird. Die aus insgesamt vier verschiedenen Experimenten erhaltenen Erkenntnisse werden zeigen, dass im vorliegenden Fall ein typisches eindimensionales photochemisches Reaktionsmodell nur schwerlich aufrecht erhalten werden kann. Viel schlüssiger lassen sich die Ergebnisse in Anlehnung an theoretische Berechnungen in einem zweidimensionalen reaktiven Raum erklären. **Kapitel 4** beschreibt zuerst die Experimente an den Molekülen Xanthon und Thioxanthon, die in Studien zum intramolekularen Triplett-Energietransfer verwendet werden. Die Untersuchung der ungewöhnlichen Fluoreszenzeigenschaften von Xanthon führt zu einem Modell, das direkt auf Thioxanthon übertragen werden kann, und damit schließlich auch die Dynamik des Triplett-Energietransfers in den durch Thioxanthon sensibilisierten Schutzgruppen erklärt. Der zweite Teil des Kapitels widmet sich den Prozessen des reaktiven Kerns dieser Schutzgruppen: Derivaten von Nitrobenzol mit einem Substituenten in *ortho*-Position. Hier werden stellvertretend das photoreaktive *ortho*-Nitrobenzaldehyd sowie dessen nicht-reaktive Isomere *meta*- und *para*-Nitrobenzaldehyd mit Emissions-

und Absorptionsspektroskopie untersucht. Es zeigen sich überraschende Gemeinsamkeiten der Fluoreszenzeigenschaften dieser Moleküle, die durch völlig unterschiedliche Ausgänge der Photoanregung stark kontrastiert werden.

Die vorgestellten Arbeiten sind in erster Linie dem Wunsch eines Verständnisses der Vorgänge auf molekularer Ebene geschuldet. Der Bezug zu technologischen Anwendungen steht darum nicht im Vordergrund. Um den Leser aber dennoch auf interessante Entwicklungen im Zusammenhang mit den hier untersuchten Molekülen hinzuweisen, sind über die Kapitel vier blau unterlegte „Kästen“ verteilt, die knapp einige technologische Hintergründe erläutern und relevante Literatur zitieren.

## 1.4 Publikationen

### Im Rahmen dieser Dissertation erstellte Publikationen, die den einzelnen Kapiteln zu Grunde liegen

#### In Journalen:

B. Heinz, S. Malkmus, S. Laimgruber, S. Dietrich, C. Schulz, K. Rück-Braun, M. Braun, W. Zinth, and P. Gilch: „Comparing a Photoinduced Pericyclic Ring Opening and Closure: Differences in the Excited State Pathways“, *J. Am. Chem. Soc.*, 129:8577-8584, 2007.

B. Heinz, B. Schmidt, C. Root, H. Satzger, F. Milota, B. Fierz, T. Kiefhaber, W. Zinth and P. Gilch: „On the unusual fluorescence properties of xanthone in water“, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 8:3432-3439, 2006.

D. Wöll, S. Laimgruber, M. Galetskaya, J. Smirnova, W. Pfeiderer, B. Heinz, P. Gilch, U. E. Steiner: „On the Mechanism of Intramolecular Sensitization of Photocleavage of the 2-(2-Nitrophenyl)propoxycarbonyl (NPPOC) Protecting Group“, *J. Am. Chem. Soc.*, 129:12148-12158, 2007.

*im Druck:* V. Leyva, I. Corral, T. Schmierer, B. Heinz, F. Feixas, A. Migani, L. Blancafort, P. Gilch and L. González: „The electronic states of *o*-Nitrobenzaldehyde: a combined experimental and theoretical study“, *J. Phys. Chem. A*, 2008.

*im Druck:* S. Draxler, T. Brust, S. Malkmus, F. O. Koller, B. Heinz, S. Laimgruber, C. Schulz, S. Dietrich, K. Rück-Braun, W. Zinth, M. Braun: „Ultrafast reaction dynamics of the complete photo cycle of an indolylfulgimide studied by absorption, fluorescence and vibrational spectroscopy“, *J. Mol. Liq.*, doi:10.1016/j.molliq.2008.02.001, 2008.

---

*eingereicht bei: J. Photochem. Photobiol. A-Chem.* B. Heinz, T. Schmierer, S. Laimgruber and P. Gilch: „Excited State Processes of Nitrobenzaldehydes Probed by Ultrafast Fluorescence and Absorption Spectroscopy“

#### **In Proceedings:**

B. Heinz, B. Schmidt, C. Root, F. Milota, B. Fierz, T. Kiefhaber, W. Zinth, P. Gilch: „Slow Fluorescence and Fast Intersystem Crossing - The Xanthone Anomaly“, *Ultrafast Phenomena XV*, Springer Series in Chem. Physics, Eds. Andrew M. Weiner and R. J. Dwayne Miller, Springer-Verlag, Berlin, 2006.

#### **Publikationen, die nicht Grundlage dieser Dissertation sind**

T. Cordes, B. Heinz, N. Regner, C. Hoppmann, T. E. Schrader, W. Summerer, K. Rück-Braun and W. Zinth: „Photochemical Z → E Isomerization of a Hemithioindigo/Hemistilbene omega-Amino Acid“, *Chem. Phys. Chem.*, 8:1713-1721, 2007.

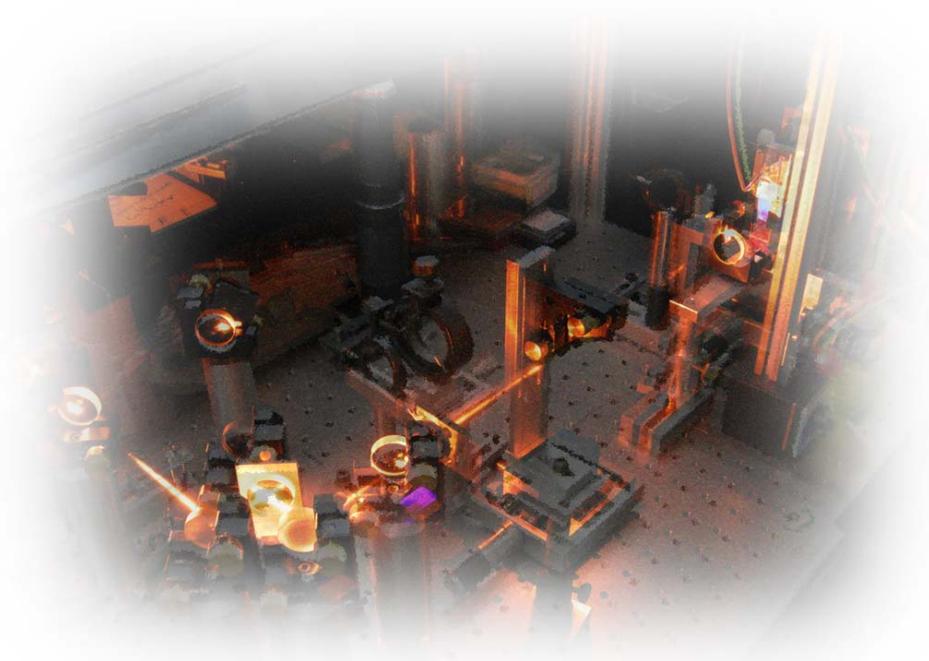
S. Malkmus, F. O. Koller, B. Heinz, W. J. Schreier, T. E. Schrader, W. Zinth, C. Schulz, S. Dietrich, K. Rück-Braun, M. Braun: „Ultrafast ring opening reaction of a photochromic indolyl-fulgimide“, *Chem. Phys. Lett.*, 417:266-271, 2006.

M. Braun, S. Malkmus, F. O. Koller, B. Heinz, W. Zinth, C. Schulz, S. Dietrich, K. Rück-Braun: „Ultrafast Photochromism: Structural and Electronic Dynamics of Indolyl Fulgimides“, *Ultrafast Phenomena XV*, Springer Series in Chem. Physics, Eds. Andrew M. Weiner and R. J. Dwayne Miller, Springer-Verlag, Berlin, 2006.

B. Schmidt, C. Sobotta, B. Heinz, S. Laimgruber, M. Braun, P. Gilch: „Excited-state dynamics of bacteriorhodopsin probed by broadband femtosecond fluorescence spectroscopy“, *Biochim. Biophys. Acta*, 1706:165-173, 2005.



## 2 Materialien und Methoden



In diesem Kapitel sind die Experimente und deren Analysen erläutert, mit denen die in den Kapiteln 3 und 4 vorgestellten Ergebnisse gewonnen wurden. Es werden zuerst die verwendeten Methoden der statischen und zeitaufgelösten Fluoreszenzspektroskopie und anschließend der Absorptionsspektroskopie vorgestellt. Dem schließt sich ein Abschnitt über die Datenanalyse an, in dem die Verfahren zur Korrektur der Daten und die Datenanpassung behandelt werden. Das Kapitel endet mit einer kurzen Ausführung über die Handhabung der Proben und die verwendeten Chemikalien. Unter der inhomogenen Leserschaft einer Dissertationsschrift befinden sich möglicherweise auch Kollegen bzw. Nachfolger im Labor. Für sie ist dieses Kapitel hauptsächlich gestaltet, da es ein Sammelsurium an Informationen enthält, die im Laboralltag von Bedeutung sein können.

## 2.1 Fluoreszenzspektroskopie

Der Begriff Fluoreszenz stammt von dem Mineral Fluorit (Calciumfluorid) ab, welches bei geringem Ersatz der Calciumionen durch Lanthanoidionen im UV-Licht starke Fluoreszenz zeigt [38]. Genauer bezeichnet Fluoreszenz die Relaxation eines elektronisch angeregten Systems (Atom, Molekül, Festkörper etc.) in seinen Grundzustand unter Aussendung eines Photons. Im Gegensatz zur Phosphoreszenz erfolgt dieser Prozess bei der Fluoreszenz zwischen Zuständen gleicher Multiplizität – ist also *Spin-erlaubt*. Aufgrund interner oder externer Relaxation des Systems im angeregten Zustand beispielsweise durch Schwingungs- oder Lösungsmittelrelaxation ist die Wellenlänge der Fluoreszenz meist größer als die der anfänglich absorbierten Strahlung<sup>1</sup>. Ein Fluoreszenzspektrum misst die Verteilung dieser Emission in Abhängigkeit der Wellenlänge.

### 2.1.1 Statische Messungen

#### Korrektur der spektralen Sensitivität am Kerr-Schalter

Die Rohdaten eines jeden Emissionsspektrums bedürfen einer Korrektur der spektralen Empfindlichkeit  $S_\lambda$  des verwendeten Aufbaus. Diese setzt sich hauptsächlich aus den Empfindlichkeiten des Detektors sowie des zur spektralen Dispersion verwendeten Gitters zusammen. Wie gelangt man an den spektralen Verlauf dieser Empfindlichkeit? Im einfachsten Fall, so bei der Verwendung eines kommerziellen Emissionsspektrometers, wird diese mit dem Gerät mitgeliefert (s.u.). Die hier vorgestellten Spektren werden teils an einem solchen Gerät aufgenommen, teils jedoch auch am Kerr-Aufbau, dessen spektrale Sensitivität zur Korrektur der Daten ermittelt werden muss. Messungen am Kerr-Schalter profitieren gegenüber solchen am kommerziellen Fluoreszenzspektrometer von einer deutlich höheren Empfindlichkeit des Aufbaus im sichtbaren und nahen infraroten Spektralbereich. Sie erfordern jedoch einen deutlich größeren Aufwand bei der Probenpräparation und leiden unter der vergleichsweise geringen Sensitivität des Aufbaus bei Wellenlängen unter 350 nm. Die gesuchte Korrekturfunktion kann durch Vergleich des gemäß

$$I_{berechnet}(\lambda, T) = \frac{const.}{\lambda^4} \cdot \frac{1}{e^{hc/\lambda kT} - 1} \quad (2.1)$$

berechneten Spektrums eines schwarzen Strahlers mit einem gemessenen Spektrum  $I_{gemessen}$  gewonnen werden [39]. Als gute Näherung für einen schwarzen Strahler dient hier eine konventionelle Glühlampe [17]. Die spektrale Empfindlichkeit  $S_\lambda$  ergibt sich unter Berücksichtigung eines konstanten Faktors als Quotient aus der gemessenen Intensität  $I_{gemessen}$  und der berechneten  $I_{berechnet}$ . Es erfolgt also lediglich eine relative und keine absolute Kalibrierung der spektralen Empfindlichkeit. Die benötigte Kor-

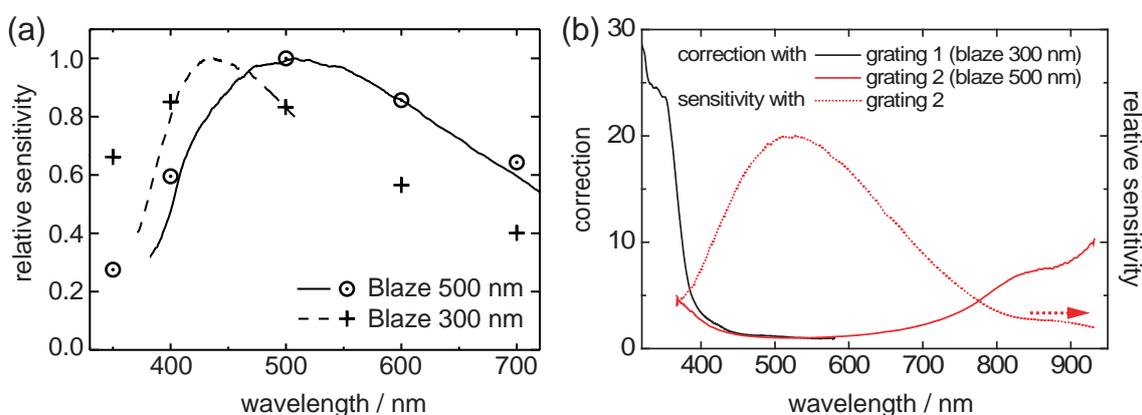
---

<sup>1</sup>Erfolgt die Emission bei der Anregungswellenlänge, spricht man von Resonanz-Fluoreszenz.

rekturefunktion  $C_\lambda$  entspricht dann deren Kehrwert:

$$S_\lambda = C_\lambda^{-1} = \frac{I_{\text{gemessen}}}{I_{\text{berechnet}}} \cdot \text{const.}$$

Obwohl im sichtbaren Spektralbereich bewährt, führt diese Methode im UV-Bereich zu Problemen: Die Glaskolben konventioneller Glühlampen transmittieren kein UV-Licht, was die Korrekturfunktion verfälscht. Abhilfe kann die Verwendung einer nicht beschichteten Niedervolt-Halogenlampe schaffen, da deren Glaskolben aus Quarzglas besteht, um so den vergleichsweise höheren Temperaturen des Glühwendels standzuhalten.



**Abbildung 2.1:** (a) Spektrale Empfindlichkeit der Detektion (Monochromator mit CCD-Kamera) des Kerr-Aufbaus. Linien zeigen die durch Vergleich von berechnetem und mit einer Halogenlampe gemessenen Schwarzkörperspektrum erhaltenen spektralen Empfindlichkeit bei Verwendung von Gittern verschiedener Blaze-Wellenlänge und Strichzahl. Die Symbole markieren relativ dazu die aus Herstellerangaben berechneten Empfindlichkeiten bei ausgesuchten Wellenlängen. (b) Spektrale Korrekturen des gesamten Kerr-Aufbaus: Korrekturen für Messungen im UV-Bereich (Blaze-Wellenlänge/Strichzahl 300 nm/300 mm<sup>-1</sup>, schwarze Linie) sowie im sichtbaren und nahen infraroten Bereich (500 nm/150 mm<sup>-1</sup>, rote Linie). Die gestrichelte rote Linie markiert die spektrale Empfindlichkeit bei demselben Gitter.

Eine Überprüfung dieser Korrekturmethode ist durch den Vergleich der so bestimmten Empfindlichkeit mit einer aus den Datenblättern der verwendeten Komponenten berechneten Empfindlichkeit möglich und ist in Abbildung 2.1 a dargestellt. Hier markieren die Symbole bei einigen ausgewählten Wellenlängen die aus den Herstellerangaben berechneten Empfindlichkeiten. Die beiden dargestellten Kurven zeigen die spektrale Empfindlichkeit  $S_\lambda$  der Detektionseinheit (Monochromator plus CCD-Kamera) bei der Verwendung von zwei Gittern mit unterschiedlicher Blaze-Wellenlänge. Sie wurden bestimmt mit einer Halogenlampe, für deren Farbtemperatur ein Wert von 2700 K verwendet wurde. Beim Gitter mit der Blaze-Wellenlänge

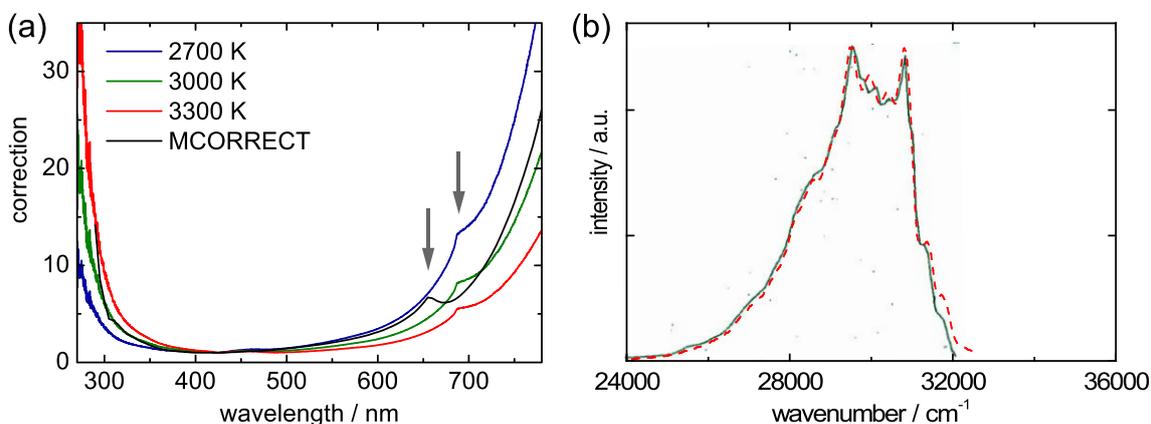
500 nm zeigt sich bei dieser Farbtemperatur im sichtbaren Bereich die beste Übereinstimmung beider Methoden. Der nachfolgend angestellte Vergleich der Schwarzstrahler-Korrektur mit der an dem kommerziellen Fluoreszenzspektrometer vorhandenen Korrekturfunktion unterstützt die Verwendung dieses Wertes zusätzlich (s. Abb. 2.2). Jenseits von 400 nm ist die Empfindlichkeit des Aufbaus für einen verlässlichen Vergleich zu klein. Ein speziell für die Verbesserung der Sensitivität im UV-Bereich angeschafftes Gitter mit einer Blaze-Wellenlänge von 300 nm sollte hier bessere Ergebnisse erzielen. Die Vergleichspunkte bei 400 nm und 500 nm zeigen auch hier eine gute Übereinstimmung, während bei 300 nm deutliche Diskrepanzen zu Tage treten. Die Aufklärung dieser Diskrepanzen gestaltet sich aus verschiedenen Gründen schwierig: Auch bei der Verwendung einer Halogenlampe als schwarzer Strahler sind die Signalniveaus im UV-Bereich stets sehr klein und die Unsicherheiten deswegen groß. Zudem ist fraglich, inwieweit sich die Lampe in diesem Spektralbereich noch durch einen perfekten schwarzen Strahler beschreiben lässt. Vor allem aber zeigt eine eingehende Prüfung, dass die Empfindlichkeit der CCD-Kamera im UV-Bereich deutlich geringer ist als vom Hersteller angegeben (Quanteneffizienz bei 300 nm ca. 10% statt 40%).

Wie kann nun trotz dieser Schwierigkeiten eine verlässliche spektrale Korrektur im UV-Bereich gewonnen werden? Eine häufig verwendete Alternative zu der Schwarzstrahler-Methode ist der Vergleich des gemessenen Spektrums eines gut charakterisierten Emitters mit dessen in der Literatur publizierten Spektren [39]. Dazu werden hier die Fluoreszenzspektren einer Lösung von 1-Methylnaphthalin in Cyclohexan in einer 20  $\mu\text{m}$  Küvette am Kerr-Schalter und an einem kommerziellen Fluoreszenzspektrometer vermessen. Die Konzentration des Fluorophors wird dabei bewusst sehr hoch gewählt ( $c \approx 0,7 \text{ M}$ ), um durch zusätzliche langwellige Exciplex-Fluoreszenz einen größeren Spektralbereich abzudecken. Das am kommerziellen Gerät gemessene Spektrum wird mit der dort vorhandenen Korrekturfunktion korrigiert (siehe folgender Abschnitt) und dient dann als Referenzspektrum für den Kerr-Aufbau. Aus dem Vergleich beider Spektren erhält man eine Korrektur für den spektralen Bereich von etwa 320 nm bis 460 nm. Die schwarze Kurve in Abbildung 2.1 b zeigt diese Korrekturfunktion, die für die im Kapitel 4.4 gezeigten Fluoreszenzspektren von Nitrobenzaldehyd verwendet wurde. Sie setzt sich zusammen aus den Werten, die mit 1-Methylnaphthalin bestimmt wurden (bis 460 nm), sowie den aus der Schwarzstrahler-Methode gewonnenen (ab 460 nm). Die roten Linien in derselben Abbildung zeigen die mit der Schwarzstrahler-Methode bestimmte Korrekturfunktion im sichtbaren und nahen infraroten Spektralbereich bei Verwendung des Gitters mit einer Blaze-Wellenlänge von 500 nm (durchgezogene Linie) sowie die korrespondierende spektrale Empfindlichkeit (gepunktet) des Kerr-Aufbaus.

### **Korrektur der spektralen Sensitivität am Fluoreszenzspektrometer**

Zur Messung statischer Emissionsspektren steht zusätzlich zum Kerr-Aufbau ein kommerzielles Fluoreszenzspektrometer (Spex Fluorolog 1680 0.22 m) zur Verfü-

gung. Für dieses Gerät gibt es von Hause aus eine spektrale Korrekturfunktion, die unter dem Namen M-CORRECT auf dem entsprechenden Messrechner vorliegt (Abb. 2.2 a). Damit bietet sich die Möglichkeit, eine mit der oben beschriebenen Schwarzstrahler-Methode bestimmte Korrektur mit dieser zu vergleichen. Die Übereinstimmung zwischen der so erhaltenen Korrekturfunktion und der des Gerätes (M-CORRECT) ist für eine angenommene Temperatur der Halogenlampe von 2700 K im Bereich zwischen 350 nm und 650 nm sehr gut (Abb. 2.2 a). Im UV-Bereich liegt die für 3000 K bestimmte Korrektur besser über der apparateigenen Funktion. Eine Welligkeit der Korrekturfunktionen im roten Spektralbereich (Pfeile in Abb. 2.2 a) ruft bei Verwendung der M-CORRECT-Funktion eine Verzerrung in korrigierten Fluoreszenzspektren hervor, die bei Verwendung der mittels des Schwarzstrahlers bestimmten Korrektur nicht auftritt.



**Abbildung 2.2:** (a) Korrekturfunktion des Fluoreszenzspektrometers (M-CORRECT) im Vergleich mit Schwarzstrahler-Korrekturen, unter Annahme unterschiedlicher Farbtemperaturen der Halogenlampe (2700 K, 3000 K, 3300 K). (b) Emissionsspektrum von 1-Methylnaphthalin in Cyclohexan korrigiert mit M-CORRECT (rot, gestrichelt) im Vergleich mit einem Spektrum aus Referenz [40] (grün).

Schließlich lässt sich noch ein Vergleich im kritischen UV-Bereich anstellen, in dem ein gut charakterisiertes Molekül vermessen und mit einem publizierten Spektrum verglichen wird. Hierzu wird eine Lösung von 1-Methylnaphthalin in Cyclohexan (Konzentration 0,035 mM) vermessen und mit der Funktion M-CORRECT korrigiert. Bis auf kleine Abweichungen ergibt sich beim Vergleich mit dem Referenzspektrum aus [40] eine sehr gute Übereinstimmung (s. Abb. 2.2 b). Mit dieser erfolgreichen Gegenprobe kann das Spektrum von 1-Methylnaphthalin wiederum als Referenz für die spektrale Korrektur im UV-Bereich beim Kerr-Aufbau verwendet werden (s. vorheriger Abschnitt).

### Bestimmung von Fluoreszenzquantenausbeuten

Die meist verwendete Methode zur Bestimmung der Fluoreszenzquantenausbeute eines Farbstoffs  $\phi_{fl}$  ist der Vergleich zwischen dessen Emission und der eines Referenzfarbstoffes mit bekannter Fluoreszenzquantenausbeute  $\phi_{ref}$  [39]. Als Referenz dient ein Farbstoff, dessen Absorptions- und Emissionsspektren denen der zu untersuchenden Substanz spektral möglichst ähneln. Die Fluoreszenzspektren beider Verbindungen werden unter identischen experimentellen Bedingungen aufgenommen. Die Anzahl der jeweils emittierten Photonen ist proportional zu den Integralen  $I$  und  $I_{ref}$  der so erhaltenen Spektren. Die gesuchte Fluoreszenzquantenausbeute  $\phi_{fl}$  ergibt sich demnach folgendermaßen:

$$\phi_{fl} = \phi_{ref} \frac{I}{I_{ref}} \frac{n^2}{n_{ref}^2}$$

Das Verhältnis der Brechungsindizes  $n$  des Lösungsmittels beider Stoffe berücksichtigt hier unterschiedliche optische Abbildungen, spielt aber nur bei der Verwendung verschiedener Lösungsmittel eine Rolle [39].

Die Bestimmung der Fluoreszenzquantenausbeuten von Xanthon sowie dem Xanthonpeptid in Abschnitt 4.2 erfolgt am Fluoreszenzspektrometer. Als Referenzfarbstoff wird 2-(1-Naphthyl)-5-phenyloxazol (1-NPO) in Cyclohexan verwendet, für das eine Fluoreszenzquantenausbeute von 0,7 bestimmt worden ist [41]. Die Anregungswellenlänge beträgt 340 nm und die optischen Dichten der Lösungen werden auf einen Wert von etwa 0,1 auf 1 cm angeglichen. Um eine Verfälschung der Ergebnisse zu vermeiden, ist bei der Messung der üblicherweise stark fluoreszierenden Referenz darauf zu achten, dass der Detektor noch im linearen Bereich operiert. Dies ist beim verwendeten Gerät, bei dem das Signal in „counts/s“ angegeben wird, bei einer Zählrate von  $< 10^6$  counts/s gewährleistet.

Eine ungleich schwierigere Aufgabe stellt die Ermittlung der Fluoreszenzquantenausbeute von *o*-Nitrobenzaldehyd (*o*-NBA) in Abschnitt 4.4 dar. Die Fluoreszenz von *o*-NBA ist so schwach, dass die Signalstärke mit der von Verunreinigungen bzw. Autofluoreszenz von spektroskopisch hochreinem Lösungsmittel konkurriert. Die Messung erfolgte am Kerr-Aufbau, der dahingehend modifiziert wurde, dass der zweite Polarisator für eine verbesserte Transmission des Aufbaus im UV-Bereich entfernt wurde (s. Abschnitt 2.1.3). Zudem werden zur Verbesserung des Signal-Rausch-Verhältnisses mehrere Messungen zu einer Integrationszeit von insgesamt über einer Minute akkumuliert. Die Anregung erfolgt bei 270 nm und einer Anregungsenergie von 470 nJ/Impuls. Als Referenz wurde eine Lösung von Thymidin in Acetonitril verwendet. Für Thymidin in Acetonitril wurde bisher keine Fluoreszenzquantenausbeute bestimmt. Für wässrige Lösungen wurde ein Wert von  $\sim 1 \cdot 10^{-4}$  ermittelt [42, 43]. Da sich weder die Absorptionsspektren noch die Fluoreszenzlebensdauern beim Übergang von Wasser zu Acetonitril deutlich unterscheiden, wird dieser Wert auch für Thymidin in Acetonitril verwendet.

## Temperaturabhängige Messungen

Für die temperaturabhängigen Fluoreszenzspektren von Xanthon (s. Abschnitt 4.2) wird ein Thermostat verwendet, in dem sich das Probenreservoir befindet. Die Lösung von etwa 50 ml Volumen wird über Teflonschläuche mit einer Zahnradpumpe in einem Kreislauf durch eine Durchflussküvette gepumpt. Die tatsächliche Temperatur am Ort der Küvette wird in einem separaten Experiment bestimmt, indem sich anstatt der Küvette ein Thermometer im Kreislauf befindet. Es werden Temperaturen am Ort der Probe zwischen 280 K und 330 K erreicht. Aufgrund der schlechten Löslichkeit von Xanthon in Wasser sollten besonders bei temperaturabhängigen Messungen keine gesättigten Lösungen verwendet werden, um ein Ausfallen des gelösten Stoffes zu verhindern.

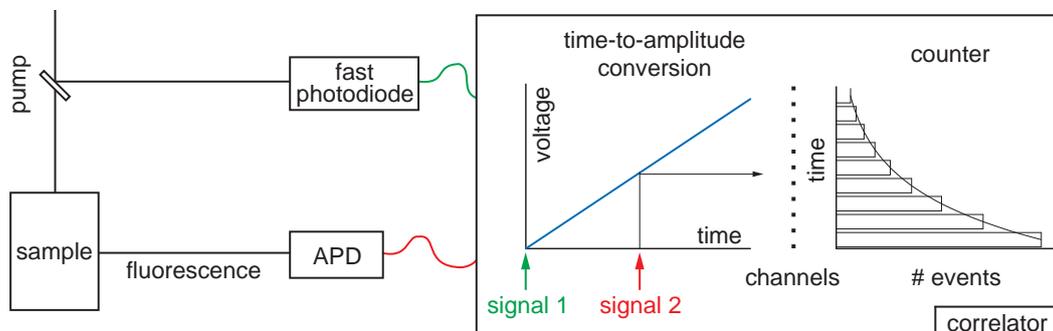
### 2.1.2 Zeit-korreliertes Einzelphotonenzählen

Zur Bestimmung von Fluoreszenzlebensdauern im Bereich von etwa 10 ps bis hin zu vielen Nanosekunden ist das Zeit-korrelierte Einzelphotonenzählen (TCSPC<sup>2</sup>) heutzutage die Standardmethode [39, 44]. Ein solches Experiment steht am Lehrstuhl für BioMolekulare Optik derzeit nicht zur Verfügung. Der im Folgenden beschriebene Aufbau befindet sich an der Universität Wien in der Gruppe um Prof. Kauffmann und wurde für die hier präsentierten Messungen freundlicherweise zur Verfügung gestellt. Das Prinzip des TCSPC ist die wiederholte Zählung einzelner Fluoreszenzphotonen, wobei der jeweilige, die Fluoreszenz auslösende Lichtimpuls als zeitliche Referenz des Experimentes dient. Anhand von Abbildung 2.3 wird die Methode detaillierter erklärt: Der Anregimpuls wird mit einem Strahlteiler in zwei Teile aufgeteilt, von der ein Teil zur Anregung der Probenmoleküle verwendet wird und der andere Teil auf eine Photodiode trifft. Das Signal der Photodiode erzeugt im so genannten Korrelator einen Spannungspuls, der als Startsignal für das Experiment dient und eine Spannungsrampe auslöst, die von einer schnellen Elektronik gesteuert wird (Abb.: Signal 1). Ein Fluoreszenzphoton, das nach der Zeit  $t$  nach der Anregung von der Probe emittiert wird, gelangt auf einen hochempfindlichen Photovervielfacher (Abb.: APD<sup>3</sup>). Dieser erzeugt einen Spannungspuls, der im Korrelator als Stoppsignal dient und die Spannungsrampe abbricht (Signal 2). Die Zeit zwischen der Anregung der Probe und der Emission eines Photons wird somit in den Wert einer Spannung umgewandelt (Abb.: time-to-amplitude conversion). Der Korrelator führt dann eine Digitalisierung des Spannungswertes durch. Je nach der gewählten Breite der dafür verantwortlichen Kanäle wird dem Spannungswert so eine Zeit zugeordnet. Dieser Zeitwert wird registriert und das wiederholte Ausführen desselben Experimentes (etwa  $10^7$  -  $10^8$  mal) führt so zu einem Histogramm, das die Wahrscheinlichkeit der Emission eines Fluoreszenzphotons in einem bestimmten Zeitintervall  $\Delta t_i$  darstellt. Für  $\Delta t_i \rightarrow 0$  entspricht dieses Histogramm dem Zerfall der Fluoreszenz. In der Praxis

<sup>2</sup>TCSPC für engl.: time correlated single photon counting

<sup>3</sup>APD für engl.: avalanche photo diode

wird  $\Delta t_i$  klein gegenüber den charakteristischen Zeiten  $\tau_{Fl}$  des Fluoreszenzzerfalls gewählt.



**Abbildung 2.3:** Schematische Darstellung eines TCSPC Experimentes zur Bestimmung von Fluoreszenzlebensdauern im Nanosekunden Bereich (Erläuterung s. Text).

Die Anregungsintensität beim TCSPC-Experiment muss so niedrig gewählt werden, dass nur etwa alle 20 bis 100 Anregungszyklen tatsächlich ein Fluoreszenzphoton detektiert wird. Nur so wird sichergestellt, dass es keine signifikante Anzahl von Experimenten gibt, in denen pro Anregungsimpuls zwei anstatt eines Fluoreszenzphotons emittiert werden. Da aufgrund der Trägheit der Detektoren immer nur das erste dieser beiden Photonen registriert wird, würde sich das gewonnene Histogramm in Richtung fälschlich kurzer Lebensdauern verschieben. Diese Rahmenbedingung hat nun zur Folge, dass das Gros der Experimente keinen Beitrag zum Histogramm liefert, da jeder Anregungsimpuls zwar eine Messung startet, diese aber nur selten durch ein Fluoreszenzphoton beendet wird. Dies führt zu langen Messdauern sowie einem beschleunigten Verschleiß der elektronischen Bauteile. Um dies zu umgehen, wird die Reihenfolge der Start- und Stoppsignale vertauscht. Im Gegensatz zum in Abbildung 2.3 dargestellten intuitiven Ablauf löst also in gängigen TCSPC-Aufbauten das Fluoreszenzphoton die Spannungsrampe aus, während der auf den Anregungsimpuls folgende Laserimpuls diese beendet (engl.: reverse start-stop mode) [39, 45]. Aufgrund der Periodizität der Anregung bei Verwendung eines gepulsten Lasers stellt diese Umkehr kein prinzipielles Problem dar. Es gibt eine Vielzahl von Faktoren, die die Güte bzw. Zeitauflösung eines TCSPC-Experimentes bestimmen. Hier sei nur kurz erwähnt, dass die Länge des Anregeimpulses sowie Genauigkeit der Detektoren beim Umwandeln von Licht in einen Spannungspuls die Hauptkriterien für die Zeitauflösung darstellen [45]. Hinzu kommt eine Unsicherheit durch die verwendete Elektronik verursacht durch die endlichen Anstiegs- und Zerfallszeiten der elektrischen Signale (Jitter), die bei moderner TCSPC-Elektronik aber lediglich eine Unsicherheit von  $< 10$  ps verursacht.

Bei dem hier verwendeten Aufbau dient ein regenerativ verstärktes Femtosekunden-Lasersystem (Coherent Mira 900F mit RegA900) mit einer Repetitionsrate von 200 kHz als Quelle für Laserimpulse bei einer Wellenlänge von 800 nm. Die Frequenz-

konversion zur gewünschten Anregungswellenlänge von 340 nm erfolgt zweistufig. Zuerst werden die Impulse des Lasersystems mit einem optisch parametrischen Verstärker (Coherent OPA 9400) in 680 nm Licht mit einer Impulsdauer von etwa 70 fs verwandelt. Anschließend erfolgt Frequenzverdopplung in einem  $\beta$ -Bariumboratkristall (BBO) der Dicke 300  $\mu\text{m}$  zu 340 nm. Die Anregungsimpulse haben eine Impulsenergie von 50 nJ und -dauer von 100 fs. Die Probenlösungen befinden sich in Durchflussküvetten von 1 cm optischer Weglänge und wurden entsprechend umgepumpt. Die Fluoreszenz wird in 90°-Geometrie eingesammelt, passiert einen Monochromator (SPEX 1681) und wird schließlich von einem Peltier-gekühlten Photovervielfacher (Hamamatsu, Typ 3809) detektiert. Die Detektionswellenlänge liegt im Falle von Xanthon bei 400 nm und beim Xanthonpeptid bei 417 nm. Die Apparatefunktion wird mit gestreutem Anregungslicht bestimmt und hat eine Halbwertsbreite von 52 ps (s. Abb. 4.10). Die Entfaltung der Daten von der Apparatefunktion sowie deren Analyse erfolgt mit kommerziell erhältlicher Software (Fluofit, Fa. PicoQuant).

### 2.1.3 Der Kerr-Schalter

Mit TCSPC-Experimenten lassen sich Emissionslebensdauern im Bereich weniger Pikosekunden und darunter nur sehr schwierig oder überhaupt nicht bestimmen. Zum Vorstoß in den Femtosekunden-Bereich bedarf es rein optischer Methoden, da diese keine Elektronik benötigen, die hierfür zu langsam wäre. In der vorliegenden Arbeit wird zu diesem Zweck ein optischer Kerr-Schalter verwendet, der im Folgenden beschrieben ist. Dem seien ein paar kurze Worte über die Auf-Konversion (engl.: up-conversion) vorangestellt, der mit Abstand am häufigsten benutzten Technik für Emissionsmessungen im Femtosekunden-Bereich [39, 46]. Bei dieser Methode wird Fluoreszenzlicht nach Anregung des Moleküls mit einem ultrakurzen Laserimpuls „eingesammelt“ und auf einen optisch nicht-linearen Kristall abgebildet. Mit einem zweiten zeitlich verzögerbaren Abfrageimpuls erfolgt in diesem Kristall Summenfrequenzerzeugung aus Fluoreszenz- und Abfragelicht. Das aufkonvertierte Licht wird dann detektiert. Die größte Einschränkung dieser Methode liegt in der Tatsache, dass für die Summenfrequenzerzeugung die Phasenanpassungsbedingung im nicht-linearen Kristall erfüllt sein muss. Die Aufnahme transientser Fluoreszenzspektren ist daher schwierig und wird in der Regel durch viele aufeinander folgende Messungen realisiert, bei denen stets der Phasenanpassungswinkel des nicht-linearen Kristalls variiert werden muss. Mit einigem Aufwand kann eine Aufnahme von Spektren einer Breite von bis zu  $7000\text{ cm}^{-1}$  realisiert werden [47]. Die in der vorliegenden Arbeit verwendete Methode des optischen Kerr-Schalters ist der Up-Conversion jedoch bezüglich dieses Punktes prinzipiell überlegen. Die simultane Aufnahme der gesamten spektralen Dynamik eines ultraschnellen Prozesses erfolgt beim Kerr-Schalter intrinsisch. Dieser Vorteil wird in der experimentellen Realisierung jedoch – verglichen mit dem bei der Auf-Konversion Möglichen – mit einer schlechteren Zeitauflösung bezahlt. Nichtsdestotrotz werden im Rahmen dieser Arbeit standardmäßig Zeitauflösungen von etwa 100 fs realisiert, die einen Vergleich mit den Zeitauflösungen vieler

Studien, die Auf-Konversion verwenden, keineswegs zu scheuen brauchen.

### Das Prinzip des Kerr-Schalters

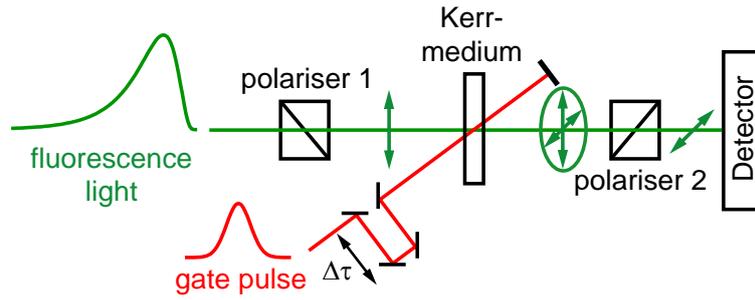
Der Kerr-Effekt bezeichnet die Änderung der Brechzahl  $n$  eines optischen Mediums bei Anlegen eines äußeren elektrischen Feldes [48]. Dieses von dem schottischen Physiker John Kerr 1875 erstmals beschriebene Phänomen wird auch als *quadratischer elektrooptischer Effekt* bezeichnet<sup>4</sup> [48]. Er beruht auf der nicht-linearen Suszeptibilität 3. Ordnung  $\chi^{(3)}$  eines Materials, die proportional zum nicht-linearen Anteil des Brechungsindex  $n_2$  ist. Das verwendete Material ist meist optisch isotrop, womit die Suszeptibilität zweiter Ordnung  $\chi^{(2)}$  gleich null ist und Prozesse wie Frequenzverdopplung etc. unterdrückt werden. Durch ein starkes zeitlich variables elektrisches Feld erhält der Brechungsindex  $n$  zusätzlich einen nicht-linearen, intensitätsabhängigen Anteil und ist in diesem Fall gegeben durch [48]:

$$n(I, t) = n_0 + n_2 \cdot I(t) = n_0 + \Delta n(t) \quad (2.2)$$

Hier ist  $I(t)$  die Intensität des elektrischen Feldes,  $n_0$  der Brechungsindex in dessen Abwesenheit und  $\Delta n = n_{\perp} - n_{\parallel}$  der dadurch hervorgerufene Unterschied zwischen ordentlichem und außerordentlichem Brechungsindex bezogen auf die Polarisation des Schaltlichtes. Bei der Verwendung eines ultrakurzen Laserimpulses als zeitlich beschränktes elektrisches Feld und einer entsprechend instantanen Antwort des optischen Mediums (Kerr-Medium), lässt sich ein Kerr-Schalter für Untersuchungen im Femtosekunden-Bereich wie folgt realisieren (s. Abb. 2.4): Die Fluoreszenz einer Probe wird durch einen initialen Anregeimpuls ausgelöst und optisch auf das Kerr-Medium abgebildet, das sich zwischen zwei gekreuzten Polarisatoren befindet. Durch das elektrische Feld eines kurzen Schaltimpulses, der dem Anregeimpuls gegenüber zeitverzögert ist und der auf das Kerr-Medium trifft, wird das Kerr-Medium für die Dauer dieses Impulses doppelbrechend. Die Fluoreszenz wird durch den ersten Polarisator linear polarisiert und kann folglich den zweiten Polarisator nicht passieren. Der Anteil der Fluoreszenz jedoch, der zur eingestellten Verzögerungszeit  $\Delta\tau$  zeitgleich mit dem Schaltimpuls durch das Kerr-Medium propagiert, wird aufgrund der Gleichung 2.2 elliptisch polarisiert. Folglich gelangt diese teilweise durch den zweiten Polarisator und kann danach detektiert werden. Das nach diesem Prinzip arbeitende optische Tor ist also lediglich für die Dauer des Schaltimpulses geöffnet. Durch Messung des Fluoreszenzsignals zu verschiedenen Verzögerungszeiten zwischen Anrege- und Schaltimpuls wird so der Zerfall der Fluoreszenz aufgezeichnet. Zu der spektralen Information der transienten Fluoreszenz gelangt man, indem das Signal vor der Messung spektral dispergiert und seine Intensität danach mit einem Vielkanaldetektor bestimmt wird.

---

<sup>4</sup>Der Kerr-Effekt ist somit ein enger Verwandter des Pockels-Effekts, der als linearer elektrooptischer Effekt bezeichnet wird.



**Abbildung 2.4:** Prinzip des ultraschnellen Kerr-Schalters (Erläuterung s. Text).

Für die im Kerr-Medium der Länge  $l$  induzierten Phasenverschiebung  $\phi(t)$  zwischen ordentlichem und außerordentlichem Anteil des elektrischen Feldes der Fluoreszenz der Wellenlänge  $\lambda_{Fl}$  gilt [13, 16]:

$$\phi(t) = \frac{2\pi\Delta n(t)l}{\lambda_{Fl}} \quad (2.3)$$

Die davon abhängige experimentell relevante Größe ist die Schalteffizienz  $T$ . Diese bezeichnet das Verhältnis zwischen pro Zeiteinheit geschaltetem und insgesamt auf das Kerr-Medium treffendem Fluoreszenzlicht. Sie ist abhängig vom Winkel  $\Omega$  zwischen den Polarisationsrichtungen von Fluoreszenz und Schaltimpuls und der Phasenverschiebung  $\phi(t)$  und gegeben durch:

$$T \propto \sin^2(2\Omega) \cdot \sin^2\left(\frac{1}{2}\phi(t)\right) \quad (2.4)$$

Die Schalteffizienz  $T$  ist gemäß des ersten Ausdrucks in Gleichung 2.4 für  $\Omega = 45^\circ$  maximal. Für hinreichend kleine Werte der Phasenverschiebung  $\phi(t)$  kann  $T$  unter Verwendung der Gleichungen 2.2 und 2.3 durch

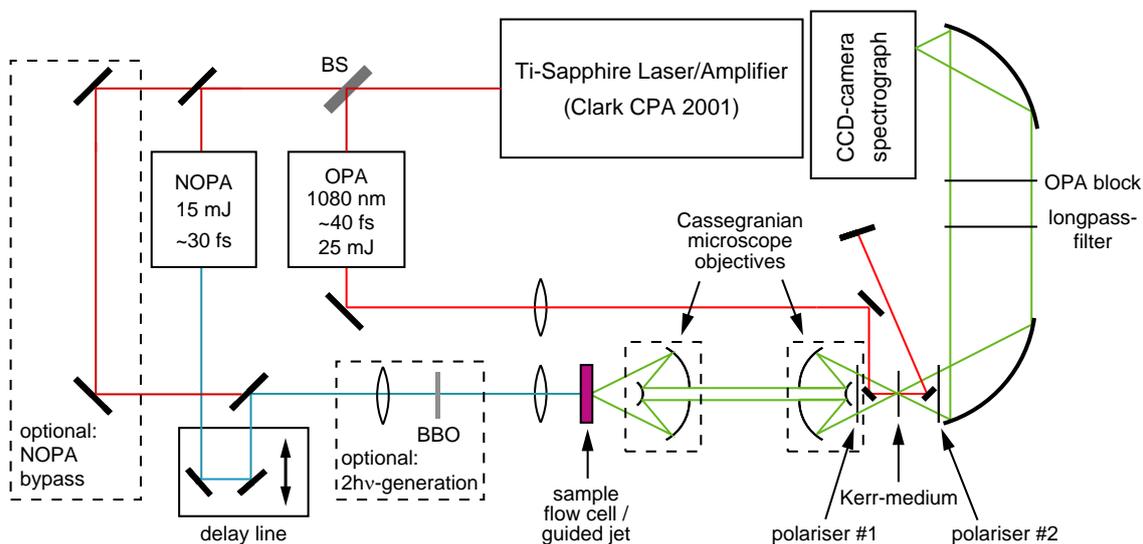
$$T \approx \left(\frac{\pi n_2 l I}{\lambda_{Fl}}\right)^2 \quad (2.5)$$

genähert werden. Die Schalteffizienz ist also proportional zu den Quadraten des nicht-linearen Brechungsindex  $n_2$ , der Länge des Kerr-Mediums  $l$ , der Schaltintensität  $I$  und zum reziproken Quadrat der Fluoreszenzwellenlänge  $\lambda_{Fl}$ . In der zuletzt genannten Abhängigkeit steckt die Notwendigkeit für die in Abschnitt 2.3 beschriebene  $\lambda^2$ -Korrektur der transienten Fluoreszenzdaten. Bei dem vorliegenden Aufbau mit der Verwendung von Quarzglas als Kerr-Medium liegt der Wert der Schalteffizienz  $T$  typischerweise im Bereich von einigen Prozent.

### Der experimentelle Aufbau

Der Aufbau des hier verwendeten Kerr-Schalters ist in früheren Arbeiten ausführlich beschrieben [17, 49]. Diese Referenzen dienen als reichhaltige Quellen für experi-

mentelle Details bezüglich des Aufbaus, der Justage sowie der Charakterisierung des Experiments. Zur Realisierung der hier vorgestellten Ergebnisse sind Weiterentwicklungen nötig gewesen, die im Folgenden erläutert werden.



**Abbildung 2.5:** Aufbau des Kerr-Experimentes (Erläuterung s. Text).

Abbildung 2.5 zeigt schematisch den Aufbau des Kerr-Schalters. Ein kommerzielles Titan-Saphir basiertes Oszillator/Verstärkersystem (Fa. Clark, CPA 2001<sup>5</sup>) liefert die benötigten Femtosekunden-Laserimpulse mit einer Dauer von 150 fs bei einer Wellenlänge von 775 nm und einer Wiederholrate von 1 kHz. Zur Generierung der Anregungswellenlänge  $\lambda_{ex}$  stehen alternativ drei Optionen zur Verfügung, mit der die Anregung von Molekülen im gesamten Spektralbereich vom UV bis hin zum nahen Infrarot praktisch lückenlos möglich ist:

- Frequenzverdopplung (SHG<sup>6</sup>) der Laserfundamentalen.  $\Rightarrow \lambda_{ex} = 387 \text{ nm}$
- Verwendung eines nicht-kollinearen optisch parametrischen Verstärkers (NOPA<sup>7</sup>).  $\Rightarrow \lambda_{ex} = 450 \text{ nm bis } 700 \text{ nm}$
- Verwendung eines NOPA mit anschließender SHG.  $\Rightarrow \lambda_{ex} = 225 \text{ nm bis } 350 \text{ nm}$

Die SHG der Laserfundamentalen erfolgt mit einem Teil der Laserenergie ( $200 \mu\text{J}$ ) nach dem Passieren der Verzögerungsschiene (Fa. Physik Instrumente, M-525.20) ohne Fokussierung in einem  $100 \mu\text{m}$  dicken BBO-Kristall mit einer Effizienz von etwa 10%. Zur dispersionsfreien „Reinigung“ des 387 nm Lichtes von restlichem 775 nm

<sup>5</sup>CPA von engl.: chirped pulse amplification

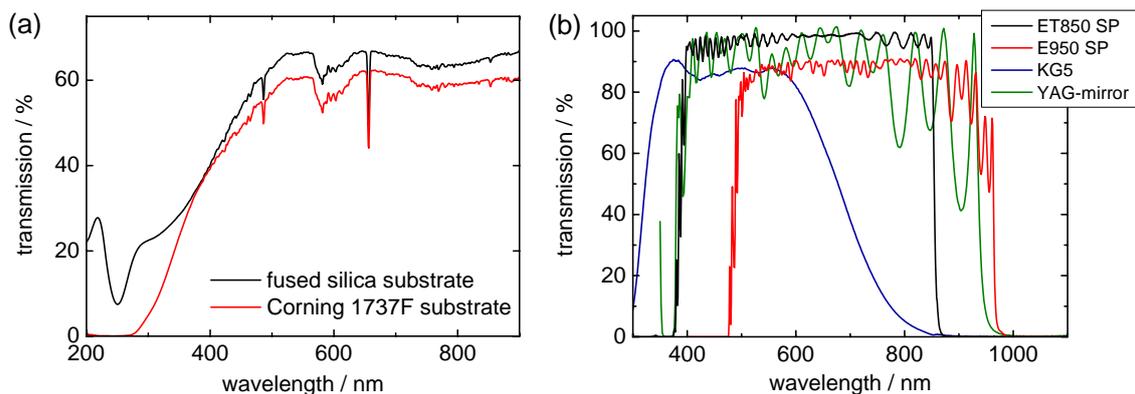
<sup>6</sup>SHG von engl.: second harmonic generation

<sup>7</sup>NOPA von engl.: non-collinear optical parametrical amplifier

Licht werden dielektrische Spiegel (HR 380) verwendet und das Anregungslicht wird schließlich mit einem sphärischen Spiegel (Brennweite  $f = 250$  mm) auf die Probe fokussiert. Bei der Verwendung eines zweistufigen NOPA (nach Wilhelm et al. [50]) wird das in diesem generierte Licht mit einem Neutralglasfilter abgeschwächt und anschließend in einem Quarz-Prismenkompressor komprimiert. Dabei werden beispielsweise bei 540 nm Impulsdauern von etwa 35 fs erreicht. Über konventionelle Silberspiegel erfolgt die Strahlumleitung des Lichtes, das kurz vor der Probe mit einer Quarzlinse oder einem sphärischen Spiegel auf die Probe fokussiert wird. Zur Anregung von Proben bei 270 nm wird NOPA-Licht nach Passieren von Kompressor und Verzögerungsschiene mit einer Quarzlinse ( $f = 200$  mm) in einen 100  $\mu\text{m}$  dicken BBO-Kristall fokussiert. Anschließend wird das Frequenz-verdoppelte Licht mit einer Quarzlinse ( $f = 100$  mm) kollimiert, die zur Verringerung der im UV-Bereich besonders starken Dispersion eigens auf eine Dicke von etwa 2 mm herunterpoliert wurde. Die „Reinigung“ des Strahls von nicht verdoppeltem NOPA Licht ebenso wie die Fokussierung auf die Probe erfolgen dispersionsfrei über Reflexion an dielektrischen Spiegeln (HR 266). Die Anregung der Proben im UV-Bereich erfordert zusätzlich zu den beschriebenen Umbauten eine neue Methode zur Justage des räumlichen und zeitlichen Überlapps von Fluoreszenz- und Schaltlicht im Kerr-Medium. Diese ist im Anhang 4.6 beschrieben. Die Probe selbst befindet sich in einem Durchflusskreislauf. Auf diese Weise wird das Probenvolumen im Fokus des Anregungslichts zwischen zwei aufeinander folgenden Laserimpulsen ausgetauscht. Hierzu werden Durchflussküvetten mit einer optischen Weglänge von 1 mm verwendet, deren Rückwand zur Verringerung der Dispersion der Fluoreszenz nur 0,2 mm dick ist. Bei der Anregung im UV-Bereich kommt es jedoch bei der Verwendung von Küvetten zur Ablagerung von Photoprodukten an der Innenseite der Küvette. Um das zu vermeiden, wurde bei diesen Messungen ein drahtgeführter Flüssigkeitsjet verwendet, dessen Aufbau in [51, 52] beschrieben ist. Der Flüssigkeitsfilm in diesem Jet hat bei der Verwendung von Acetonitril als Lösungsmittel eine Dicke von etwa 250  $\mu\text{m}$  senkrecht zum Laserstrahl. Die optische Dichte der Probe bei der Anregungswellenlänge wird in allen Experimenten auf einen Wert von typischerweise 1,5 eingestellt.

Die Schaltimpulse werden in einem zweistufigen optisch parametrischen Verstärker (OPA) bei 1080 nm erzeugt, dessen Aufbau an den in [53, 54] beschriebenen angelehnt ist. Mit etwa 230  $\mu\text{J}$  des CPA-Lichtes werden so Schaltimpulse mit einer Energie von 30  $\mu\text{J}$ /Impuls erzeugt, die nach Kompression in einem SF10-Prismenkompressor Impulsdauern von etwa 40 fs aufweisen. Das Licht wird mit einer Linse ( $f = 400$  mm) auf das Kerr-Medium fokussiert und über einen kleinen Spiegel kollinear mit dem Fluoreszenzlicht auf dieses gebracht. So wird eine Verschlechterung der Zeitauflösung durch geometrische Effekte vermieden [13].

Das in der Probe erzeugte Fluoreszenzlicht wird mit einem reflektiven Mikroskopobjektiv (Fa. Ealing, Typ Cassegrainian, N.A. 0,5, Fokallänge 13 mm) eingesammelt und mit einem baugleichen Objektiv auf das Kerr-Medium abgebildet. Direkt hinter dem zweiten Objektiv befindet sich der erste Polarisator, dahinter das Kerr-Medium und wiederum dahinter der zweite Polarisator. Der erste Polarisator



**Abbildung 2.6:** (a) Transmissionsspektren der Drahtgitterpolarisatoren auf unterschiedlichen Substraten – Corning 1737F (rot), Quarz (schwarz). Die Unregelmäßigkeiten bei 486 nm und 656 nm sind auf atomare Linien der Deuteriumlampe des Spektrometers zurückzuführen. (b) Transmissionsspektren der Bandpassfilter, die zur Unterdrückung gestreuten Schaltlichts zur Verfügung stehen. Dabei sind ET850 SP und E950 SP die Typbezeichnungen des Herstellers (Fa. L.O.T. Oriol).

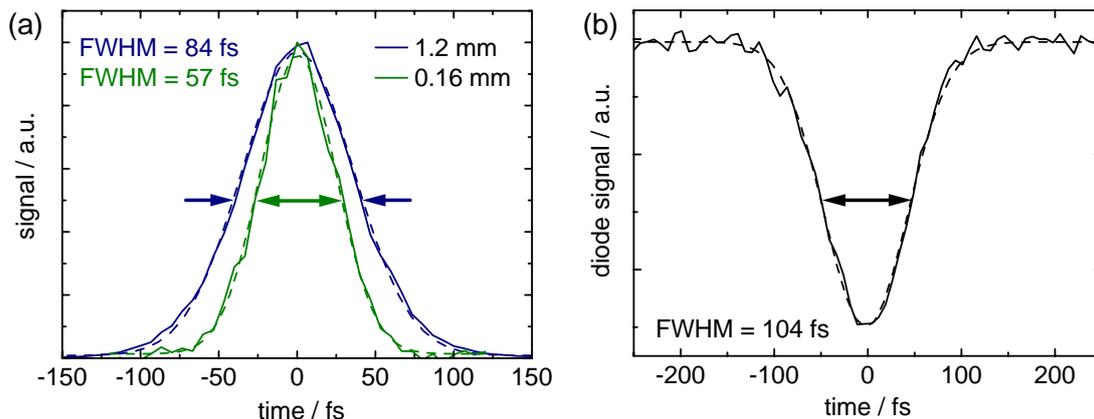
ist so eingestellt, dass die Polarisationsrichtung der Fluoreszenz  $45^\circ$  relativ zu der des Schaltimpulses steht, was gemäß Gleichung 2.4 eine maximale Schalteffizienz gewährleistet. Als Polarisatoren werden Drahtgitterpolarisatoren (ProFlux, PPL04) auf einem 1 mm dicken Quarz-Substrat verwendet. Sie ersetzen die bisher verwendeten Polarisatoren auf einem Corning 1737F Substrat, was zu einer Verbesserung der Transmissionseigenschaften des Aufbaus im UV-Bereich führt. Abbildung 2.6 a verdeutlicht dies anhand der Transmissionsspektren der jeweiligen Polarisatoren. Der trotz dessen beobachtete starke Abfall der Transmission um 400 nm herum ist nicht durch Absorption im Quarz-Substrat zu erklären, welches in diesem Spektralbereich transparent ist. Vielmehr bedarf es für eine weitere Erhöhung der Transmission in diesem Spektralbereich deutlich kleinerer Strukturen der Drahtgitter selbst, deren Linienabstand derzeit etwa 100 nm beträgt. Als Kerr-Medien dienen Quarzglasplatten (Hellma QX bzw. Heraeus Suprasil 1/2) verschiedener Dicke. Wie durch Gleichung 2.5 gezeigt, verbessert ein dickeres Kerr-Medium die Schalteffizienz, wobei die Zeitauflösung des Experimentes dadurch jedoch verschlechtert wird (s. Abb. 2.7). Ein guter Kompromiss bei Fluoreszenz im Sichtbaren wird mit Substraten einer Dicke von 0,3 mm bzw. 0,63 mm gefunden. Zur Verringerung von Dispersionseffekten wird die im UV-Bereich liegende Fluoreszenz der NBA-Isomere mit einem 0,3 mm dicken Kerr-Medium vermessen. Das geschaltete Fluoreszenzlicht wird mit Aluminiumbeschichteten Optiken ( $90^\circ$  off-axis Parabolspiegel, Planspiegel,  $30^\circ$  off-axis) auf das Gitter eines Spektrographen (Acton Research, Spectra Pro 300i,  $f = 300$  mm) abgebildet. Die Unterdrückung von verbleibendem Anregungslicht erfolgt mit geeigneten Langpassfiltern. Am Kerr-Medium gestreutes Schaltlicht wird je nach Spektralbe-

reich der Fluoreszenz mit einem geeigneten Bandpassfilter entfernt. Die Transmissionseigenschaften der verwendeten Filter zeigt Abbildung 2.6 b. Der Spektrograph verfügt über drei Gitter mit Blaze-Wellenlänge/Strichzahl von  $300 \text{ nm}/300 \text{ mm}^{-1}$ ,  $500 \text{ nm}/150 \text{ mm}^{-1}$  und  $800 \text{ nm}/150 \text{ mm}^{-1}$ , mit denen Wellenlängenbereiche von  $280 \text{ nm}$  bzw.  $565 \text{ nm}$  erfasst werden können. Die Detektion der spektral dispergierten Fluoreszenz erfolgt mit einer durch flüssigen Stickstoff gekühlten CCD-Kamera (Princeton Instruments, Spec-10:400B).

### Bestimmung der Apparatefunktion

In einem zeitaufgelösten Experiment beschreibt die Apparatefunktion den zeitlichen Verlauf des Signals, wenn ein (auf der Zeitskala des Experimentes) instantaner Prozess vermessen wird. Sie ist somit direkt mit der Zeitauflösung des Experimentes korreliert. So sind die mit dem Kerr-Aufbau beobachteten Zerfälle der Fluoreszenz stets eine Faltung aus dem tatsächlichen Zerfallsprozess mit dieser Apparatefunktion. Bei der Analyse der Daten (s. Abschnitt 2.3) wird dies entsprechend berücksichtigt. Die verwendete Fitroutine nimmt dazu an, dass die Daten mit einer als Gauss-förmig angenommenen Apparatefunktion gefaltet sind. Gerade bei Prozessen, die auf der Zeitskala der Apparatefunktion oder darunter ablaufen, ist eine genaue Kenntnis der Apparatefunktion von Nöten. Deren Bestimmung sollte möglichst unter denselben Bedingungen wie sie im Experiment vorherrschen erfolgen. Im Idealfall erfolgt sie im Experiment selbst. Das gelingt beispielsweise, wenn zusätzlich zu der Emission einer Probe noch Anregungslicht geschaltet wird. Dieses wird im Experiment aber häufig mit einem Langpassfilter unterdrückt, um eine Überlagerung mit dem Fluoreszenzsignal zu vermeiden. Als weitere Möglichkeit, um unter experimentellen Bedingungen die Apparatefunktion zu bestimmen, kann ein instantaner Prozess wie z.B. Raman-Streuung des Anregungslichtes am Lösungsmittel dienen. Da aber auch dies nicht immer beobachtet wird, muss die Apparatefunktion häufig auf einem anderen Weg bestimmt werden. Hierzu wird eine Streuscheibe an den Probenort gebracht und das so gestreute Anregungslicht zeitaufgelöst vermessen. Die Apparatefunktion als Faltung von Anrege- und Schaltimpuls lässt sich so durch Justage der Kompressoren des NOPA und des OPA optimieren.

Abbildung 2.7 a zeigt Apparatefunktionen bei der Verwendung von Kerr-Medien unterschiedlicher Dicke, die mit gestreutem Anregungslicht einer Wellenlänge von etwa  $530 \text{ nm}$  gemessen wurden. Die gestrichelten Linien zeigen die dazugehörige Anpassung mit einer Gauss-Funktion. Die gute Übereinstimmung belegt, dass die Apparatefunktion des Kerr-Schalters tatsächlich als Gauss-förmig angenommen werden kann. Bei Verwendung eines  $1,2 \text{ mm}$  dicken Kerr-Mediums wird unter optimalen Bedingungen eine Halbwertsbreite von knapp über  $80 \text{ fs}$  erreicht. Mit einem nur  $0,16 \text{ mm}$  dicken Diadeckglas als Kerr-Medium beträgt die Halbwertsbreite der Apparatefunktion nur noch  $56 \text{ fs}$ . Bei einem derart dünnen Kerr-Medium führt dessen endliche Dicke de facto zu keiner Verschlechterung der Zeitauflösung. Dieser spektakuläre Wert wird jedoch – wie schon an der Qualität der Kurve ersichtlich – durch eine

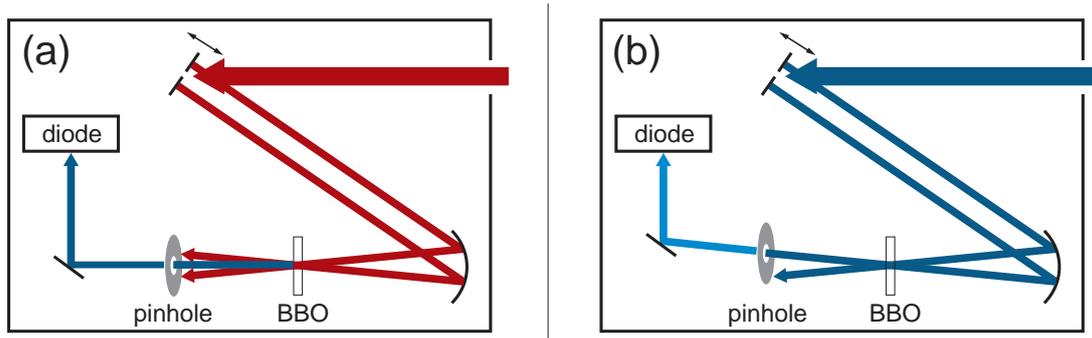


**Abbildung 2.7:** (a) Durch gestreutes Anregungslicht bei 530 nm bestimmte Apparatefunktion des Kerr-Schalters bei der Verwendung von Kerr-Medien der angegebenen Dicken. (b) Mit einem modifizierten Korrelator bestimmte Autokorrelation der verwendeten 270 nm Impulse. Die Impulsdauer ergibt sich damit zu 74 fs. Die gestrichelten Linien markieren jeweils den Gauss-Fit der Messungen.

derart geringe Schalteffizienz erkauft, dass eine tatsächliche Messung unter diesen Bedingungen nur schwer möglich ist.

Bei der Probenanregung mit 270 nm ist diese Methode zur Bestimmung der Apparatefunktion nicht möglich, da das Auslöschungsverhältnis der Polarisatoren bei dieser Wellenlänge nur noch  $\sim 1/7$  beträgt und nicht geschaltetes Licht deswegen für eine zeitaufgelöste Messung nicht mehr ausreichend diskriminiert werden kann. Bei der Kenntnis der Impulsdauern von Schalt- und Anregeimpuls kann die Apparatefunktion aber abgeschätzt werden. Die Bestimmung der Impulsdauer im UV-Bereich ist mit einem konventionellen SHG-Autokorrelator nicht möglich. Eine Autokorrelation in diesem Spektralbereich gelingt jedoch mit einer anderen Methode [55]: In einem üblichen SHG-Autokorrelator wird das in einem nicht-linearen Kristall erzeugte frequenzverdoppelte Licht beobachtet, das aus der Überlagerung zweier zeitlich gegeneinander verschiebbarer Impulse entsteht (s. Abb. 2.8 a). In dem in [55] beschriebenen Aufbau wird stattdessen der durch Zweiphotonenabsorption in einem Material entstehende Verlust an fundamentalem UV-Licht beobachtet. Aufgrund der quadratischen Abhängigkeit der Zweiphotonenabsorption von der eingestrahlten Intensität ist in den beiden Teilstrahlen der Verlust an Intensität bei der Anwesenheit des jeweils zweiten Strahls überproportional größer. So kann analog zur normalen Autokorrelation die Vermessung eines UV-Impulses mit sich selbst erfolgen. Einziger Unterschied zum üblichen Messsignal ist die Tatsache, dass nun eine Verminderung des Signals von einem konstanten Offset aus beobachtet wird. Abbildung 2.7 b zeigt eine so bestimmte Autokorrelation der verwendeten UV-Impulse sowie den entsprechenden Gauss-Fit mit einer Halbwertsbreite von 104 fs. Die Dauer der UV-Impulse ergibt sich nach Division durch  $\sqrt{2}$  zu 74 fs. Zur experimentellen Realisierung

wird der verwendete Standard-Autokorrelator (NOPA-Pal, Fa. Horiba Jobin Yvon, s. Abb. 2.8 a) lediglich dahingehend verändert, dass anstatt des aus der SHG resultierenden Strahls nun einer der beiden Teilstrahlen mit der Photodiode beobachtet wird (s. Abb. 2.8 b). Ebenso wie beim sonst verwendeten Aufbau dient ein BBO-Kristall als nicht-lineares Medium, da BBO bei 270 nm einen im Vergleich mit anderen Materialien (Saphir, Quarz etc.) hohen Zweiphotonen-Absorptionsquerschnitt besitzt [56].



**Abbildung 2.8:** (a) Schema des konventionellen SHG-Autokorrelators zur Bestimmung von Impulsdauern im Sichtbaren und nahen Infrarot. (b) Modifizierter Autokorrelator zur Bestimmung von Impulsdauern im UV-Bereich durch Intensitätsverlust aufgrund von Zweiphotonenabsorption.

Die Breite der Apparatefunktion bei Experimenten mit UV-Anregung kann nun mit der Kenntnis der Länge der UV-Impulse abgeschätzt werden. Sie ergibt sich aufgrund der Faltung von Anrege- und Schaltimpuls aus der quadratischen Addition derer jeweiligen Breiten. Zusätzlich ist jedoch die Verbreiterung der Apparatefunktion aufgrund von Gruppengeschwindigkeitsdispersion im Lösungsmittel und im Kerr-Medium zu berücksichtigen. Mit einer Abschätzung dieser Effekte sollte die Apparatefunktion bei diesen Experimenten etwa 100 fs - 110 fs betragen.

## 2.2 Transiente Absorptionsspektroskopie

Bis auf die in Abschnitt 3.3.2 präsentierten Daten der Ringöffnungsreaktion des Fulgimids wurden alle Experimente zur transienten Absorption an demselben Aufbau durchgeführt, der im Folgenden zuerst vorgestellt wird. Für eine detaillierte Beschreibung sei auf die Referenzen [52, 57] verwiesen. Das vorab erwähnte Lasersystem (Clark CPA 2001) liefert die Lichtimpulse zur Generierung von Anrege- und Abfragelicht. Das Licht zur Probenanregung passiert eine Verfahrsschiene, mit der maximale Verzögerungszeiten von 3 ns einstellbar sind, und wird mit einer Kombination von Polarisator und  $\lambda/2$ -Platte variabel abgeschwächt. Eine Anregungswellenlänge von 387 nm wird durch SHG mit der Laserfundamentalen in einem BBO-Kristall

(Dicke 1 mm) erzeugt. Zur Anregung der Proben im UV-Bereich wird hinter dem ersten BBO-Kristall ein weiterer positioniert (0,5 mm), in dem aus dem 387 nm Licht gemeinsam mit nicht verdoppeltem 775 nm Licht die dritte Harmonische des Lasers bei 258 nm entsteht. Die „Reinigung“ des Strahls von nicht konvertiertem 775 nm bzw. 387 nm Licht erfolgt durch mehrere entsprechende dielektrische Spiegel (HR266 bzw. HR380). Mit einem Chopper-Rad werden die Anregimpulse periodisch abgeblockt und somit erreicht in diesem Fall nur der Abfrageimpuls die Probe. Die Fokussierung des Anregungslichtes auf die Probe erfolgt mit einer Quarzlinse ( $f = 250$  mm). Dort beträgt die Anregungsenergie 300 nJ/Impuls und der Strahldurchmesser wird zu 100  $\mu\text{m}$  bestimmt. Als Abfragelicht wird in Calciumfluorid erzeugtes Weißlicht verwendet. Der Detektionsbereich erstreckt sich typischerweise von etwa 310 - 700 nm. Zur Erzeugung des Weißlichts werden 775 nm Impulse mit einer Energie von 1,5  $\mu\text{J}$ /Impuls auf ein quer zum Strahl bewegtes Calciumfluoridplättchen von 5 mm Dicke fokussiert ( $f = 50$  mm). Die Einstellung der gewünschten Energie erfolgt durch eine Kombination von Polarisator und  $\lambda/2$ -Platte sowie einer Blende. Von dem so generierten Weißlicht wird restliches 775 nm Licht mit einem Filter (BG40) entfernt. Schließlich wird der Strahl mit einem Konkavspiegel ( $f = 100$  mm) unter einem Winkel von  $4^\circ$  relativ zur Anregung auf die Probe fokussiert. Dort wird eine Energie von etwa 20 nJ/Impuls sowie ein Bündeldurchmesser von  $\sim 20$   $\mu\text{m}$  bestimmt. Zur Unterdrückung der Effekte durch Rotationsdiffusion der Moleküle wird der Winkel zwischen den Polarisierungen von Anrege- und Abfragestrahl auf den magnetischen Winkel von  $54,7^\circ$  eingestellt.

Nach der Probe erfolgt zuerst die Dispersion des Messsignals in einem Spektrographen (ISA HR460,  $f = 460$  mm), anschließend die Detektion mit einem Diodenarray (Tec5 AG, 512 Pixel, 16 bit), welches mit der Wiederholrate des Lasers ausgelesen wird [52]. Aufgrund von Dispersion erfahren die spektralen Komponenten des Weißlichtes beim Durchgang durch die optischen Komponenten eine relative Verschiebung ihrer Zeitnullpunkte zueinander. Diese Verschiebung wird für jede Messung bestimmt und die Daten werden entsprechend korrigiert. Hierzu wird das Weißlicht nach der Probe mit einem Polarisator ausgelöscht und dann lediglich das Lösungsmittel konventionell vermessen. Der durch den starken Anregimpuls im Lösungsmittel induzierte Kerr-Effekt sorgt dafür, dass die Polarisation des Weißlichts gedreht wird und dies teilweise den Polarisator passieren kann. Aus dem so gewonnenen zeitlichen Verlauf des Weißlichts lassen sich sowohl dessen Dispersion als auch die Apparatefunktion bestimmen [17, 52]. Diese Messung gibt auch Aufschluss über die Größe eines möglichen störenden Signalbeitrages des Lösungsmittels bei den Messungen an den Proben. Unter den vorherrschenden Bedingungen ist dieser Beitrag stets so klein, dass von einer Subtraktion des Lösungsmittelsignals von den Signalen der Proben abgesehen wird.

Ebenso wie bei den Experimenten am Kerr-Schalter befindet sich die Probenlösung in einem Durchflusskreislauf, bei dem ein Austausch des Probenvolumens zwischen zwei aufeinander folgenden Laserschüssen sichergestellt ist. Bei Anregung mit 258 nm Licht befindet sich die Probe im oben beschriebenen drahtgeführten

Flüssigkeitsjet. Eine Durchflussküvette mit 1 mm optischen Weg wird bei Anregung der Probe bei 387 nm verwendet. Die optische Dichte der Proben bei der jeweiligen Anregungswellenlänge beträgt etwa 1,5.

Die in Abschnitt 3.3.2 beschriebene transiente Absorption des Fulgimids erfolgt an einem anderen Aufbau: Ein Titan-Saphir basiertes Oszillator/Verstärker-System [58] liefert hier Laserimpulse bei 800 nm, mit denen zwei NOPA der in [50, 59] beschriebenen Bauart zur Erzeugung von Anrege- und Abfrageimpulsen betrieben werden. Die Anregung erfolgt bei 540 nm mit einer Energie von 150 nJ/Impuls. Zur Abfrage dient NOPA-Licht in einem spektralen Bereich von 550 nm bis 750 nm. Auch hier sind die Polarisierungen der beiden Strahlen im magischen Winkel zueinander eingestellt. Das Abfragelicht wird nach der Probe in einem Spektrographen (Fa. Jobin Yvon) dispergiert und mit einer Diodenzeile detektiert. Die Zeitauflösung des Experiments wird mittels Kreuzkorrelation von Anregungs- und Abfrageimpulsen bestimmt und beträgt 40 fs. Die Probe mit einer optischen Dichte von ungefähr 1 bei der Anregungswellenlänge befindet sich in einem Kreislauf mit einer Durchflussküvette von 200  $\mu\text{m}$  optischer Weglänge. Die Bestimmung der Korrektur der Dispersion des Abfragelichts erfolgt durch Vermessung des kohärenten Artefaktes in einem Experiment mit dem Lösungsmittel als Probe. Das Signal dieses Artefaktes wird zudem – entsprechend skaliert – vom Signal der tatsächlichen Probe subtrahiert.

An einem weiteren Aufbau erfolgt die Messung von Xanthon bzw. dem Xanthonpeptid (Abschnitt 4.2). Auch hier werden die Femtosekunden-Impulse von einem 1 kHz Oszillator/Verstärker-System auf Titan-Saphir Basis erzeugt. Das Anregelicht bei 340 nm mit einer Energie von 350 nJ/Impuls wird mit einem NOPA und anschließender SHG erzeugt. Die Abfrage erfolgt mit breitbandigem Calciumfluorid-Weißlicht mit anschließender Vielkanaldetektion in einem spektralen Bereich von 400 nm bis 700 nm. Auch hier sind die Polarisierungen von Anrege- und Abfragelicht im magischen Winkel zueinander eingestellt und die Apparatefunktion des Experimentes hat eine Halbwertsbreite von 200 fs. Die Proben in einer Durchflussküvette mit 0,5 mm optischem Weg werden in einem Kreislauf umgepumpt. Die optische Dichte bei der Anregungswellenlänge beträgt 0,5. Für eine detailliertere Beschreibung des Aufbaus sei auf [60] (sowie zitierte Literatur) verwiesen.

## 2.3 Analyse der Daten

### 2.3.1 Korrekturen der Fluoreszenzdaten

Die am Probenort im Kerr-Aufbau ausgelöste Fluoreszenz durchläuft noch einige optische Komponenten, bevor sie das Kerr-Medium passiert. Dies sind das Lösungsmittel, gegebenenfalls eine Küvettenrückwand, der erste Polarisator sowie das Kerr-Medium selbst. Unterschiedliche Gruppengeschwindigkeiten in diesen Materialien resultieren in unterschiedlichen Laufzeiten des Lichts durch diese Materialien und bewirken so eine zeitliche Verzerrung der einzelnen spektralen Komponenten der

Emission. Diese Gruppengeschwindigkeitsdispersion wird für jedes Experiment berechnet und der Zeitnullpunkt der Daten wird jeweils um den entsprechenden Betrag korrigiert. Der wellenlängenabhängige Brechungsindex der einzelnen optischen Komponenten wird dazu mit der Sellmaier- oder der Cauchy-Formel [48] genähert, wobei die entsprechenden Materialkonstanten aus der Literatur entnommen werden (z.B. [61–63]). Die Validität dieser Methode ist in früheren Arbeiten durch Vergleich von simulierter mit tatsächlicher Dispersion von am Probenort erzeugten Weißlicht überprüft worden [17, 49]. Die Korrektur der Emission bezüglich der spektralen Sensitivität des Aufbaus ist in Abschnitt 2.1.1 detailliert beschrieben. Zeitaufgelöste Daten benötigen allerdings noch eine zusätzliche spektrale Korrektur. Diese resultiert aus der durch Gleichung 2.5 beschriebenen quadratischen Abhängigkeit der Schalteffizienz beim Kerr-Effekt von der Fluoreszenzwellenlänge  $\lambda_{Fl}$ . Diese Verquickung führt zu einer schlechteren Schalteffizienz bei größeren Wellenlängen und wird mit einem Faktor von  $\lambda^2$  aus den Daten korrigiert.

Der bestehende Kerr-Aufbau ist zur Bestimmung von Fluoreszenzlebensdauern im Femto- bis Pikosekunden-Bereich optimiert. Langsamere Beiträge der Emission eines Fluorophors – z.B. auf der Zeitskala von Nanosekunden – würden am Kerr-Aufbau nicht erfasst werden. Dies ist darauf zurückzuführen, dass bei langsamen Prozessen das durch die gekreuzten Polarisatoren dringende Fluoreszenzlicht (etwa 0,1%) nicht ausreichend gegen den geschalteten Anteil der Emission diskriminiert werden kann und folglich im Rauschen untergeht. Eine Überprüfung auf die Existenz zusätzlicher, langsamer Komponenten kann jedoch erfolgen, indem das statische Fluoreszenzspektrum  $S_{cw}(\lambda)$  mit dem entlang der Zeitachse integrierten transienten Signal

$$S_{int}(\lambda) = \int_0^{\infty} S(\lambda, t) dt \quad (2.6)$$

verglichen wird. Nach der bereits erwähnten  $\lambda^2$ -Korrektur sollte sich  $S_{int}(\lambda)$  lediglich in einem von der Wellenlänge unabhängigen Faktor von  $S_{cw}(\lambda)$  unterscheiden.

### 2.3.2 Ratenmodell und Modellierung der Daten

Zur Quantifizierung der experimentell gewonnenen Daten werden diese durch eine Summe aus exponentiellen Zerfällen bzw. Anstiegen modelliert. Einer solchen Behandlung liegt ein kinetisches Ratenmodell zugrunde, das die Existenz wohl definierter Zustände voraussetzt. Es ist jedoch einige Skepsis darüber angebracht, ob dies bei der Analyse der Daten aus ultraschneller Spektroskopie immer gerechtfertigt ist. Gerade derartig häufig beobachteten Phänomenen wie Wellenpaketsbewegung (z.B. [10, 64]), Schwingungsrelaxation (z.B. [65, 66]) oder dynamischer Solvation (z.B. [67, 68]) fehlt die eben genannte Voraussetzung. Deren Beschreibung durch Exponentialfunktionen stellt also allenfalls eine mit Vorsicht zu genießende Näherung dar.

Die im Folgenden beschriebene mathematische Analyse der Daten aus der Absorptions- und der Fluoreszenzspektroskopie erfolgt mit dem Ziel, die nach der Pho-

toanregung auftretenden Intermediate bezüglich ihrer spektralen Eigenschaften und Lebensdauer zu charakterisieren. Hierbei wird davon ausgegangen, dass die verschiedenen auftretenden Intermediate der Anzahl  $n$  durch ihre Population  $N_i$  und die dazugehörigen molaren Extinktionskoeffizienten  $\epsilon_{i,\lambda}$  bzw. den Emissionsquerschnitt  $\rho_{i,\lambda}$  beschrieben werden können. Die nach der Photoanregung des nicht fluoreszierenden Grundzustandes  $i = 0$  ablaufenden zeitlichen Veränderungen der verschiedenen Populationen können durch ein Ratengleichungssystem modelliert werden, bei dem die Ratenkonstanten  $k_{ij}$  den Übergang vom Zustand  $j$  in den Zustand  $i$  beschreiben:

$$\begin{aligned} \frac{dN_i}{dt} &= \sum_{j=1}^n k_{ij} N_j \quad \text{für } i = 1 \dots n \quad \text{oder} \\ \mathbf{N}' &= \mathbf{A}\mathbf{N} \end{aligned}$$

Hierbei notiert die untere Zeile die korrespondierende Matrixschreibweise. Dabei beinhaltet  $\mathbf{N}'$  die Änderungen der Populationen mit der Zeit,  $\mathbf{N}$  die zeitabhängigen Populationen selbst und  $\mathbf{A}$  ist die Ratenmatrix. Für ein solches lineares homogenes Gleichungssystem erster Ordnung mit  $n$  Gleichungen lässt sich die Lösung als eine Linearkombination von exponentiellen Zerfällen schreiben [69]:

$$N_i(t) = \sum_{j=0}^n N_{ij} e^{-k_j t} \quad (2.7)$$

Die Koeffizienten  $N_{ij}$  können aus den Eigenvektoren der Ratenmatrix  $\mathbf{A}$  für jeden Eigenwert  $k_j$  zusammen mit den entsprechenden Anfangsbedingungen erhalten werden. Für eine detaillierte Beschreibung dieses Formalismus siehe Lit. [69, 70]. Die zeitabhängige Population  $N_i(t)$  des Intermediates  $i$  ist aber im Experiment oft nicht direkt zugänglich. Das gemessene Signal stellt bei der entsprechenden Detektionswellenlänge  $\lambda$  häufig eine Überlagerung aus den Signalen aller zum Zeitpunkt  $t$  vorhandenen Spezies dar. Im Falle der transienten Absorption ist diese Überlagerung noch mit der Differenz der Extinktionskoeffizienten  $\Delta\epsilon = \epsilon_i - \epsilon_0$  von Intermediat  $i$  und dem Grundzustand gewichtet – im Emissionsexperiment mit dem Emissionsquerschnitt  $\rho_{i,\lambda}$  der jeweiligen Spezies. Für die experimentell gemessene Absorptionsänderung  $\Delta A_\lambda(t)$  bzw. das Fluoreszenzsignal  $F_\lambda(t)$  ergibt sich dann:

$$\begin{aligned} \Delta A_\lambda(t) &= d \sum_{i=0}^n \Delta\epsilon_{i,\lambda} N_i(t) \quad \propto \quad \sum_{j=0}^n a_{j,\lambda} e^{-k_j t} \\ F_\lambda(t) &\propto \sum_{i=1}^n \rho_{i,\lambda} N_i(t) \quad \propto \quad \sum_{j=1}^n a_{j,\lambda} e^{-k_j t} \end{aligned} \quad (2.8)$$

Hierbei ist  $d$  die Schichtdicke der Probe. Zur rechten Seite von Gleichung 2.8 gelangt man durch Einsetzen von Gleichung 2.7 in den linken Teil mit anschließender

Vertauschung der Summation. Die Größen  $\Delta\epsilon_{i,\lambda}$  sowie von  $k_{ij}$  abhängige Terme, die sich aus der Lösung des Ratengleichungssystems ergeben, werden dabei in dem prä-exponentiellen Faktor  $a_{j,\lambda}$  versteckt. Aus der Abhängigkeit dieser Amplituden  $a_{j,\lambda}$  von der Wellenlänge  $\lambda$  resultiert die Bezeichnung *Zerfalls-assoziierte Spektren*, da es zu jeder Zerfallszeit  $k_j^{-1}$  ein solches Amplitudenspektrum gibt. Sie sind nicht mit den direkt im Experiment gemessenen und zu einer bestimmten Verzögerungszeit aufgenommenen *transienten Spektren* zu verwechseln. Weiterhin ist es wichtig zu bemerken, dass sich die experimentellen Daten durch eine Summe von exponentiellen Zerfällen beschreiben lassen, unabhängig davon, ob mikroskopisch zwischen den beteiligten Zuständen ein einfacher sequentieller Zerfall oder ein beliebig kompliziert verzweigtes Schema vorliegt.

Zur Veranschaulichung sei ein einfaches aber häufig auftretendes Beispiel diskutiert: Ein sequentieller Zerfall mit drei Zuständen  $N_1 \rightarrow N_2 \rightarrow N_3$ . Hier kann es sich bei  $N_1$  beispielsweise um die initiale Population im optisch angeregten Zustand und bei  $N_2$  und  $N_3$  um nachfolgend populierte Intermediate handeln. Das Ratengleichungssystem für die zeitliche Veränderung der einzelnen Populationen kann wie folgt angesetzt werden:

$$\begin{aligned}\frac{dN_1}{dt} &= -k_1 N_1 \\ \frac{dN_2}{dt} &= k_1 N_1 - k_2 N_2 \\ \frac{dN_3}{dt} &= k_2 N_2\end{aligned}$$

Mit dem in [69] detailliert erklärten Formalismus zu Lösung dieses Problems ergeben sich die gesuchten Zeitverläufe  $N_i(t)$ . Unter Verwendung der Randbedingung, dass am Zeitnullpunkt lediglich Zustand 1 mit einer auf 1 normierten Population bevölkert ist, folgt:

$$\begin{aligned}N_1(t) &= e^{-k_1 t} \\ N_2(t) &= \frac{k_1}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}) \\ N_3(t) &= \frac{k_1}{k_2 - k_1} e^{-k_2 t} - \frac{k_2}{k_2 - k_1} e^{-k_1 t} + 1\end{aligned}\tag{2.9}$$

In Abbildung 2.9 a,b sind die Zeitverläufe dieser Bevölkerungen für zwei verschiedene Verhältnisse von  $k_1/k_2$  aufgetragen. Die Population von Zustand  $N_1$  zerfällt monoexponentiell, die von Zustand  $N_3$  steigt monoton und verzögert an. Die Stärke dieser Verzögerung sowie zu welchem Grad sich überhaupt Population im Zustand  $N_2$  aufbaut hängt vom Verhältnis der  $N_2$  be- und entvölkernden Raten ab. Für die Interpretation der experimentellen Daten erwächst daraus eine wichtige Konsequenz:

Nur im Falle von  $k_1 \gg k_2$  lassen sich aus den transienten Spektren die ungefähren (gesuchten) Spektren des Zustandes  $i$  ablesen. Dies ist im unteren Teil von Abbildung 2.9 veranschaulicht: Hier werden für die Spezies  $N_1$ ,  $N_2$  und  $N_3$  Gauss-förmige Spektren unterschiedlicher Amplitude angenommen (durchgezogene Linien in Abb. 2.9 c,d). Das gemessene Signal zu einer bestimmten Zeit  $t$  entspricht der Summe dieser Spektren gewichtet mit den entsprechenden Populationen  $N_i(t)$ .

In einem Fluoreszenzexperiment wäre das gemessene Signal  $F_\lambda(t)$  durch den jeweiligen Emissionsquerschnitt  $\rho_{i,\lambda}$  und die Populationen  $N_i(t)$  bestimmt. Einsetzen der  $N_i(t)$  aus Gleichung 2.9 in die untere Zeile von Gleichung 2.8 liefert nach entsprechender Umstellung:

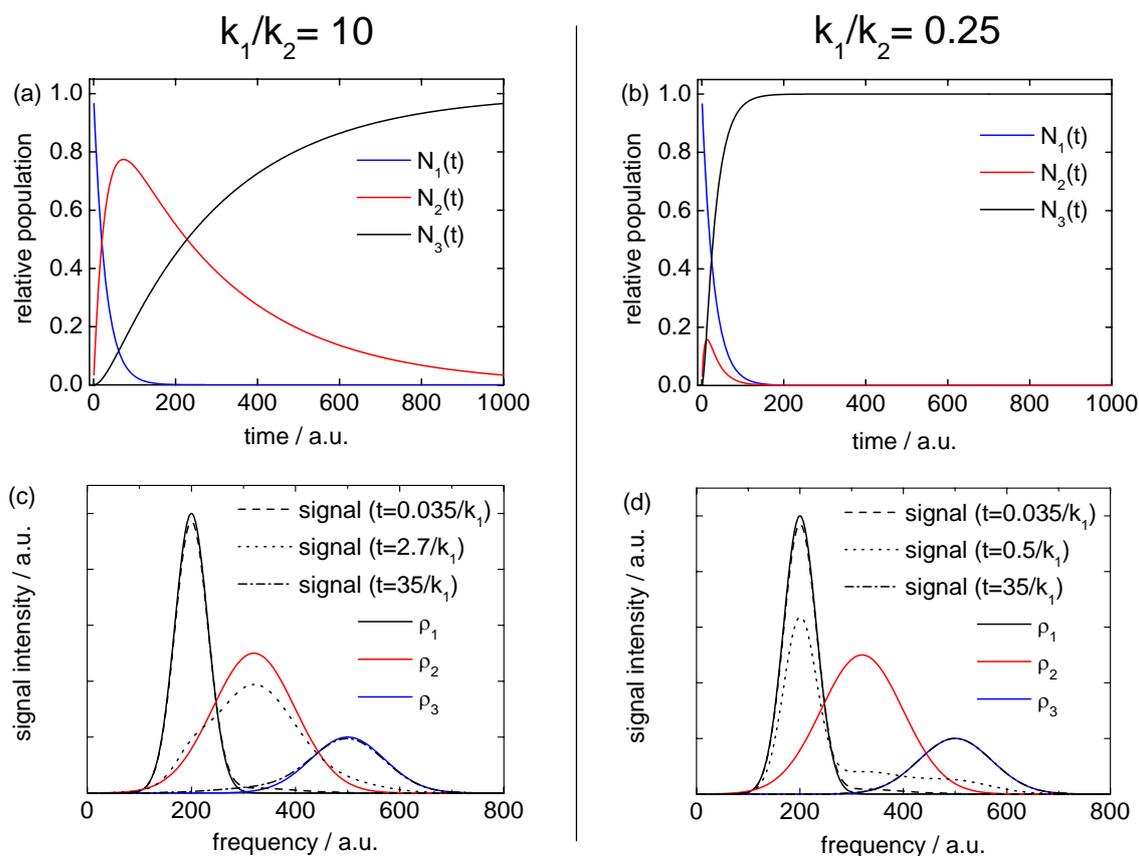
$$\begin{aligned} F_\lambda(t) &\propto e^{-k_1 t} \left( \rho_{1,\lambda} + \rho_{2,\lambda} \frac{k_1}{k_2 - k_1} - \rho_{3,\lambda} \frac{k_2}{k_2 - k_1} \right) \\ &\quad + e^{-k_2 t} \left( \rho_{3,\lambda} \frac{k_1}{k_2 - k_1} - \rho_{2,\lambda} \frac{k_1}{k_2 - k_1} \right) + \rho_{3,\lambda} \\ &\propto a_{1,\lambda} e^{-k_1 t} + a_{2,\lambda} e^{-k_2 t} + \text{const.} \end{aligned} \quad (2.10)$$

Handelt es sich bei Zustand  $N_3$  um den elektronischen Grundzustand, ist dieser in einem Fluoreszenzexperiment natürlich nicht mehr sichtbar und der jeweils letzte Term in beiden Zeilen von Gleichung 2.10 entfällt. In jedem Fall ist es wichtig zu bemerken, dass die präexponentiellen Faktoren  $a_{j,\lambda}$  – also die Zerfalls-assoziierten Spektren – eine Funktion der Zerfallskonstanten  $k_j$  sind. Gilt allerdings  $k_1 \gg k_2$ , vereinfacht sich Gleichung 2.10 deutlich: Die Amplitudenspektren  $a_{j,\lambda}$  enthalten dann lediglich die *Differenzen* der Emissionsquerschnitte (bzw. im Absorptionsexperiment die der Extinktionskoeffizienten  $\Delta\epsilon_{j,\lambda}$ ) beim Übergang von Zustand  $j \rightarrow i$ . Dies ist aber keinesfalls immer gegeben. Um die tatsächlichen Spektren der beteiligten Zustände zu erhalten, ist die Kenntnis der Ratenmatrix  $\mathbf{A}$  nötig. In dem hier gezeigten Beispiel war diese von vornherein bekannt, schließlich ist ein sequentieller Zerfall vorausgesetzt worden. Tatsächlich kann die Ratenmatrix nicht aus einem einzelnen optischen Experiment gewonnen werden. Für ein Beispiel zur Bestimmung der tatsächlichen Zustandsspektren aus verschiedenen Experimenten an einer photoreaktiven Verbindung siehe Lit. [71].

Schließlich muss bei der Datenanpassung noch die Faltung der durch Gleichung 2.8 genäherten Prozesse mit einer Apparatefunktion endlicher Länge berücksichtigt werden. In der verwendeten Anpassroutine geschieht dies unter der Annahme, dass das Messsignal als Faltung einer Gauss-förmigen Apparatefunktion mit dem rechten Teil von Gleichung 2.8 beschrieben werden kann:

$$S_\lambda(t) = IRF \otimes \left( \sum_{j=1}^n a_{j,\lambda} e^{-k_j(t-t_0(\lambda))} \right) \quad \text{mit } t - t_0 \geq 0 \quad (2.11)$$

Der hier zusätzlich eingeführte Parameter  $t_0(\lambda)$  wird bei der Anpassung eines Datensatzes nur optional verwendet. Er beschreibt eine von der Wellenlänge abhängige



**Abbildung 2.9:** (a),(b) Zeitverläufe der Populationen dreier Zustände bei sequentiellen Zerfällen mit unterschiedlichen Verhältnissen der Ratenkonstanten  $k_1$  und  $k_2$ . (c),(d) Unter der Annahme Gauss-förmiger Spektren dieser drei Zustände (durchgezogene Linien) ergeben sich daraus zu bestimmten Zeiten transiente Spektren (unterbrochene Linien). Wie stark diese die beteiligten Zustände repräsentieren hängt wiederum deutlich vom Verhältnis  $k_1/k_2$  ab.

Verschiebung des Zeitnullpunktes. Werden rein exponentielle Prozesse beobachtet ist dies natürlich unphysikalisch. Tatsächlich kann aber ein nicht-exponentieller Prozess wie z.B. eine dynamische Stokes-Verschiebung so näherungsweise erfasst werden.

## 2.4 Proben und Lösungsmittel

Das im Kapitel 3 untersuchte Fulgimid mit dem systematischen Namen 3-(1-(6-Brom-1,2-dimethyl-1*H*-indol-3-yl)-ethyliden)-1-methyl-4-(propan-2-yliden)pyrrolidin-2,5-dion) wurde in der Gruppe Rück-Braun (TU Berlin) synthetisiert [72]. Die Aufreinigung erfolgt ebenso dort wie die Charakterisierung mittels NMR-Spektroskopie und HPLC. Da es sich um eine photochrome Substanz handelt, wird bei der Einwa-

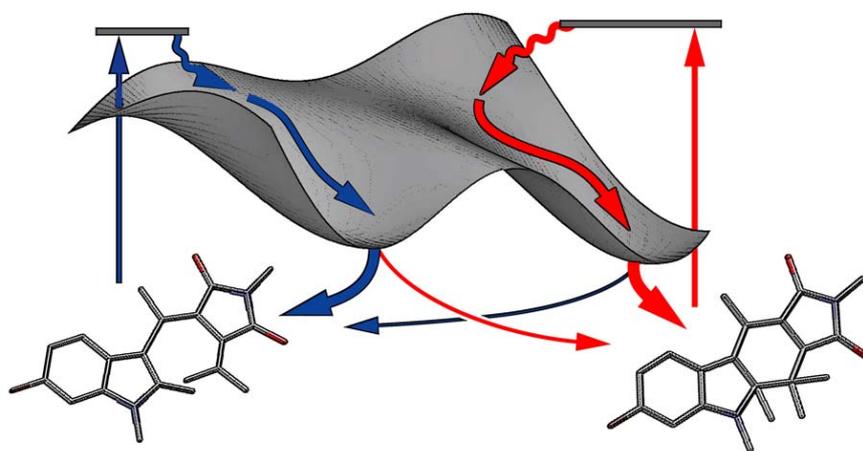
ge, Lagerung und sonstiger Handhabung der Proben auf möglichst geringen Lichteinfall geachtet. Im Experiment befindet sich die Probenlösung in einem Durchflusskreislauf. Um bei der in Abschnitt 3.3.1 beschriebenen Reaktion  $E \rightarrow C$  über den Zeitraum der Messung keine größeren Mengen von C-Isomer zu akkumulieren, wird die Probe während des Experimentes mit einer Kaltlichtlampe (Schott KLC2500 mit Filtern GG400, KG5) bestrahlt und entstandenes C-Isomer so wieder zum E-Isomer umgesetzt.

Die Isomere von Nitrobenzaldehyd, die in Abschnitt 4.4 untersucht werden, ebenso wie der Triplet-Quencher 1-Methylnaphthalin sind kommerziell erhältlich (*o*-NBA (Merck > 99%), *m*-NBA (Aldrich 99%), *p*-NBA (Aldrich 98%), 1-Methylnaphthalin (Fluka  $\geq 97\%$ ). Xanthon ebenso wie das Xanthonpeptid stammen aus der Gruppe Kieflaber (TU München). Das Xanthonpeptid besteht aus 2-Xanthonensäure, die *N*-terminal mit der Aminosäuresequenz (Pro)<sub>5</sub>-Phe-Ser-Arg-Ser-Arg-Gly-CONH<sub>2</sub> verknüpft ist. Die Synthese erfolgt gemäß der Beschreibung in [73]. Das Xanthonderivat 2-Ethylthioxanthon sowie die Schutzgruppe mit dem Arbeitsnamen T7S2OH (Struktur s. Kapitel 4) wurden von der Gruppe Steiner (Universität Konstanz) zur Verfügung gestellt. Die Synthese der Schutzgruppe ist in [36] beschrieben.

Die verwendeten Lösungsmittel sind selbstverständlich von spektroskopischer Reinheit (Acetonitril (Merck Uvasol, Sigma Aldrich Chromasolv), Ethanol (Merck Uvasol), Toluol (Merck Uvasol), Wasser (Merck LiChrosolv)). Trotzdem stellt die Autofluoreszenz des Lösungsmittels bzw. die von darin enthaltenen Verunreinigungen gerade bei den Emissionsmessungen von extrem schwachen Fluorophoren wie Nitrobenzaldehyd ein Problem dar. Selbst bei frisch geöffneten Flaschen kann das Fluoreszenzsignal des Lösungsmittels größer oder von derselben Größenordnung sein als das der zu untersuchenden Substanz. Die Größe dieses Störsignals variiert sowohl von Charge zu Charge als auch von Flasche zu Flasche. Für die vorgestellten Messungen an den Isomeren von Nitrobenzaldehyd wird ausschließlich Lösungsmittel verwendet, dessen Autofluoreszenz deutlich geringer ist als die der Probe.



### 3 Untersuchung einer pericyclischen Ringschluss- und Ringöffnungsreaktion



#### 3.1 Der Woodward-Hoffmann-Formalismus

In Anbetracht der unzähligen Reaktionen, die alleine in der organischen Chemie mittlerweile entdeckt wurden, ist es bemerkenswert, dass sie sich alle zu einer kleinen Anzahl an fundamentalen Reaktionstypen zuordnen lassen. Zu diesen zählen zum Beispiel Substitutionsreaktionen - nucleophil oder elektrophil, Additionen oder Eliminierungen. In den sechziger Jahren des letzten Jahrhunderts wurde eine Reihe von Reaktionen intensiv untersucht, die in keines der bekannten Schemata einzuordnen waren. Diesen war gemein, dass sie sich kaum durch polare Reagenzien, Variationen der Lösungsmittelpolarität, Katalysatoren oder Radikalstarter beeinflussen ließen. Die hartnäckige Resistenz dieser Reaktionen ihrer mechanistischen Aufklärung gegenüber brachte ihnen den resignierend klingenden Beinamen „no mechanism reactions“ ein [74].

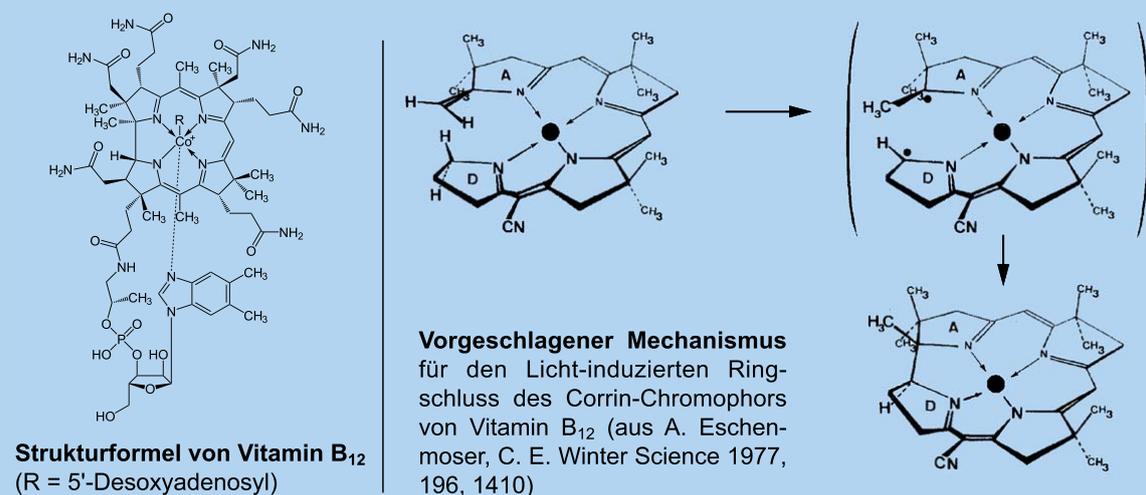
Ihre letztendliche Aufklärung gelang durch teils unabhängige Arbeiten von Fukui, Dewar, Zimmermann, Woodward und Hoffmann sowie weiterer Forscher [24,

74, 75]. Allen Erklärungsansätzen für diesen Reaktionstyp war gemein, dass sie die Grenzorbitale - also die in der Energie höchsten besetzten und niedrigsten unbesetzten Molekülorbitale - für den Reaktionsverlauf verantwortlich machen. In einer Reihe von Publikationen im Journal of the American Chemical Society stellten 1965 Woodward und Hoffmann anhand von Beispielen eine Reihe von Regeln zur Erklärung dieser Reaktionen auf und wurden so namensgebend für das Konzept der *orbital-kontrollierten* oder auch *pericyclischen Reaktionen* [24] (sowie zitierte Literatur). Eine Vielzahl bisher unerklärter Reaktionen ließ sich nun verstehen und etliche bis dato unbekannte oder für unmöglich gehaltene Reaktionen wurden basierend auf diesem Konzept erfolgreich exploriert. Einen bahnbrechenden Erfolg feierten die Woodward-Hoffmann-Regeln kurz nach ihrer Publikation, da sie einen Schlüsselschritt bei der Totalsynthese von Vitamin B<sub>12</sub> ermöglichten, einem der komplexesten bis heute synthetisierten Moleküle (siehe Kasten „Die Synthese von Vitamin B<sub>12</sub>“ [76]).

Die Woodward-Hoffmann-Regeln beschrieben unter anderem explizit den Ausgang bestimmter Licht-induzierter Reaktionen, welche sich somit prinzipiell zum Studium mittels hoch-zeitaufgelöster Spektroskopie eignen. Im folgenden Abschnitt 3.1.1 wird der Woodward-Hoffmann-Formalismus kurz anhand eines für diese Arbeit relevanten Beispiels eingeführt. Es werden die Fragen aufgeworfen, welche spektroskopischen Konsequenzen sich aus diesem Modell ergeben und wie sich dessen Validität mittels ultraschneller Spektroskopie überprüfen lässt. Als Modellsystem eines photo-reaktiven Systems, das einen pericyclischen Ringschluss bzw. eine Ringöffnung eingeht, werden in Abschnitt 3.2 die technologisch relevanten Fulgimide eingeführt sowie ein Überblick über bisherige Arbeiten an ähnlichen System gegeben. Erstmals wurden im Rahmen dieser Arbeit Hin- und Rückreaktion eines solchen Systems mit ultraschneller Absorptions- und Fluoreszenzspektroskopie untersucht. Im Abschnitt 3.3 werden die Ergebnisse dieser Experimente vorgestellt und diskutiert. Besonders die transiente Fluoreszenzspektroskopie ermöglicht es hier, einen bisher unbekanntenen Blick auf eines der spannendsten Konzepte der modernen Chemie zu werfen.

## Die Synthese von Vitamin B<sub>12</sub>

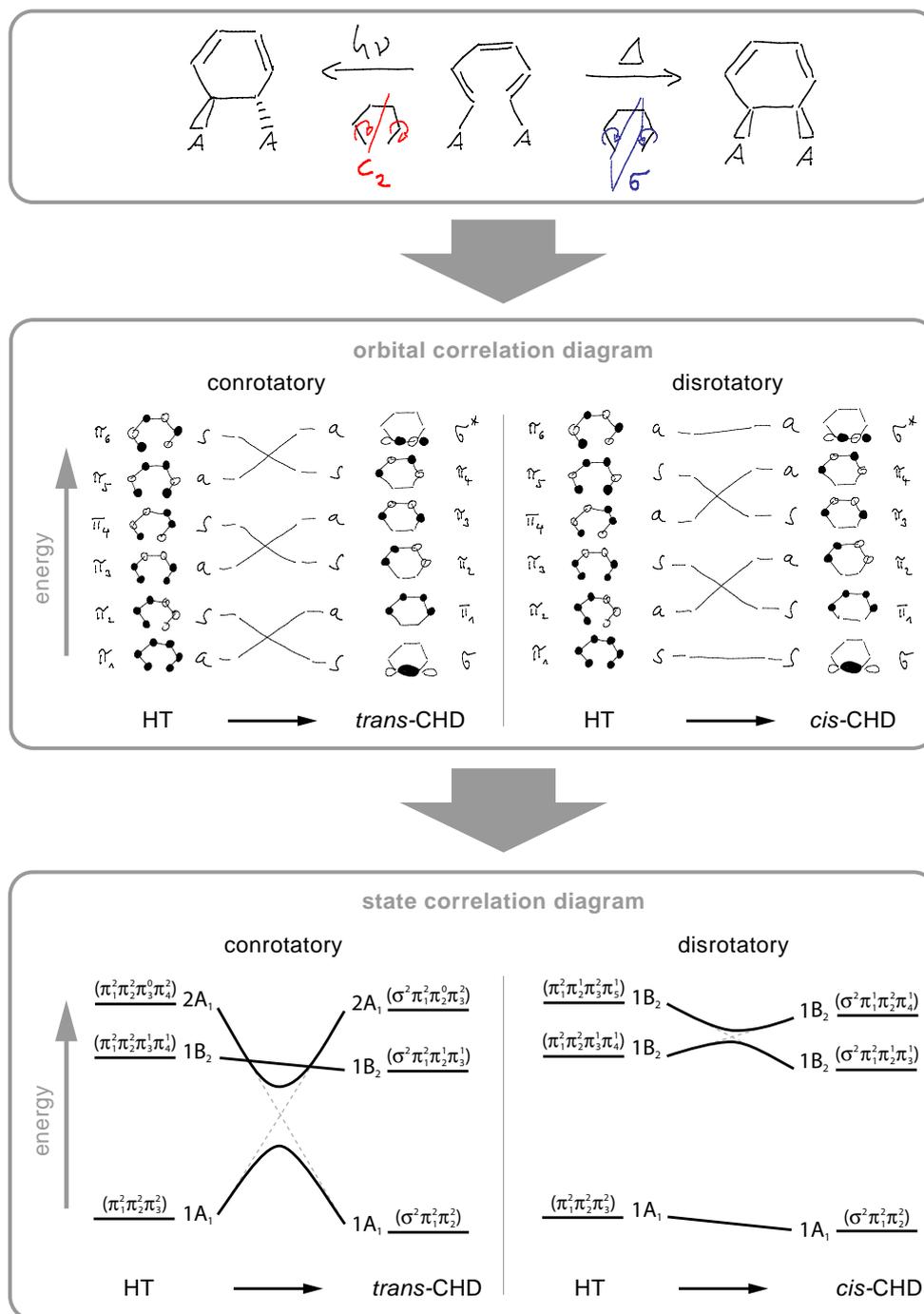
Das Streben der Chemiker danach, die kompliziertesten in der Natur vorkommenden Moleküle aus eigenen Kräften herzustellen, erreichte in den sechziger Jahren des letzten Jahrhunderts mit der Totalsynthese von Vitamin B<sub>12</sub> einen Höhepunkt (Struktur s. Abb.). Über zwölf Jahre lang arbeiteten hierbei die Gruppen um R. B. Woodward von der Harvard University und A. Eschenmoser von der ETH Zürich fieberhaft an der Synthese, um letztendlich 1972 zum Erfolg zu gelangen. Dabei wurden zwei parallele Synthesestrategien verfolgt, um die einzelnen – in Dutzenden stereospezifischen Syntheseschritten hergestellten – Vorstufen zum zentralen Ringsystem, dem Corrinergüst, zusammenzuschließen [77]. Der Schlüsselschritt auf einer der beiden Routen war ein photochemisch induzierter [1,16] H-Transfer gefolgt vom Ringschluss des Corrinergüsts (s. Abb.) [76]. Beide Reaktionen verliefen stereochemisch hochselektiv und stellten eine direkte Anwendung der gerade erst entwickelten Woodward-Hoffmann-Regeln dar.



### 3.1.1 Der Mechanismus pericyclischer Reaktionen

Als Charakteristikum pericyclischer Reaktionen gilt, dass sich die Bindungsverhältnisse während der Reaktion durch eine konzertierte Verschiebung der Elektronen verändern und dabei ein cyclischer Übergangszustand durchlaufen wird [24]. Ein prominentes Beispiel ist die Isomerisierung von Hexatrien (HT) zu Cyclohexadien (CHD) bzw. die entsprechende Rückreaktion. Das HT/CHD-Strukturmotiv stellt den reaktiven Kern der in der vorliegenden Arbeit untersuchten Fulgimide dar und ist somit eine genauere Betrachtung wert. Die Reaktion ist im oberen Teil von Abbildung 3.1 dargestellt. Zur besseren Veranschaulichung des Reaktionsablaufes befinden sich zwei *trans*-ständige Substituenten A (z. B. Alkylgruppen oder Halogene) an den beiden Enden der HT-Kette. Experimentell findet man, dass eine thermische Reaktion zu einem CHD-Isomer führt, bei dem die A-Gruppen auf derselben Seite des

### 3 Untersuchung einer pericyclischen Ringschluss- und Ringöffnungsreaktion



**Abbildung 3.1:** Schematische Darstellung des Woodward-Hoffmann-Formalismus anhand des Ringschlusses von Hexatrien. Die Orbitale sind in einer Hückel-Schreibweise je nach Vorzeichen der Wellenfunktion in schwarz oder weiß gekennzeichnet.

CHD-Ringes stehen (*cis*). Erfolgt die Reaktion photochemisch - also durch elektronische Anregung von HT - wird selektiv das *trans*-Isomer von CHD gebildet, bei dem die Substituenten *A* auf unterschiedlichen Seiten des Ringes stehen. Den Übergang von HT zum *cis*-Isomer kann man sich durch gegenläufige Rotation der beiden Gruppen *A* vorstellen. Im Zuge dieser Rotation werden die drei  $\pi$ -Bindungen im HT zu einer  $\sigma$ -Bindung und zwei  $\pi$ -Bindungen umgelagert. Dieser Reaktionsverlauf wird als *disrotatorisch* bezeichnet. Analog dazu ist die Reaktion von HT zum *trans*-Isomer von CHD durch gleichsinnige Rotation der *A*-Substituenten zu verstehen - dem so genannten *konrotatorischen* Ringschluss.

Bei der Analyse bzw. Planung einer pericyclischen Reaktion wird im Folgenden geprüft, welches Symmetrieelement während der entsprechenden Reaktion erhalten bleibt. Die an der Reaktion beteiligten Molekülorbitale werden dann bezüglich dieser - während der Reaktion erhaltenen - Symmetrieeoperation untersucht und klassifiziert. Die Begründung für dieses Vorgehen resultiert aus einer fundamentalen Überlegung [78, 79]: Besitzt ein Molekül ein Symmetrieelement  $\hat{R}$ , dann müssen alle physikalisch-chemischen Eigenschaften des Moleküls bei Anwendung von  $\hat{R}$  unverändert bleiben. Quantenmechanisch ausgedrückt bedeutet dies, dass der Symmetrieeoperator  $\hat{R}$  mit dem Hamilton-Operator des Systems kommutiert:

$$[\hat{H}, \hat{R}] = 0 \quad (3.1)$$

Für die Anwendung von  $\hat{R}$  auf die Schrödinger-Gleichung des Systems mit der Wellenfunktion  $\Psi$

$$\hat{R}(\hat{H}\Psi) = \hat{R}(E\Psi) \quad \text{führt dies zu} \quad (3.2)$$

$$\hat{H}(\hat{R}\Psi) = E(\hat{R}\Psi) \quad (3.3)$$

Damit sind sowohl die Wellenfunktion  $\Psi$  als auch alle Funktionen  $\hat{R}\Psi$  Eigenfunktionen mit dem Energieeigenwert  $E_i$ . Man kann zeigen, dass bei der Anwendung aller Symmetrieeoperationen  $\hat{R}$  aus der Punktgruppe des Moleküls auf dessen Eigenfunktionen diese lediglich untereinander transformieren [78]. Damit bilden diese Eigenfunktionen eine eigene Basis für die irreduziblen Darstellungen der Punktgruppe. Folglich kann jedes Molekülorbital als Eigenfunktion der Schrödinger-Gleichung des Systems durch die irreduzible Darstellung gekennzeichnet werden, nach der es bei der Anwendung einer entsprechenden Symmetrieeoperation transformiert. Beobachtet man nun in Edukt und Produkt einer pericyclischen Reaktion gemeinsame Symmetrieelemente, kann man fordern, dass diese auch während der gesamten Reaktion existieren. Daraus ergibt sich direkt der *Erhalt der Orbitalsymmetrie* der besagt, dass besetzte Molekülorbitale im Edukt im Laufe der Reaktion nur in besetzte Molekülorbitale gleicher Symmetrie im Produkt übergehen können.

Für den disrotatorischen Ringschluss von HT zu *cis*-CHD ist dies eine Spiegelebene  $\sigma$  und für den konrotatorischen Ringschluss zu *trans*-CHD eine  $C_2$  Drehachse (s. Abb. 3.1). Die Klassifizierung der beteiligten Molekülorbitale bezüglich der während der Reaktion erhaltenen Symmetrieeoperation geschieht dann wie folgt: Wird

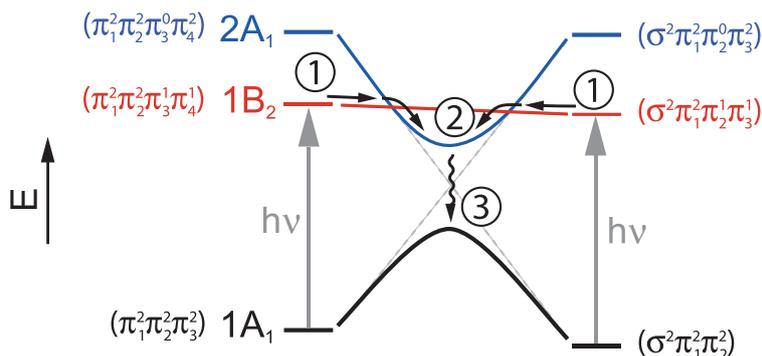
das Orbital durch die Symmetrieeoperation in sich selbst überführt, wird es mit  $s$  (symmetrisch) bezeichnet; geht das Vorzeichen der elektronischen Wellenfunktion genau in sein Entgegengesetztes über, ist die Bezeichnung  $a$  (antisymmetrisch). Dieselbe Einteilung erfolgt für die Orbitale im Produkt. Die Tatsache, dass nur Edukt- und Produktorbitale gleicher Symmetrie und ähnlicher Energie ineinander überführt werden können, führt gepaart mit energetischen Überlegungen zum *Orbital-Korrelationsdiagramm*, welches im mittleren Teil von Abbildung 3.1 gezeigt ist. An diesem lässt sich ablesen, welche Eduktorbitale näherungsweise mit welchen Produktorbitalen korrelieren. Aus der Besetzung dieser Grenzorbitale mit den sechs an der Reaktion beteiligten Elektronen, resultieren elektronische Zustände. Dabei können je nach Anordnung der Elektronen in den Orbitalen der Grundzustand aber auch angeregte Konfigurationen entstehen. Deren Gesamtsymmetrie ergibt sich aus der Multiplikation der irreduziblen Darstellungen der einzelnen Orbitale. Im so erhaltenen *Zustands-Korrelationsdiagramm* (Abb. 3.1 unten) lässt sich nun ablesen, wie die elektronischen Zustände von Edukt und Produkt miteinander korrelieren. Für den konrotatorischen Ringschluss von HT würde beispielsweise der Grundzustand  $1A_1$  mit dem zweifach angeregten Zustand  $2A_1$  im CHD korrelieren. Berücksichtigt man die Tatsache, dass sich Zustände gleicher Symmetrie nicht kreuzen, sondern eine energetische Aufspaltung resultiert, liegt eine Erklärung des unterschiedlichen Reaktionsverhaltens bei thermischer bzw. photochemischer Anregung nahe: Der konrotatorische Ringschluss des HT ist im Grundzustand durch eine Barriere gehindert - *Symmetrie-verboden*. Der erste angeregte Zustand  $1B_2$  hingegen korreliert in diesem Bild „barrierefrei“ mit dem ersten angeregten Zustand  $1B_2$  des CHD - die Reaktion ist also photochemisch *Symmetrie-erlaubt*. Im konrotatorischen Fall verhält es sich genau umgekehrt - dieser ist thermisch erlaubt und photochemisch verboten.

Mit diesem verhältnismäßig einfachen Schema lassen sich neben den elektrocyclischen Valenzisomerisierungen noch eine Vielzahl weiterer Reaktionen beschreiben. Dazu gehören unter anderem die Diels-Alder-Reaktionen und Wasserstoff-Verschiebungen zwischen den Enden konjugierter  $\pi$ -Systeme [24]. Von besonders großem Wert für die synthetische Chemie ist die hohe Stereoselektivität, mit der diese Reaktionen ablaufen, was besonders bei der Synthese von Naturstoffen mit vielen chiralen Zentren von Bedeutung ist. Die Tatsache, dass alle diese Reaktionen elektronisch- bzw. orbital-kontrolliert ablaufen, erklärt auch den oben erwähnten geringen Einfluss der Umgebung, sei es in Form von Lösungsmitteln, Katalysatoren oder polaren Reagenzien.

#### 3.1.2 Spektroskopie pericyclischer Reaktionen

Die beschriebenen Korrelationsdiagramme lassen sich sowohl von links nach rechts als auch von rechts nach links lesen. Demnach gelten die Vorhersagen über Erlaubtheit oder Verbot der „Hinreaktion“ (im Beispiel der Ringschluss) ebenso für die „Rückreaktion“ (die Ringöffnung). Was genau geschieht nun mit den Molekülen nach der Anregung mit Licht auf dem Weg zum Produkt? Dem nachhaltigen Fortschritt,

den die Woodward-Hoffmann-Regeln für die synthetische Chemie gebracht haben, steht nur verhältnismäßig wenig Wissen über den tatsächlichen Reaktionsweg Licht-induzierter pericyclischer Reaktionen gegenüber. Gemeinhin wird angenommen, dass diese Reaktionen konzertiert ablaufen, es also keine (abfangbaren) Intermediate gibt. Ist der Weg eines angeregten Moleküls auf einer vieldimensionalen Energiehyperfläche aber tatsächlich so einfach zu beschreiben wie es Abbildung 3.1 impliziert? Wie gelangt das Molekül wieder zurück in den Grundzustand?



**Abbildung 3.2:** Mögliche Reaktionspfade für die photochemische Cyclisierung bzw. Cycloreversion von HT/CHD, die aus der Interpretation des Woodward-Hoffmann-Formalismus von van der Lugt und Oosterhoff hervorgeht. Die im Text beschriebenen spektroskopischen Implikationen sind durch die Ziffern hervorgehoben.

Ein möglicher Reaktionsweg wird durch Abbildung 3.1 nahe gelegt, widerspricht aber offensichtlich den experimentellen Beobachtungen: Nach Anregung auf den Zustand  $1B_2$  propagiert das Molekül auf eben dieser Potentialfläche, bis es bei der Kerngeometrie des Produktes angelangt ist. Von dort gelangt es dann strahlend oder nicht-strahlend in den Grundzustand des Produktes. Im Falle eines strahlenden Rückganges würde man von einer chemolumineszenten Photoreaktion sprechen. Tatsächlich wird dieser Reaktionstyp aber nur selten beobachtet und im Falle pericyclischer Reaktionen nur bei einigen speziellen Fragmentierungen [11]. Möglich wäre immer noch, dass der Übergang in den Produkt-Grundzustand nicht-strahlend erfolgt. Aber auch dies kann ausgeschlossen werden, da es zumindest in eine Reaktionsrichtung keine Triebkraft geben sollte: Dass die  $1B_2$  Zustände des jeweiligen Isomers dieselbe absolute Energie haben, ist mehr als unwahrscheinlich und folglich müsste entweder Hin- oder Rückreaktion energetisch „bergauf“ laufen. Dies widerspricht aber der beobachteten Umkehrbarkeit pericyclischer Photoreaktionen.

Ein erweitertes Modell, das diese Befunde berücksichtigt, wird bis heute häufig zur Beschreibung pericyclischer Reaktionen verwendet und geht auf frühe theoretische Arbeiten von van der Lugt und Oosterhoff zurück [80, 81] (s. Abb. 3.2): Das jeweilige Isomer befindet sich nach der Anregung in der Franck-Condon-Region des optisch hellen  $1B_2$  Zustandes. Dieser kreuzt den  $2A_1$  Zustand, der mit dem Grund-

zustand des Produktes korreliert ist, zweimal. Nach einer initialen Relaxation im  $1B_2$  Zustand erreicht das angeregte Molekül den entsprechenden Kreuzungspunkt und es erfolgt der Übergang auf die  $2A_1$  Potentialfläche. Aus Abbildung 3.1 ist ersichtlich, dass es sich dabei um einen zweifach angeregten Zustand handelt. Von dort aus gelangt das Molekül zu dem durch die vermiedene Kreuzung der Grundzustände entstandenen Minimum. Dieses Minimum stellt den Verzweigungspunkt der Reaktion dar, da von hier aus die Relaxation zum Grundzustand entweder des Eduktes oder des Produktes erfolgt. Die wichtigste Konsequenz aus diesem Modell ist, dass das Minimum auf der  $2A_1$  Potentialfläche sowohl bei der Hin- als auch bei der Rückreaktion durchlaufen würde. Das so genannte *pericyclische Minimum* ist ein Charakteristikum photochemischer pericyclischer Reaktionen und kann als gemeinsames „Intermediat“ beider Reaktionswege aufgefasst werden. Sein spektroskopischer Nachweis wäre nötig, um dieses Modell zu untermauern.

Welche Möglichkeiten bestehen nun, um die Gültigkeit des beschriebenen Modells mit statischer und zeitaufgelöster Spektroskopie zu prüfen? Unter der Annahme, dass beide angeregten Isomere das pericyclische Minimum erreichen und die Verluste durch Fluoreszenz oder interne Konversion auf dem Weg dorthin gering sind, sollte für die Reaktionsquantenausbeuten der Hin- bzw. Rückreaktion  $\phi_{hin}$  sowie  $\phi_{rueck}$  gelten:

$$\phi_{hin} + \phi_{rueck} = 1$$

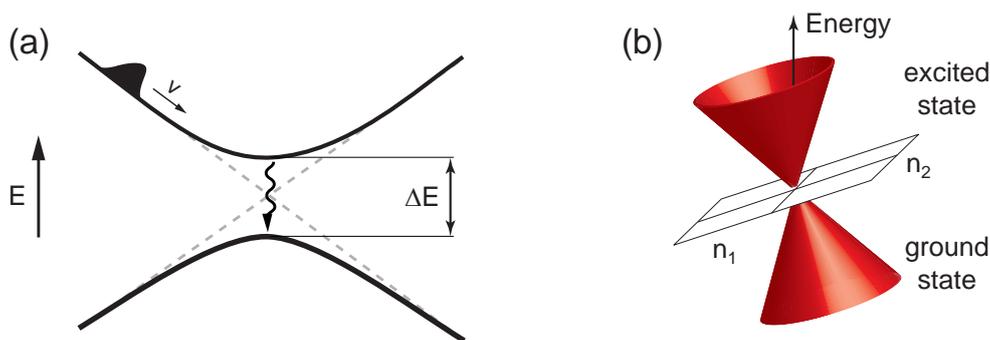
Diese Vermutung setzt allerdings voraus, dass das Molekül am pericyclischen Minimum keine „Erinnerung“ an seine Vorgeschichte hat. Solch eine „Erinnerung“ wäre ein Impuls des Wellenpaketes in Richtung der Reaktionskoordinate. Die Dynamik eines Moleküls auf angeregten Potentialflächen lässt sich mit transients Fluoreszenzspektroskopie verfolgen. Für das vorgestellte Modell würde man erwarten, dass das angeregte Isomer zunächst aus dem Franck-Condon-Bereich fluoresziert (Prozess (1) in Abb. 3.2). Im Zuge der Relaxation bzw. des Übergangs auf die  $2A_1$  Potentialfläche sollte sich diese Fluoreszenz rot verschieben (Prozess (2)). Für den Fall, dass vom  $2A_1$  Zustand aus noch Emission beobachtet werden kann, sollte sich diese Rotverschiebung bis weit jenseits des sichtbaren Spektralbereiches fortsetzen, da sich schließlich der  $2A_1$  und der  $1A_1$  Zustand am pericyclischen Minimum energetisch sehr nahe sind. Die letztendliche Entvölkerung des angeregten Zustands würde dann durch den Übergang  $2A_1 \rightarrow 1A_1$  erfolgen (Prozess (3)). Die damit verbundene Zeitkonstante entspricht dann der Zeitkonstante für die Produktbildung sowie der Erholung des Edukt-Grundzustandes. Dieselben Prozesse (1)-(3) sind für die lichtinduzierte Rückreaktion ausgehend von dem anderen Isomer zu erwarten. Für den Vergleich von Hin- und Rückreaktion bedeutet dies: Einerseits sollten sich die transienten Emissionen beider Isomere im Verlauf der Reaktion spektral annähern und gegebenenfalls mit dem Übergang  $1B_2 \rightarrow 2A_1$  zerfallen. Andererseits sollten sich für Hin- und Rückreaktion die Zerfallszeiten der Fluoreszenz sowie die Bildungszeiten der entsprechenden Produkte stark ähneln oder sogar identisch sein.

Zur Beschreibung der Raten solcher Übergänge zwischen Potentialflächen existieren verschiedene Ansätze: Zwei Potentialflächen, die sich aufgrund einer vermiedenen Kreuzung nicht durchdringen, werden als adiabatisch bezeichnet (Abb. 3.3 a). Für die Wahrscheinlichkeit  $P$  eines Übergangs zwischen diesen Flächen wurde von Landau und Zener der Ausdruck

$$P = e^{-\frac{\pi^2 \Delta E^2}{\hbar v \Delta S}}$$

abgeleitet [25]. Dabei ist  $\Delta E$  die Energielücke,  $\Delta S$  die Differenz der Steigungen der beiden diabatischen Potentialflächen (gestrichelte Linien in Abb. 3.3 a) und  $v$  die Kerngeschwindigkeit jeweils im Bereich der vermiedenen Kreuzung. Wie schnell der Übergang zwischen den adiabatischen Potentialflächen erfolgen kann, hängt in diesem eindimensionalen Bild entscheidend vom Energieabstand  $\Delta E$  ab. Es wird davon ausgegangen, dass erst bei Werten von wenigen hundert Wellenzahlen und darunter eine bedeutende Wahrscheinlichkeit für einen Wechsel zwischen den beteiligten Potentialflächen besteht [81, 82]. Aufgrund dieses Energieargumentes ist es fraglich, ob die durch das Landau-Zener-Modell vorhergesagten Raten vor allem zur Beschreibung ultraschneller Photoreaktionen groß genug sind.

Eine Alternative solche Übergänge zu erklären beruht auf der Tatsache, dass die Potentiallandschaften von Molekülen mit mehr als zwei Atomen mehrdimensional sind. Damit ist das Kreuzungsverbot für Zustände gleicher Symmetrie – wie jene, die entlang der Reaktionskoordinate im Woodward-Hoffmann-Formalismus betrachtet werden – aufgehoben [81, 83]. Aus theoretischen Überlegungen ergibt sich für ein Molekül mit  $n$  inneren Freiheitsgraden ein  $n - 2$  dimensionaler Entartungsraum, indem der angeregte und der Grundzustand entartet sein können [81, 83]. Dadurch



**Abbildung 3.3:** Übergänge zwischen elektronischen Potentialflächen. (a) Im Bild einer vermiedenen Kreuzung lässt sich die Übergangswahrscheinlichkeit in einem Landau-Zener-Modell mit den angegebenen Parametern beschreiben. (b) In einem mehrdimensionalen System mit  $n$  Kernkoordinaten gibt es einen  $n - 2$  dimensionalen Entartungsraum (angedeutet als Ebene) sowie einen zweidimensionalen Verzweigungsraum, der als konische Durchschneidung bezeichnet wird.

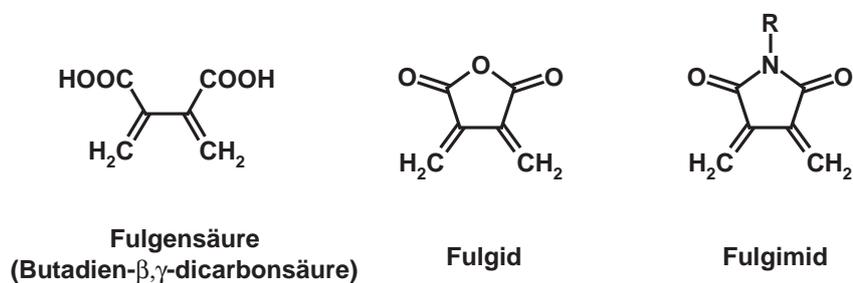
zeichnet sich senkrecht dazu ein zweidimensionaler Verzweigungsraum aus, der in Abbildung 3.3 b mit den Dimensionen  $n_1$  und  $n_2$  dargestellt ist. Die Auftragung der Energien der beiden beteiligten Zustände in der Nähe des Entartungspunktes führt näherungsweise zu einem Doppelkegel, auf den das Bild der *konischen Durchschneidung* zurückzuführen ist (Abb. 3.3 b). Der extreme Anstieg an verfügbarer Rechenleistung in den letzten Jahrzehnten hat es möglich gemacht, die Energiehyperflächen viel-atomiger Moleküle mit theoretischen Methoden zu erkunden. Trotz des besonders für angeregte Zustände enormen Rechenaufwands wurde bis heute eine Vielzahl von photo-induzierten intramolekularen Reaktionen mit diesen Methoden untersucht [25, 81, 83]. Diese Studien betonen die Notwendigkeit der Beteiligung konischer Durchschneidungen sowie einer mehr-dimensionalen Betrachtung, um insbesondere den Übergang vom angeregten in den Grundzustand während der Reaktion korrekt zu beschreiben. Für pericyclische Reaktionen im Speziellen wurden konische Schnitte zwischen den beteiligten Zuständen für die ultraschnelle Natur experimentell beobachteter Prozesse verantwortlich gemacht [81, 84, 85]. Die Modellvorstellung, dass sich das Molekül auf der Potentialfläche des angeregten Zustands durch ein Wellenpaket beschreiben lässt, das sich mit einem gewissen Impuls auf den Verzweigungspunkt der Reaktion zu bewegt, relativiert die weiter oben aus den Reaktionsquantenausbeuten abgeleiteten Konsequenzen: Der Impuls des Wellenpaketes könnte sich bei einem extrem schnellen Übergang in den Grundzustand durch einen konischen Schnitt in der Tat als eine „Erinnerung“ manifestieren und die Reaktionsquantenausbeuten entsprechend beeinflussen.

Zeitaufgelöste Messungen der HT/CHD Photoreaktion bestätigten dieses Modell für pericyclische Reaktionen von van der Lugt und Oosterhoff (Abb. 3.2) mit zusätzlicher Beteiligung konischer Schnitte an den Übergängen zwischen den relevanten Zuständen. Im Speziellen wurde die CHD  $\rightarrow$  HT Ringöffnungsreaktion mit transientser Absorptionsspektroskopie [86] und zeitaufgelöster Ionisationsspektroskopie [82, 87] untersucht. Hier wurden in beiden Fällen Zeitkonstanten von 50 fs und 250 fs gefunden und mit dem Übergang  $1B_2 \rightarrow 2A_1$  bzw. der Entvölkerung des  $2A_1$  Zustandes assoziiert. Für diese beiden Prozesse wurden in einer anderen Untersuchung sehr ähnliche Zeiten (55 fs/250 fs) gefunden [88]. Hinweise, die dieses einfache Modell in Frage stellen, können einer bereits 1991 erschienenen Studie der Hin- und Rückreaktion eines Moleküls mit dem CHD/HT-Chromophor als reaktiver Kern entnommen werden [89]; sie wurden damals aber nicht weiter verfolgt. Eine jüngst erschienene Arbeit von Fuß *et al.* widmet sich dem pericyclischen Ringschluss sowie der Ringöffnung eines Cyclobutan- bzw. Butadienderivates [90]. Dort wird die Existenz eines gemeinsamen pericyclischen Minimums für beide Reaktionswege gänzlich in Frage gestellt, allerdings wird der Unterschied zu dem als Woodward-Hoffmann konform geltenden CHD/HT-System betont. Die Frage, ob in dieser Studie eine Ausnahme beobachtet wird oder die Ausnahme die Regel ist, bleibt bis auf weiteres unklar.

## 3.2 Fulgimide – Neue Schalter mit altbekanntem Chromophor

### 3.2.1 Allgemeines zu Fulgimiden

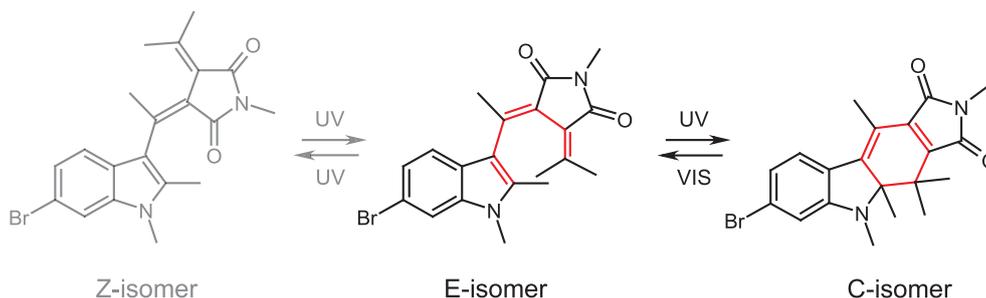
Die für die stetige Miniaturisierung optischer und elektronischer Bauteile nötige Optimierung der Materialien stößt derzeit an einen Punkt, an dem die Kenntnis der molekularen Eigenschaften eines Stoffes für dessen Funktion und Anwendung unerlässlich ist. Für opto-elektronische Anwendungen werden beispielsweise Substanzen benötigt, bei denen sich Isomere mit unterschiedlichen Absorptionsspektren durch Licht reversibel ineinander umwandeln lassen. Diese Eigenschaft wird als Photochromie bezeichnet [20]. Damit eröffnet sich die Möglichkeit, durch Licht geeigneter Wellenlänge bestimmte Zustände eines Werkstoffs/Moleküls zu präparieren bzw. auszulesen, wodurch der Begriff eines „molekularen Schalters“ geprägt wurde. Die Entwicklung solcher Substanzen setzt ein Verständnis der zugrunde liegenden photochemischen Prozesse und beteiligten Zustände voraus. Fulgimide sind photochrome Substanzen, die aufgrund einiger bemerkenswerter Eigenschaften gerade im Hinblick auf technologische Anwendungen für Aufsehen sorgen [21]. Es wird sich zeigen, dass die Photochemie der Fulgimide aufs Engste mit einem genauen Blick hinter das Woodward-Hoffmann-Konzept pericyclischer Reaktionen verbunden ist. Über einige der technologischen Möglichkeiten dieser Molekülklasse wird im Kasten „Fulgimide in technologischen Anwendungen“ berichtet.



**Abbildung 3.4:** Chemische Strukturen der Fulgensäure und ihrer Derivate.

Fulgimide leiten sich von einer Substanzklasse ab, für die H. Stobbe 1905 namensgebend war. Er bezeichnete die Anhydride von Butadien-β,γ-dicarbonsäure als Fulgide (Abb. 3.4) [18, 19]. Zu dem Namen, der sich vom lateinischen *fulgere* (glänzen, leuchten) ableitet, ließ er sich durch die teils tiefen Farben von Lösungen der Fulgide sowie ihrer Kristalle inspirieren. Das entsprechende Säureimid wird als Fulgimid bezeichnet (Abb. 3.4). Dazu, dass Fulgimide Photochromie zeigen, bedarf es allerdings noch einer weiteren C-C-Doppelbindung in Konjugation zu einer der exocyclischen Methylengruppe [21]. Erst dann ist es möglich, zwischen diesem offenen (E-Form genannten) Isomer und einer geschlossenen Form (C-Form) mit Licht zu schalten. Bei

dem in der vorliegenden Arbeit untersuchten Fulgimid ist dies der Fall (Abb. 3.5). Hier ist ein *N*-Methylfulgimid mit einem Indolylrest verknüpft - die zur Cyclisierung benötigte Doppelbindung ist hier diejenige im Fünfring des Indols. Ein weiteres Isomer (*Z*-Form) entsteht durch Licht-induzierte *E/Z*-Isomerisierung um die Doppelbindung, die beide Ringsysteme miteinander verbindet. Für die starke Photochromie ist jedoch die E-C-Umwandlung verantwortlich: Das nachfolgend diskutierte UV-Vis Spektrum (Abb. 3.6) der geschlossenen C-Form zeigt in organischen Lösungsmitteln eine ausgeprägte Absorptionsbande um 550 nm, dementsprechend sind die Lösungen violett. Bei Bestrahlung einer solchen Lösung mit grünem Licht bleicht diese Bande komplett aus und es entsteht eine gelbliche Lösung mit einem Absorptionsmaximum um 350 nm. Dass die Absorptionsbande im sichtbaren Spektralbereich vornehmlich bei der geschlossenen C-Form auftritt, lässt sich intuitiv verstehen: Durch den Ringschluss wird das Molekül in eine beinahe planare Konformation gezwungen, in der sich das System konjugierter Doppelbindungen praktisch über das gesamte Molekül hinweg erstreckt. In der offenen E-Form ist jedoch eine Drehbarkeit um die Bindung zwischen Indolylrest und Fulgimid möglich. Folglich sind die  $\pi$ -Elektronensysteme beider Teile des Moleküls annähernd entkoppelt und die Absorption entsprechend hypsochrom verschoben. Diese Interpretation wird durch quantenchemische Rechnungen der Strukturen der E- und C-Formen unterstützt [91].



**Abbildung 3.5:** Strukturen der Photoisomere des untersuchten *N*-Methylindolylfulgimids. Der HT/CHD-Chromophor und zugleich reaktive Kern des Moleküls ist farbig hervorgehoben. Die *E/Z*-Isomerisierung läuft nur mit kleiner Quantenausbeute ab und kann im vorliegenden Fall vernachlässigt werden.

#### 3.2.2 Bisherige zeitaufgelöste Spektroskopie an Fulgiden und Fulgimiden

Bisher gibt es nur wenige Messungen an Fulgiden bzw. Fulgimiden mit sub-ps Zeitauflösung. Der  $E \rightarrow C$  Ringschluss eines Furylfulgids wurde von Handschuh *et al.* im Lösungsmittel Toluol untersucht [92]. Dort wurde ein verzweigtes Reaktionsmodell vermutet, in dem das angeregte E-Isomer entweder direkt oder über ein nicht näher spezifiziertes Intermediat mit einer Lebensdauer von  $> 10$  ps zum C-Isomer reagiert.

Auf die Bevölkerung dieses Intermediates wird aufgrund einer schnellen Dynamik um den experimentellen Zeitnullpunkt geschlossen. Tatsächlich wird eine ähnliche Signatur bei entsprechenden Anregungsintensitäten auch in reinem Toluol beobachtet [93]. Zudem wurde bei einem sehr ähnlichen Fulgid eingebettet in eine Polymermatrix kein Hinweis auf die Existenz eines solchen Intermediates gefunden [94]. Eine Studie über die Cyclisierung eines Fulgimids beobachtet ebenfalls Dynamik im ps-Bereich und spekuliert über die Beteiligung eines intermediären Zustandes mit einer Lebensdauer von  $\sim 10$  ps [22]. Das Auftreten eines solchen Intermediates während der  $E \rightarrow C$  Reaktion bleibt also vorerst unklar.

Die Ringöffnung  $C \rightarrow E$  eines Thionylfulgimids wurde in einer Polymermatrix untersucht [94]. Dort wurden Zeitkonstanten von einigen Pikosekunden beobachtet und dem Zerfall des angeregten Zustands bzw. der Erholung des Grundzustandes zugeordnet. Die Cycloreversion des hier untersuchten Fulgimids (Abb. 3.5) wurde in der Arbeitsgruppe Zinth mit statischer sowie transientser Absorptionsspektroskopie im Sichtbaren und im Infraroten [91, 95] untersucht. Für die Quantenausbeute der  $C \rightarrow E$  Reaktion wurden bei Raumtemperatur Werte von  $\approx 10\%$  in Toluol und  $\approx 6\%$  in Acetonitril gefunden. Diese wurden zum einen mittels cw-Belichtungsexperimenten und zum anderen im transienten IR-Experiment durch Vergleich des initialen Ausbleichens von Signaturen der C-Form mit dem Signal zu späten Verzögerungszeiten bestimmt [91]. Weiterhin zeigten diese Experimente, dass Signaturen, die dem angeregten Zustand der C-Form zuzuordnen sind, mit einer Zeitkonstante von  $\sim 2$  ps zerfallen. Mit derselben Zeitkonstante wurde in beiden Experimenten die Bildung der E-Form beobachtet. Dieser schnellen Dynamik folgen Kühlprozesse schwingungsangeregter Spezies im Grundzustand (C- und E-Form), die mit charakteristischen Zeiten von etwa 15 ps ablaufen. Dank der struktursensitiven IR-Spektroskopie sind diese Zuordnungen besonders eindeutig. Für dieses Molekül wäre die Existenz eines Intermediates nur denkbar, wenn dieses eine Lebensdauer  $\ll 2$  ps hätte.

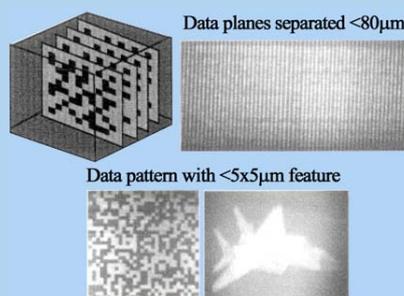
Für die im Folgenden vorgestellten Untersuchungen zum Ablauf einer pericyclischen Reaktion stellt die  $E \rightarrow Z$  Isomerisierung eine unerwünschte Nebenreaktion dar, da bei der Anregung des E-Isomers mit UV-Licht sowohl die  $E \rightarrow C$ , als auch die  $E \rightarrow Z$  Reaktion ausgelöst wird. Da sich die UV-Vis Spektren der E- und der Z-Form im untersuchten Molekül kaum voneinander unterscheiden, ist eine Bestimmung der Reaktionsquantenausbeute hier schwierig. Bei chemisch sehr ähnlichen Fulgimiden ließ sich jedoch beobachten, dass die Quantenausbeute der  $E/Z$ -Isomerisierung  $\eta_{EZ}$  deutlich kleiner ist als die der Cyclisierung  $E \rightarrow C$   $\eta_{EC}$  [96]. Für das Verhältnis der beiden Ausbeuten  $\eta_{EC}/\eta_{EZ}$  wurde je nach Substitutionsmuster des Moleküls ein Faktor von 14-50 bestimmt. Daraus kann geschlossen werden, dass die  $E/Z$ -Isomerisierung nur eine geringfügige Rolle in der Photochemie des E-Isomers spielt und folglich bei der Diskussion der folgenden Ergebnisse vernachlässigt werden kann.

#### Fulgimide in technologischen Anwendungen

Photochromie bezeichnet die für Fulgimide typische Eigenschaft, zwei Isomere verschiedener Farbigkeit mittels Licht ineinander zu überführen. Erfolgt die Reaktion in eine Richtung photochemisch und in die andere thermisch, eröffnet sich die Möglichkeit das Molekül in so genannten phototropen Brillengläsern einzusetzen (s. Abb.). Hier sorgt eine Mischung photochromer Substanzen (u. a. Fulgimide) dafür, dass die Gläser bei starker Lichteinstrahlung zunehmend absorbierend wirken und bei Abwesenheit von Licht wieder transparent werden.



**Phototrope Brillengläser** ändern ihren Transmissionsgrad je nach Intensität des einfallenden Lichtes.  
(Quelle: <http://www.eyeye2eyekent.co.uk/images/Image34.jpg>)



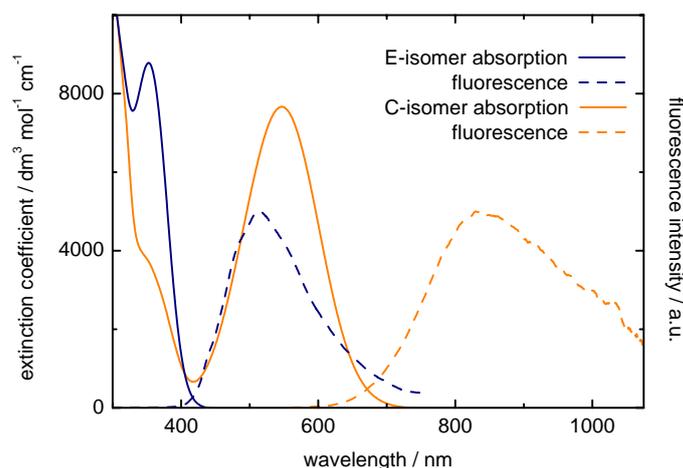
**Optische Datenspeicher** basierend auf Fulgimidgesteuerter Fluoreszenz. (aus A. S. Dvornikov et al. J. Phys. Chem. B 2004, 108, 8652)

Tatsächlich ändert eine solche Photoisomerisierung aber nicht nur die Absorptionseigenschaften, sondern auch Parameter wie den Brechungsindex, den optischen Drehwinkel oder die Polarität des Moleküls [21, 23]. Dies ermöglicht die Realisierung optischer Bauteile und Datenspeicher. Basierend auf der unterschiedlichen Polarität eines Fulgimids in der E- und C-Form kann so die Fluoreszenz eines kovalent gebundenen Farbstoffes an- und ausgeschaltet werden. Dadurch können einmal beschriebene Domänen zerstörungsfrei ausgelesen, gelöscht und erneut beschrieben werden (s. Abb.) [22, 97]. Für die technologischen Anwendungen ist eine hohe Widerstandsfähigkeit gegenüber Sauerstoff, Hitze, Hydrolyse und Nebenreaktionen eine wichtige Voraussetzung. Diesbezüglich konnten bereits hydrolysestabile Fulgimide mit Verlusten  $< 0,1\%$  pro Schaltprozess synthetisiert werden [96].

### 3.3 Fulgimide – Ergebnisse und Diskussion

Vor der Durchführung zeitaufgelöster Experimente werden die Proben mittels statischer Methoden charakterisiert. Hierzu gehört die Bestimmung des molaren Extinktionskoeffizienten, des Fluoreszenzspektrums sowie der Reaktionsquantenausbeuten. Die Reaktionsquantenausbeuten wurden im Rahmen der Dissertation von Stephan Malkmus bestimmt [93]. In dem hier verwendeten Lösungsmittel Acetonitril wurden dort bei Raumtemperatur Werte von  $\sim 20\%$  für die Reaktion  $E \rightarrow C$  sowie  $\sim 6\%$  für die Reaktion  $C \rightarrow E$  gefunden. Das Absorptionsspektrum der C-Form zeichnet sich

gegenüber der E-Form durch die ihm eigene starke Absorptionsbande im Sichtbaren bei 550 nm aus (Abb. 3.6). Im nahen UV-Bereich schließen sich weitere Banden an. Bei Bestrahlung der C-Form in die Bande um 550 nm wird die  $C \rightarrow E$  Reaktion ausgelöst und die Bande bleicht aus. Im Gegenzug steigt während der Reaktion die Absorption im nahen UV-Bereich, bis schließlich nach vollständigem Umsatz das in Abbildung 3.6 gezeigte Spektrum der reinen E-Form resultiert. Das Fluoreszenzspektrum der C-Form nach Anregung bei 540 nm ist breit und zeigt keinerlei vibronische Progression. Es erstreckt sich von  $\sim 650$  nm bis deutlich über 1000 nm in den infraroten Spektralbereich hinein. Das Maximum der Fluoreszenz liegt bei etwa 840 nm und ist somit  $6300\text{ cm}^{-1}$  gegenüber dem Absorptionsmaximum rot verschoben. Die E-Form fluoresziert nach Anregung bei 387 nm im sichtbaren Spektralbereich mit einem Maximum bei 515 nm. Auch hier ist das Fluoreszenzspektrum unstrukturiert und sehr breit. Bezüglich des Maximums der Absorption bei 350 nm ist die Fluoreszenz etwa  $9000\text{ cm}^{-1}$  rot verschoben. Die Maxima der Emissionsspektren beider Formen liegen etwa  $7500\text{ cm}^{-1}$  voneinander entfernt.



**Abbildung 3.6:** Statische UV-Vis Absorptions- (durchgezogene Linien) und Fluoreszenzspektren (gestrichelt) der E-Form (blau) und der C-Form (orange).

Aus diesen Ergebnissen lassen sich bereits Schlüsse auf den Reaktionsmechanismus ziehen. In Abschnitt 3.1.2 wurden die spektroskopischen Konsequenzen einer Woodward-Hoffmann-Betrachtung des  $E \rightarrow C / C \rightarrow E$  Reaktionspaares erläutert. Nun wird beobachtet, dass sich die Fluoreszenzspektren beider Isomere bezüglich ihrer spektralen Lage sehr deutlich voneinander unterscheiden. Dies deutet darauf hin, dass die angeregten Isomere die entsprechende angeregte Potentialfläche an unterschiedlichen Stellen verlassen und nicht – wie in Abbildung 3.2 impliziert – am gemeinsamen pericyclischen Minimum. Diese Vermutung wird durch die Betrachtung der Reaktionsquantenausbeuten weiter gestützt: Gemäß der oben geführten Argumentation sollte die Summe dieser Ausbeuten gleich eins sein, wenn beide angeregte

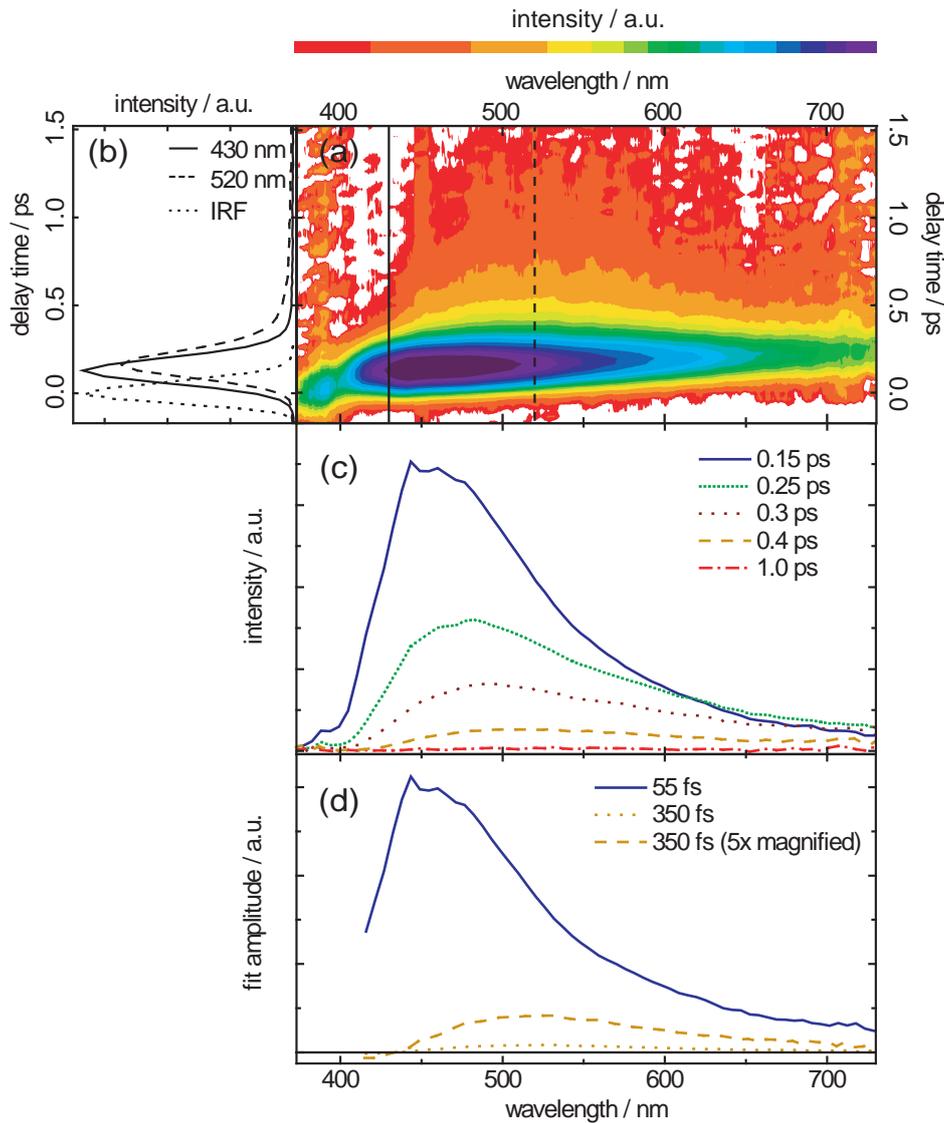
Isomere einen gemeinsamen Verzweigungspunkt ohne Verluste erreichen. Die Summe dieser Ausbeuten beträgt aber nur  $0,2 + 0,06 = 0,26$ , was auf erhebliche Verluste auf dem Weg zum pericyclischen Minimum oder eben auf dessen Nicht-Existenz hindeuten kann. Die tatsächlichen Abläufe nach der Photoanregung wie die Dynamik in den angeregten Zuständen und die der Produktbildung lassen sich aber nur mit transientser Spektroskopie entwirren. Die im Folgenden beschriebenen Experimente werden die hier aufgeführten Indizien zum Beweis erhärten.

#### 3.3.1 Der Ringschluss E $\rightarrow$ C

##### Transiente Fluoreszenzspektroskopie

Die mittels des optischen Kerr-Schalters aufgenommene transiente Fluoreszenz des E-Isomers zeigt die folgenden Charakteristika (siehe Abb. 3.7): Das Maximum der Fluoreszenz zu frühen Zeiten nach der Anregung liegt bei etwa 450 nm. In diesem Spektralbereich zerfällt die Emission innerhalb der Apparatefunktion (140 fs). Dem schließt sich der Zerfall einer verhältnismäßig schwachen Komponente an, die ein Maximum im Bereich um 500 nm zeigt. Zusätzlich ist zu beobachten, dass das Signal im roten Spektralbereich mit etwa 100 fs Verzögerung zu den blauen Komponenten ansteigt. Zu frühen Zeiten (Abb. 3.7 c) sind bei 387 nm sowie bei 438 nm kleine Signale neben bzw. auf dem Fluoreszenzsignal zu erkennen. Das Signal bei 387 nm lässt sich leicht dem Anregungslicht zuordnen. Der Beitrag bei 438 nm lässt sich auf Anregungslicht zurückführen, das am Lösungsmittel Raman-gestreut wird. Die Verschiebung zur Anregung beträgt genau  $3000\text{ cm}^{-1}$  und rührt von CH-Streckschwingungen her [98].

Die Daten werden mit einer globalen Anpassroutine (s. Abschnitt 2.3) analysiert. Eine gute Übereinstimmung von Fit und Experiment wurde bei einem biexponentiellen Zerfall mit zwei Zeitkonstanten von 55 fs und 350 fs gefunden. Der Nullpunkt der Fitkurven verschiebt sich über den analysierten Spektralbereich von 410 nm bis 740 nm etwa 100 fs zu späteren Zeiten hin. Eine solche Verschiebung wäre beim ausschließlichen Auftreten von exponentiellen Prozessen unphysikalisch. Bei der Analyse der Daten wird die Verschiebung jedoch trotzdem zugelassen und ihre Existenz als Hinweis auf einen zusätzlichen, nicht-exponentiellen Prozess wie beispielsweise eine dynamische Stokes-Verschiebung interpretiert. Diese würde sonst mit der gegebenen Anpassungsfunktion nicht erfasst werden (s. Abschnitt 2.3). Die geringe Signalstärke des mit 350 fs zerfallenden Beitrags der Emission zeigt sich deutlich im Verhältnis der Maxima der Amplitudenspektren von 30:1. Um auszuschließen, dass noch eine länger lebige Emissionskomponente zur statisch beobachteten Fluoreszenz beiträgt, wird das statische Emissionsspektrum mit den über die Zeit integrierten transienten Daten verglichen (s. Abschnitt 2.3). Hier wird eine gute Übereinstimmung beider Spektren gefunden, folglich kann die Existenz weiterer langsamerer Komponenten ausgeschlossen werden. Wenn es sich bei der beobachteten Dynamik um den konsekutiven Zerfall zweier angeregter Zustände handelt, lässt sich aus dem Verhältnis der integrierten



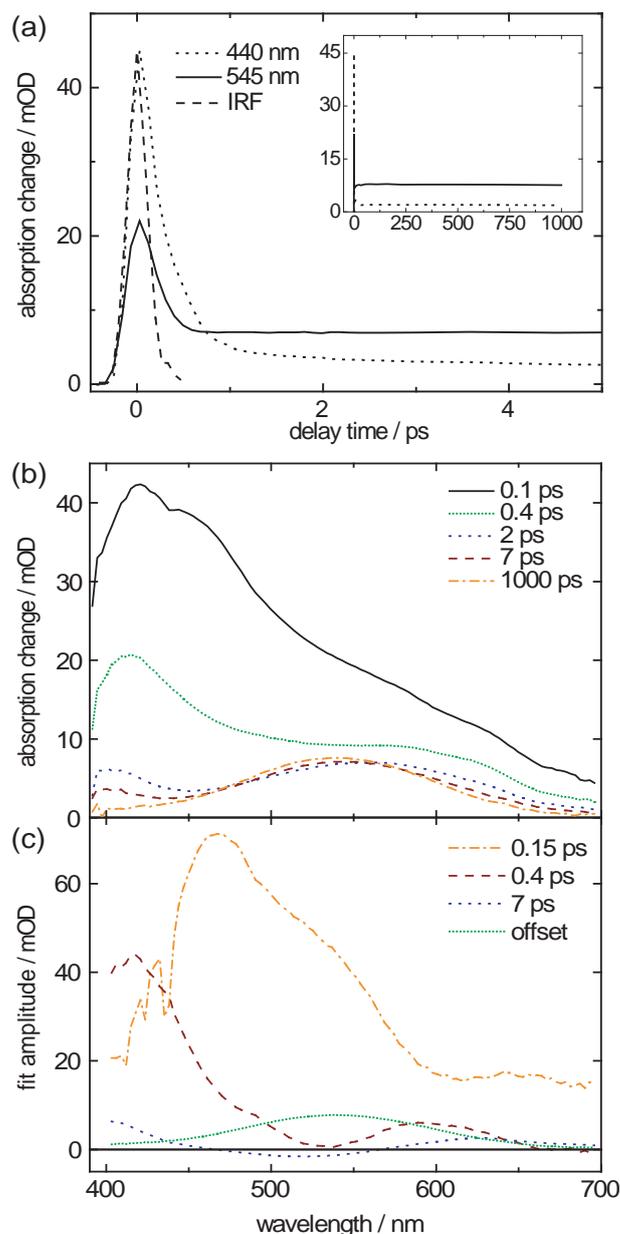
**Abbildung 3.7:** Transiente Fluoreszenz des E-Isomers nach Anregung bei 387 nm (aus [99]). (a) Konturdarstellung der transienten Fluoreszenz. Die eingezeichneten Linien markieren die in (b) dargestellten Zerfälle des Fluoreszenzsignals bei 430 nm (durchgezogene Linie) und 520 nm (gestrichelt). Die Apparatefunktion (IRF) ist als gepunktete Linie dargestellt. (c) Transiente Fluoreszenzspektren zu den angegebenen Verzögerungszeiten. Die zu frühen Zeiten beobachteten spektralen Signaturen bei 387 nm und 438 nm lassen sich zu Anregungslicht bzw. Anregungslicht, das am Lösungsmittel Raman-gestreuert wird, zuordnen. (d) Eine globale Anpassung der Daten liefert zwei Zeitkonstanten und die entsprechenden Amplitudenspektren. Zur bessern Darstellung ist das Spektrum der 350 fs Zeitkonstante zusätzlich vergrößert dargestellt (gelb, gestrichelt).

Spektren der an den Prozessen beteiligten Spezies das Verhältnis der Oszillatorstärken der zugehörigen Zustände ermitteln. Wie in Abschnitt 2.3 dargelegt, können diese Integrale bei hinreichender Verschiedenheit der entsprechenden Zeitkonstanten durch die Integrale der Amplitudenspektren der Zeitkonstanten (Abb. 3.7 d) genähert werden. Diese Integration ist jedoch mit Unsicherheiten behaftet. Zum einen ist die Amplitude/Zerfallszeit des schnellen Prozesses nicht exakt zu bestimmen, da der Prozess deutlich schneller als die zeitliche Auflösung des Experimentes abläuft. Des Weiteren ist zur Bestimmung der Oszillatorstärke eine Korrektur des Spektrums mit  $\lambda^5$  nötig. Dieser setzt sich zusammen aus einem Faktor von  $\lambda^2$  für die Umrechnung der Wellenlängen- in die Frequenzachse und ein weiteres  $\lambda^3$  berücksichtigt die Abhängigkeit der spontanen Emission von der Wellenlänge [100]. Diese Korrektur verzerrt die Spektren insbesondere im roten Spektralbereich sehr stark. Ein Verhältnis der Integrale von >10:1 kann jedoch als gesichert gelten. Eine genauere Bestimmung der Oszillatorstärken ist über den Vergleich der Amplitudenspektren des Fulgimids mit dem eines kurzlebigen Fluorophors bekannter Oszillatorstärke möglich. Dieser Vergleich wurde mit *N,N*-Dimethyl-*p*-nitroanilin angestrengt. Dessen Tauglichkeit als in diesem Fall nützliche Referenz wurde allerdings durch die Messergebnisse in Frage gestellt. Eine Besprechung der Ergebnisse findet sich im Anhang 4.7.

#### Transiente Absorptionsspektroskopie

Die transiente Absorption der E-Form wurde ebenfalls nach Anregung bei 387 nm aufgenommen (Abb. 3.8). Zu frühen Verzögerungszeiten zeigt sich eine spektral breite induzierte Absorption im gesamten detektierten Wellenlängenbereich. Dieses unstrukturierte Signal zerfällt innerhalb weniger hundert Femtosekunden zu einem Spektrum mit Absorptionsbanden um 600 nm und 400 nm herum (0,4 ps Spektrum in Abb. 3.8 b). Anschließend verschiebt sich die Bande um 600 nm auf der 10 ps Zeitskala auf etwa 550 nm und erfährt bis zur maximal detektierten Verzögerungszeit (1 ns) keine weitere Dynamik mehr. Die Absorption um 400 nm zerfällt auf derselben Zeitskala. Die globale Analyse der Daten liefert drei Zeitkonstanten von 0,15 ps, 0,4 ps und 7 ps sowie einen Offset mit den dazugehörigen Amplitudenspektren (Abb. 3.8 c). Im Rahmen der experimentellen Ungenauigkeit, kann die 400 fs Zeitkonstante mit den im Emissionsexperiment gefundenen 350 fs assoziiert werden. Die schnellsten Zeitkonstanten in beiden Experimenten (150 fs, 55 fs) unterscheiden sich hingegen deutlich.

Das Offset-Spektrum, welches zu späten Zeiten beobachtet wird, kann eindeutig der Absorption der C-Form zugeordnet werden (s. Abb. 3.6). Tatsächlich kann die der C-Form eigene Absorptionsbande im Sichtbaren bereits zu frühen Verzögerungszeiten ausgemacht werden, sie ist allerdings bezüglich ihrer endgültigen Position rot verschoben. Das Amplitudenspektrum der 7 ps Komponente beschreibt die Verschiebung dieser Bande ins Blaue zu ihrer letztendlichen Position (Abb. 3.8 c). Die spektrale Signatur dieses Prozesses ebenso wie die damit assoziierte Zeit ist typisch für Kühlprozesse von stark schwingungsangeregten Molekülen [91, 101, 102]. Das Auftre-



**Abbildung 3.8:** Transiente Absorption des E-Isomers nach Anregung bei 387 nm (aus [99]). (a) Zeitverläufe bei den angegebenen Wellenlängen auf kurzer sowie längerer Zeitskala. Die Apparatefunktion ist gestrichelt eingezeichnet. (b) Transiente Spektren aufgenommen bei den angegebenen Verzögerungszeiten. (c) Eine globale Anpassung der Daten liefert drei Zeitkonstanten sowie einen Offset mit den dargestellten Amplitudenspektren.

ten eines solchen Prozesses ist verständlich, da das Molekül nach seiner Konversion in den elektronischen Grundzustand über ein erhebliches Maß an Schwingungsener-

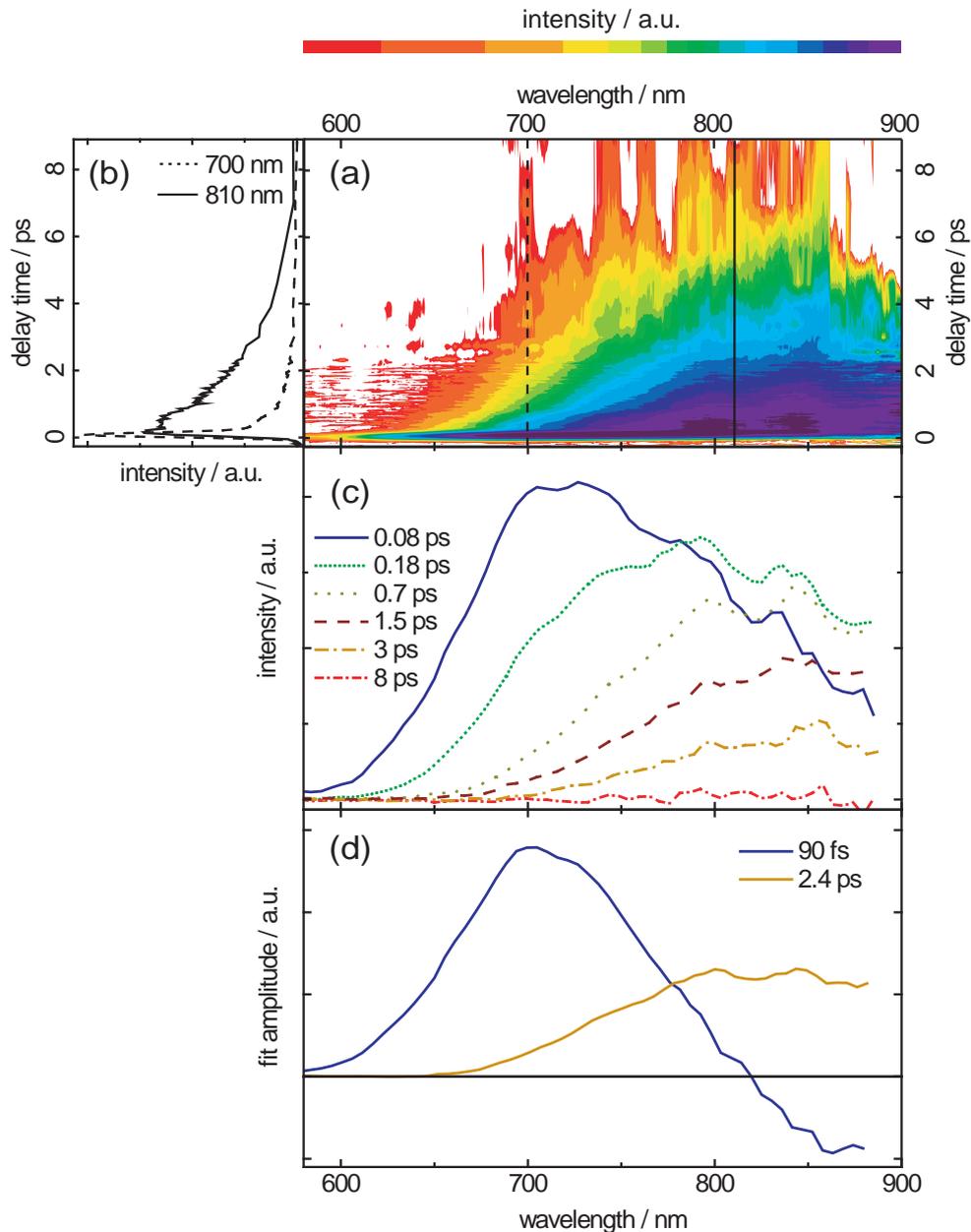
gie verfügt. Das ebenfalls mit der 7 ps Zeitkonstante beschriebene Verschwinden der Absorption um 400 nm kann ebenso als Kühlen der Grundzustandsabsorption von Edukt und Produkt verstanden werden, die im statischen Absorptionsspektrum bei 350 nm liegt. Der vorgeschaltete 400 fs Prozess ist folglich der Bildung dieser stark schwingungsangeregten Spezies im elektronischen Grundzustand zuzuordnen. Dies ist also die Zeitkonstante der Produktbildung bzw. der Rückbildung des Eduktes. Der Ursprung des initialen 150 fs Prozesses wird in der Diskussion erörtert.

#### 3.3.2 Die Ringöffnung $C \rightarrow E$

##### Transiente Fluoreszenzspektroskopie

Zur Beobachtung der Cycloreversion  $C \rightarrow E$  und der damit verbundenen Dynamik des angeregten C-Isomers wurde die transiente Fluoreszenz der C-Form nach Anregung bei 540 nm gemessen (siehe Abb. 3.9). Das Maximum der transienten Fluoreszenz zu frühen Verzögerungszeiten liegt bei etwa 700 nm. Es folgen mehrere Prozesse, die auf einer ähnlichen Zeitskala ablaufen, was eine separierte Beschreibung dieser Dynamiken erschwert: Das Abklingen des Signals lässt sich durch eine schnelle und eine langsamere Komponente beschreiben, überlagert mit einer spektralen Verschiebung des Signalschwerpunktes in den roten Spektralbereich. Der schnelle Zerfall ist in der blauen Flanke des Signals am stärksten ausgeprägt und liegt innerhalb der instrumentellen Auflösung von 90 fs. Der langsamere Zerfall ist zwischen 800 nm und 850 nm am deutlichsten zu beobachten und dauert etwa einige Pikosekunden (Abb. 3.9 b,c). Die Rotverschiebung des Signals findet mit etwa 0,5 ps statt und beträgt etwa  $2500 \text{ cm}^{-1}$ . Dem exponentiellen Zerfall ist noch eine Erholung des Signals nach etwa 400 fs überlagert, was auf eine Wellenpaketsdynamik im angeregten Zustand hindeutet (Abb. 3.9 b). In der gewählten Darstellung ist ein solcher Prozess nicht optimal zu erkennen. Eine genauere Analyse der Wellenpaketsdynamik folgt deswegen im anschließenden Abschnitt anhand von Abbildung 3.10. Nach etwa 10 ps ist das Fluoreszenzsignal vollständig zerfallen. Auch hier wurde durch Vergleich des über die Zeit integrierten Signals mit dem statischen Fluoreszenzspektrum sichergestellt, dass keine zusätzlichen langlebigen Komponenten existieren.

Sowohl die spektrale Verschiebung der Emission als auch der oszillatorische Signalbeitrag sind nicht-exponentielle Prozesse. Dies gestaltet die globale Datenanpassung durch rein exponentielle Prozesse schwierig. Um aber dennoch Zeitkonstanten für den Zerfall der Fluoreszenz zu erhalten, wurde die globale Analyse zuerst bei einer Verzögerungszeit von 1,2 ps beginnend durchgeführt. Nach dieser Zeit sollten die nicht-exponentiellen Beiträge keine Rolle mehr spielen. Die Daten können durch einen monoexponentiellen Zerfall mit einer Zeitkonstante von 2,4 ps sehr gut reproduziert werden. Die nicht-exponentiellen Prozesse ignorierend wurde eine weitere, nun biexponentielle Anpassung durchgeführt, die den gesamten Datensatz umfasst und in der ein 2,4 ps Zerfall fix vorgegeben war. So wird eine weitere nominelle Zerfallszeit von 90 fs gefunden, die im Wesentlichen den schnellen Zerfall der Emission im blauen



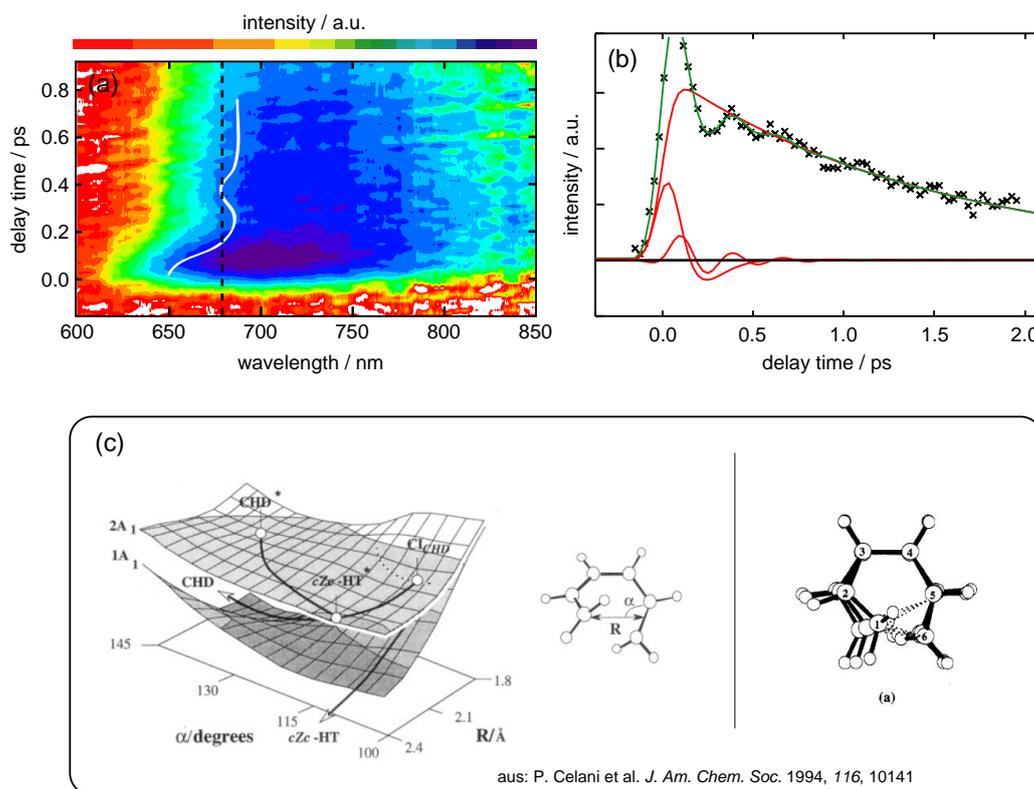
**Abbildung 3.9:** Transiente Fluoreszenz des C-Isomers nach Anregung bei 540 nm (aus [99]). (a) Konturdarstellung der transienten Fluoreszenz. Die eingezeichneten Linien markieren die in (b) dargestellten Zerfälle des Fluoreszenzsignals bei 700 nm (gepunktete Linie) und 810 nm (durchgezogen). (c) Transiente Fluoreszenzspektren zu den angegebenen Verzögerungszeiten. Leichte Modulationen auf dem Signal sind ein Resultat der nicht perfekten spektralen Korrektur des verwendeten Filters. (d) Eine globale Anpassung der Daten liefert zwei Zeitkonstanten und die entsprechenden Amplitudenspektren.

bzw. den verzögerten Anstieg des Signals im roten Spektralbereich wiedergibt. Die entsprechenden Amplitudenspektren beider Zeitkonstanten sind in Abbildung 3.9 d dargestellt. Ihre Maxima sind etwa  $2000\text{ cm}^{-1}$  gegeneinander verschoben.

#### **Einschub: Wellenpakete in der transienten Fluoreszenz**

Die elektronische Anregung eines Moleküls mit einem Laserimpuls hinreichender spektraler Breite führt immer auch zu einer kohärenten Überlagerung mehrerer Niveaus einer Schwingungsmode. Die zeitliche Entwicklung dieser Superposition kann als Bewegung eines Wellenpakets auf der entsprechenden elektronischen Potentialfläche veranschaulicht werden [10, 64]. Solche Wellenpakete werden hauptsächlich bei den Schwingungsmoden beobachtet, die durch die elektronische Anregung ausgelenkt werden – den Franck-Condon aktiven Moden. Folglich gibt die Analyse von Wellenpaketen direkten Einblick in die strukturellen Veränderungen im Molekül nach der Anregung. Ihre experimentelle Beobachtung erfolgt in der Regel durch transiente Absorption, da hier deutlich kürzere Zeitaufösungen als in Emissionsexperimenten erreicht werden können. Nichtsdestotrotz sind auch Wellenpakete in der Fluoreszenz mit der bezüglich der Zeitaufösung dem Kerr-Schalter überlegenen Up-Conversion Technik beobachtet worden (einige Beispiele finden sich in Lit. [103–106]). Beim Emissionsexperiment ist es von großem Vorteil, dass die beobachteten Wellenpakete eindeutig einem angeregten Zustand zuzuordnen sind. Eine solch eindeutige Zuordnung gestaltet sich in der transienten Absorption durch mögliche Überlagerung mit Wellenpaketen im Grundzustand mitunter sehr schwierig. Die durch Up-Conversion in der Fluoreszenz beobachteten Wellenpakete zeigen sich als oszillatorische Komponente auf dem exponentiellen Zerfall des Signals. Eine Zuordnung zu einem molekularen Prozess wird hier aber erschwert, da prinzipiell zwei Prozesse denkbar sind, die solche Oszillationen hervorrufen: (i) Ein molekulares Wellenpaket moduliert den Schwerpunkt des Fluoreszenzspektrums zeitlich. Experimentell wird dann ein „schwingendes Spektrum“ beobachtet. Die Condon-Näherung bleibt bei diesem Prozess gültig, was bedeutet, dass das Übergangsdipolmoment zwischen den beteiligten Zuständen nicht von der Kerngeometrie abhängt [25, 100]. (ii) Eine periodische Modulation des Emissionssignals wird auch beobachtet, wenn sich das Übergangsdipolmoment zwischen den beteiligten Zuständen periodisch ändert. Im Experiment zeigt sich dieser Fall als eine Oszillation des Integrals des Signals bei konstanter spektraler Position [106]. Ein solcher Effekt lässt sich nicht im Rahmen der Condon-Näherung beschreiben (nicht-Condon Effekt) und tritt auf, wenn im Zuge einer Schwingung elektronische Zustände verschieden stark aneinander koppeln. Bei der Unterscheidung dieser unterschiedlichen Phänomene bietet die Detektion mittels eines Kerr-Schalters einen prinzipiellen Vorteil, da bei dieser Technik die Aufnahme eines gesamten Spektrums intrinsisch ist.

Die transiente Emission des C-Isomers zeigt deutlich oszillatorische Komponenten. Abbildung 3.10 zeigt erneut die Fluoreszenz des angeregten C-Isomers. In dem dargestellten Experiment betrug die Apparatefunktion 75 fs (FWHM) und im Ge-



**Abbildung 3.10:** Transiente Fluoreszenz des C-Isomers in Toluol nach Anregung bei 540 nm. (a) Konturdarstellung der transienten Fluoreszenz. Die weiße Linie veranschaulicht die Oszillation des Spektrums. Die gestrichelte Linie markiert die in (b) gezeigte Wellenlänge. (b) Zerfalls des Signals bei 680 nm. Die grüne Linie zeigt die Anpassung mit einem exponentiellen Zerfall von 2 ps und zwei gedämpften Schwingungen mit Frequenzen von  $35\text{ cm}^{-1}$  sowie  $120\text{ cm}^{-1}$ . Die roten Linien zeigen die Komponenten der Anpassung.

gensatz zu den anderen vorgestellten Experimenten wurde Toluol als Lösungsmittel verwendet. Die beobachteten Prozesse sind im Wesentlichen dieselben wie die im vorherigen Abschnitt diskutierten. Allerdings ist das Signal zum einen im Vergleich zu der Messung in Acetonitril insgesamt blau verschoben und zum anderen profitiert die Analyse der Wellenpaketsdynamik von der besseren Zeitauflösung (75 fs statt 90 fs). In der Konturdarstellung (Abb. 3.10 a) ist innerhalb der ersten 100 fs eine anfängliche Rotverschiebung des Spektrums zu erkennen, der ein Zurückschwingen des Spektrums in zu kürzeren Wellenlängen nach etwa 350 fs folgt. Die Darstellung des Fluoreszenzzerfalls bei 680 nm zeigt diesen Prozess deutlich (Abb. 3.10 b). Eine quantitative Analyse dieser Beobachtungen gestaltet sich aufgrund der vielen möglichen Parameter (exponentielle Zerfälle, Schwingungsperioden, Dämpfungszeiten, Phase der Oszillationen) schwierig. Ein Versuch, die beobachtete Dynamik durch eine Überlagerung eines exponentiellen Zerfalls mit zwei gedämpften Schwingungen

zu beschreiben, ist ebenfalls in (Abb. 3.10 b) gezeigt. Die exponentielle Zerfallszeit lässt sich durch eine Anpassung, die erst nach dem Abklingen der Oszillationen beginnt, gut bestimmen. Hier wurde eine Zeit von 2 ps gefunden. Dieser Zerfall wurde dann mit zwei (phasenverschobenen) Schwingungen mit Frequenzen von  $35\text{ cm}^{-1}$  sowie  $120\text{ cm}^{-1}$  überlagert. Bei einer Anpassung mit nur einer Schwingung konnten die Oszillationen nur schlecht wiedergegeben werden. Dass sich jedoch hinter der  $35\text{ cm}^{-1}$  Oszillation tatsächlich ein weiterer schneller exponentieller Zerfall – siehe die nominell bestimmten 90 fs für das oben diskutierte Experiment – verbirgt, kann nicht ausgeschlossen werden. Bei den Abweichungen des Signals vom exponentiellen Zerfall zu späteren Zeiten ( $>700\text{ fs}$ ) handelt es sich sicherlich nicht um Oszillationen sondern um Rauschen.

Niederfrequente Oszillationen wurden bereits mehrmals in der zeitaufgelösten Emission von photo-reaktiven Systemen beobachtet [104–106]. Eine Zuordnung dieser Moden durch Vergleich mit dem quantenchemisch berechneten Schwingungsspektrum eines Moleküls gestaltet sich aus verschiedenen Gründen schwierig. Zum einen gibt es in einem Molekül von der Größe des hier untersuchten eine Vielzahl teils recht unspezifischer Moden im niederfrequenten Bereich. Zum anderen wird schließlich eine Schwingungsmode im elektronisch angeregten Zustand betrachtet, deren Periode sich in diesem Zustand deutlich von der im Grundzustand unterscheiden kann. Eine Berechnung der Schwingungsspektren eines solchen Moleküls im angeregten Zustand liegt an den Grenzen der derzeitigen Möglichkeiten. Trotz dieser Unwägbarkeiten soll hier eine Interpretation der Beobachtungen gewagt werden. Aufgrund des Modellcharakters, den die Photoreaktionen des HT/CHD Chromophors der Fulgimide innehaben, wurden bereits früh große Anstrengungen seitens einer theoretischen Beschreibung unternommen. In einer dieser Studien untersuchten Celani *et al.* mittels die Elektronenkorrelation berücksichtigender Methoden (CAS-SCF) die Dynamik des angeregten CHD auf der  $2A_1$  Potentialfläche [85]. Auf einer aus zwei reaktiven Koordinaten aufgespannten Potentialfläche relaxiert das angeregte CHD zuerst zu einem flachen Minimum, dessen Kerngeometrie der des Produktes HT bereits sehr ähnlich ist (Abb. 3.10 c). Von dort aus gelangt es getrieben durch eine Schwingung der Frequenz von  $135\text{ cm}^{-1}$  zu einer konischen Durchschneidung, durch welche der Grundzustand des Produktes HT erreicht wird (Abb. 3.10 c). Ein Zusammenhang zwischen der im hier vorgestellten Experiment beobachteten  $120\text{ cm}^{-1}$  Mode und der für das angeregte CHD berechneten  $135\text{ cm}^{-1}$  Oszillation wäre erfreulich, da in diesem Fall die Beobachtung einer direkt die Reaktion vorantreibenden Schwingungsmode gelungen wäre. Tatsächlich soll dieser Vergleich aber aufgrund der oben genannten experimentellen und sicherlich auch theoretischen Unsicherheiten nicht als Zuordnung sondern eher als Fingerzeig verstanden werden.

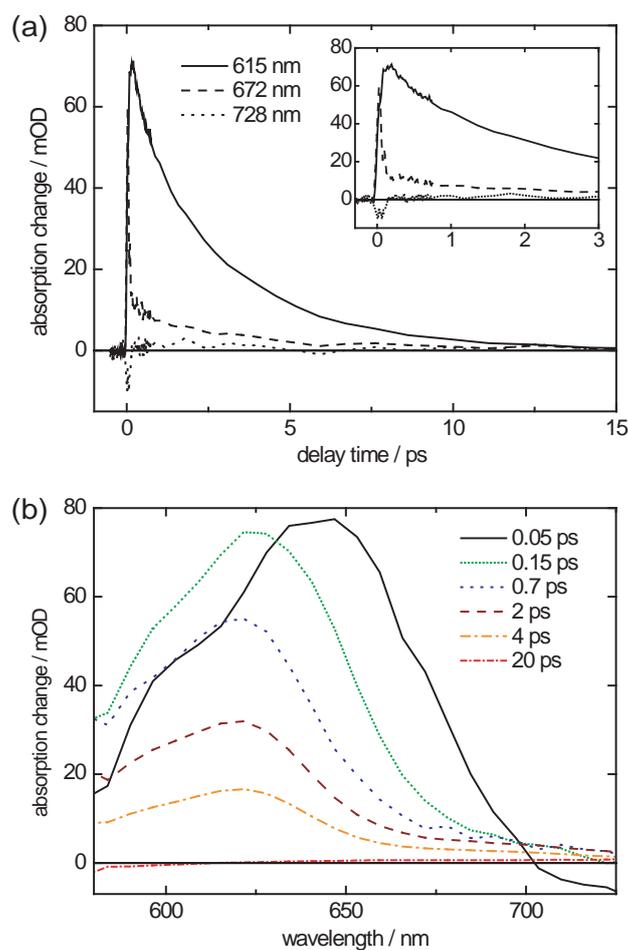
#### Transiente Absorptionsspektroskopie

Die transiente Absorption des C-Isomers in Acetonitril wird nach Anregung bei 540 nm gemessen (s. Abb. 3.11). Anfangs wird eine spektral breite induzierte Absorp-

tion beobachtet, die sich innerhalb von etwa 200 fs in Richtung kürzer Wellenlängen verschiebt. Dem schließt sich ein Zerfall der Absorption auf der Zeitskala einiger Pikosekunden an. Bei Wellenlängen  $>700$  nm ist zudem zu frühen Verzögerungszeiten ein negativer Signalbeitrag zu beobachten, der innerhalb von  $\sim 80$  fs zerfällt. In Analogie zu dem korrespondierenden Fluoreszenzexperiment gibt es auch hier nach 300-400 fs eine Erholung des Signals (am besten sichtbar im Zeitverlauf bei 672 nm in Abb. 3.11 a). Auch für diesen Datensatz erfolgte eine globale Analyse, in der zuerst durch Start der Anpassung ab 1 ps die exponentielle Kinetik extrahiert wurde, um die anfänglichen nicht exponentiellen Prozesse zu umgehen. Die Daten konnten so bei Verwendung eines biexponentiellen Zerfalls mit Zeitkonstanten von 2,4 ps und 8,0 ps gut reproduziert werden. Die 2,4 ps Komponente entspricht genau der im Emissionsexperiment gefundenen langsameren Zeitkonstante. In früheren Experimenten wurde nach Anregung der C-Form das Entstehen der E-Form mit derselben Zeitkonstante beobachtet [91, 95]. Zudem wurde mit transientser IR-Spektroskopie das Kühlen schwingungsangeregter Spezies im Grundzustand auf der 10 ps Zeitskala verfolgt. Auch wenn also in den hier präsentierten Daten die Produktbildung nicht direkt beobachtet wird, kann der 2,4 ps Prozess aufgrund des Bezuges zu früheren Experimenten mit dieser assoziiert werden. Die 8 ps Dynamik wird dementsprechend Kühlprozessen der C-Form im elektronischen Grundzustand zugeordnet. Das kurzlebige negative Signal jenseits von 700 nm deckt sich in überzeugender Übereinstimmung mit dem in der Emission gefundenen 90 fs Zerfall, der in diesem Spektralbereich besonders ausgeprägt ist (s. Abb. 3.9). In der transienten Absorption zeigt sich dieser Prozess als stimulierte Emission mit negativem Signalbeitrag (Abb. 3.11 a).

### 3.3.3 Kurzes Resümee der experimentellen Daten

Der Licht-induzierte Ringschluss  $E \rightarrow C$  sowie die Ringöffnung  $C \rightarrow E$  eines photochromen Fulgimids wurde mit Femtosekunden-Emissions- sowie Absorptionsspektroskopie untersucht. Für beide Reaktionswege wurden sowohl Gemeinsamkeiten als auch deutliche Unterschiede gefunden. In beiden Fällen ist der Zerfall der Emission zweiphasig, wobei die kurzlebige Komponente ( $\sim 100$  s) in der blauen Flanke der jeweiligen Emission dominiert. Der dazu rot verschobene, langsamere Zerfall der Fluoreszenz findet in beiden Fällen zeitgleich mit der Bildung der entsprechenden Produkte statt. Die Absorptionsexperimente zeigen zudem für beide Reaktionen Prozesse auf der 10 ps Zeitskala, die dem Schwingungskühlen von Molekülen im elektronischen Grundzustand zugeordnet werden können. Die Produktbildung erfolgt bei der Cyclisierung  $E \rightarrow C$  etwa sechsmal schneller als in der Cycloreversion  $C \rightarrow E$  (400 fs, 2,4 ps). Die Fluoreszenzspektren zu späten Verzögerungszeiten – vor dem Verlassen des angeregten Zustandes – unterscheiden sich spektral sehr deutlich voneinander: Bei der  $E \rightarrow C$  Reaktion liegt das Maximum der langsameren Emissionskomponente bei 525 nm, bei der  $C \rightarrow E$  Reaktion hingegen bei 840 nm. Dies entspricht einem energetischen Abstand von etwa  $7000 \text{ cm}^{-1}$ . Während im Falle  $C \rightarrow E$  die Amplituden der schnellen und der langsameren Emissionskomponente ver-



**Abbildung 3.11:** Transiente Absorption des C-Isomers nach Anregung bei 540 nm (aus [99]). (a) Zeitverläufe bei den angegebenen Wellenlängen auf längerer sowie kurzer Zeitskala. (b) Transiente Spektren aufgenommen bei den angegebenen Verzögerungszeiten.

gleichbar groß sind, ist die schnelle Komponente beim  $E \rightarrow C$  Prozess etwa 30 mal stärker als die langsame.

#### 3.3.4 Diskussion

Wie steht es nun um die in Abschnitt 3.1.2 gemachten Vorhersagen bezüglich der Spektroskopie eines pericyclischen Reaktionspaares? Welche tatsächlich beobachteten Prozesse passen zu dem in Abbildung 3.2 dargestellten und häufig verwendeten Modell und welche nicht? Die in beiden Reaktionen beobachtete initiale Fluoreszenz sollte aus dem Franck-Condon Bereich des  $1B_2$  Zustandes des entsprechenden

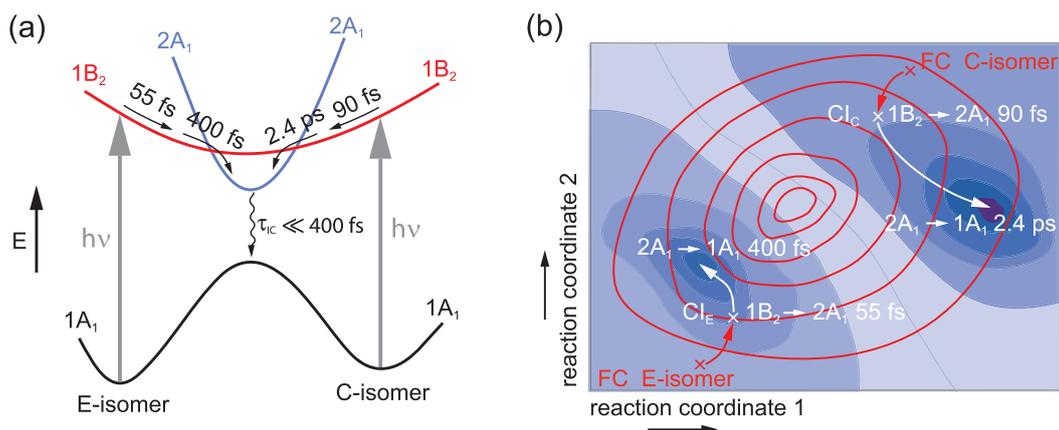
angeregten Isomers erfolgen<sup>1</sup>. Die niedrigsten elektronischen Übergänge beider Isomere unterscheiden sich spektral deutlich voneinander (Abb. 3.6). Dieser Unterschied sollte sich in den initialen Emissionssignalen widerspiegeln, was auch tatsächlich beobachtet wird. Im Folgenden sollten beide Isomere auf den  $2A_1$  Zustand übergehen und von dort aus in Richtung des *gemeinsamen* pericyclischen Minimums relaxieren. Die bei beiden Isomeren beobachteten sub 100 fs Prozesse, die mit einer nachfolgenden Rotverschiebung der Fluoreszenz einhergehen, könnten mit diesen Übergängen assoziiert werden. Die Zeitkonstanten dieser Prozesse (55 fs  $E \rightarrow C$ , 90 fs  $C \rightarrow E$ ) müssen nicht notwendigerweise gleich sein, da die Übergänge an unterschiedlichen Kreuzungspunkten erfolgen. Auf dem Weg beider Isomere zu einem gemeinsamen Minimum im angeregten Zustand, sollten die Fluoreszenzspektren eine weitere Rotverschiebung erfahren. Das Verlassen dieses Minimums müsste in beiden Fällen mit derselben charakteristischen Zeit erfolgen, die auch der Produktbildung entspricht. Aufgrund der energetischen Nähe der  $2A_1$  und  $1A_1$  Zustände sollte die damit einhergehende Emission weit jenseits des sichtbaren Spektralbereichs liegen. Diese Vorhersagen entsprechen nicht den hier gemachten Beobachtungen.

Ein eindimensionales Reaktionsmodell kann jedoch aufrecht erhalten werden, wenn die beobachteten Zeitkonstanten anderen Prozessen zugeordnet werden (s. Abb. 3.12 a): Das Verlassen der jeweiligen Franck-Condon Regionen und die damit verbundene Rotverschiebung der Fluoreszenz würde in diesem Modell durch die sub 100 fs Zeitkonstanten beschrieben werden. Im Falle der  $E \rightarrow C$  Reaktion würde die Oszillatorstärke des  $1B_2$  Zustandes sehr stark von den Kernkoordinaten abhängen, da sie sich im Zuge dieses Prozesses etwa um einen Faktor 30 verkleinert. Dies entspricht einem Zusammenbruch der Condon-Näherung, innerhalb derer die Oszillatorstärke eines strahlenden Zustandes unabhängig von den Kernkoordinaten ist. Derartige nicht-Condon Effekte wurden bereits häufig in Molekülen beobachtet, die nach elektronischer Anregung ultraschnelle Photochemie oder interne Konversion zeigen [106–108]. In einer dieser Studien wurde auch beobachtet, dass der Zerfall der Emission schneller sein kann als jener der induzierten Absorption [107]. Dies könnte gemeinsam mit der Unsicherheit der Bestimmung einer Zeitkonstante, die kürzer als die Apparatefunktion ist, die Diskrepanz zwischen den in der Emission gefundenen 55 fs bzw. den 150 fs aus der Absorption für den schnellsten Prozess der  $E \rightarrow C$  Reaktion erklären. Die langsameren Zerfallskonstanten der Fluoreszenz würden dann dem Übergang auf den  $2A_1$  Zustand entsprechen (s. Abb. 3.12 a). Der nachfolgende Zerfall in den Grundzustand müsste dann deutlich schneller als seine Bevölkerung vonstatten gehen. Unter bestimmten Voraussetzungen lässt sich also das eindimensionale Reaktionsmodell, wie es sich aus dem Woodward-Hoffmann-Formalismus ergibt, aufrechterhalten. Diese Voraussetzungen bringen jedoch Konsequenzen mit sich, die

<sup>1</sup>Hier muss bemerkt werden, dass eine Zuordnung der elektronischen Zustände des Fulgimids zu irreduziblen Darstellungen des Typs  $A, B$  aufgrund der im Vergleich zu HT/CHD geringeren Symmetrie ohne Hauptdrehachse eigentlich nicht möglich ist. Diese Bezeichnungen sollen trotzdem beibehalten werden, um Verwirrung beim Vergleich mit HT/CHD durch eine neue Nomenklatur (z.B.  $S_1, S_2$ ) zu vermeiden

### 3 Untersuchung einer pericyclischen Ringschluss- und Ringöffnungsreaktion

dieses Modell eher unwahrscheinlich erscheinen lassen: So würde das Verlassen der Franck-Condon Region – assoziiert mit den beiden sub-100 fs Zeiten – im Falle der  $E \rightarrow C$  Cyclisierung mit einem sehr starken nicht-Condon Effekt einhergehen, während bei der  $C \rightarrow E$  Cycloreversion bei demselben Prozess praktisch kein Verlust an Oszillatorstärke auftritt. Ein derart großer Unterschied ist nur schwer vorstellbar. Weiterhin müssten sich die Kopplungen, die für den jeweiligen  $1B_2 \rightarrow 2A_1$  Übergang verantwortlich sind, für beide Reaktionsrichtungen deutlich voneinander unterscheiden, um den Unterschied der langsamen Zeitkonstanten (400 fs, 2,4 ps) zu erklären.



**Abbildung 3.12:** Darstellungen eines (a) eindimensionalen und (b) zweidimensionalen Modells zur Beschreibung der untersuchten Reaktionen. Der  $1B_2$  Zustand ist jeweils in Rot und der  $2A_1$  Zustand in Blau dargestellt.

Auch wenn sich die experimentellen Ergebnisse in das oben beschriebene Modell zwingen lassen, so erscheint ein anderer Ansatz doch deutlich sinnvoller: Die Beschränkung auf eine einzige Reaktionskoordinate ist aufgrund der vielen möglichen an der Reaktion beteiligten Dimensionen wahrscheinlich aufzugeben. Ein solcher mehrdimensionaler Ansatz wurde vor allem in theoretischen Arbeiten bereits früh vorgeschlagen [25, 81] (sowie Referenzen darin). Im einfachsten Fall wird das bestehende Modell um eine weitere Reaktionskoordinate erweitert (s. Abb. 3.12 b). In diesem aus zwei elektronisch angeregten Zuständen und zwei reaktiven Koordinaten bestehenden Reaktionsraum ist es für beide angeregte Isomere möglich unterschiedliche Wege zu gehen: Nach Anregung auf den  $1B_2$  Zustand (rote Linien in Abb. 3.12 b) verlassen beide Isomere die Franck-Condon Regionen und erreichen unterschiedliche konische Durchschneidungen  $Cl_E$ ,  $Cl_C$  mit dem  $2A_1$  Zustand (blaue Flächen in Abb. 3.12 b), die den schnellen Transfer in diesen ermöglichen. Diesem Übergang würden die 55 fs sowie die 90 fs Zeitkonstanten entsprechen. Unter der Annahme, dass es auf der  $2A_1$  Potentialfläche *zwei Minima* oder auch konische Schnitte gibt, die jeweils nur dem einen angeregten Isomer zugänglich sind, ergibt sich ein mit den Beobachtungen konsistentes Bild. Nach der  $1B_2 \rightarrow 2A_1$  internen Konversion errei-

chen beide Isomere „ihr“ Minimum auf der  $2A_1$  Potentialfläche. Diese Minima stellen dann den Verzweigungspunkt der entsprechenden Reaktion dar. Von dort aus erfolgt die interne Konversion in den Grundzustand, bei der das Produkt bzw. wieder das Edukt gebildet wird. Die Existenz von zwei Verzweigungspunkten anstatt eines einzelnen erklärt sofort die weiter oben diskutierte Merkwürdigkeit, dass sich die Summe beider Reaktionsquanta ausbeuten deutlich von eins unterscheidet, ebenso wie die großen zeitlichen und spektralen Unterschiede in der transienten Emission und der Produktbildung.

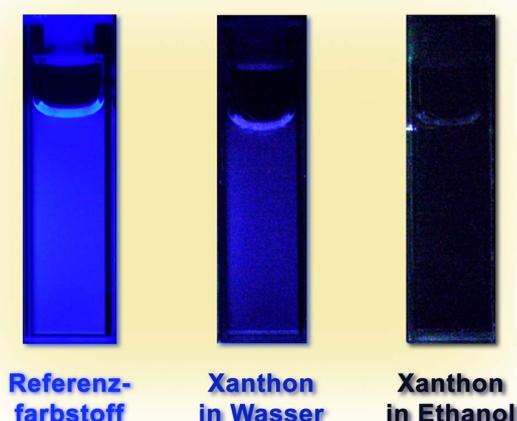
Dieses Modell erhält zusätzliche Unterstützung seitens der Theorie. Ein zweidimensionaler reaktiver Raum für die Ringöffnung des Cyclohexadien Chromophors des Fulgimids wurde bereits von Celani *et al.* diskutiert [85] (s. Abschnitt 3.3.2). In einem erweiterten Modell aus der Gruppe von de Vivie-Riedle wurde basierend auf diesen Ergebnissen die Quantendynamik des photo-angeregten CHD/HT Systems untersucht [109, 110]. Dort wird ein zweidimensionaler Reaktionsraum vorgeschlagen, der von einem Abstandsparameter und einem Diederwinkel aufgespannt wird. In diesem Reaktionsraum wurden zwei konische Durchschneidungen des angeregten Zustandes mit dem Grundzustand gefunden, von denen eine nahe des globalen Minimums des angeregten Zustandes lokalisiert wurde. In diesen Simulationen findet das HT Wellenpaket von seiner Franck-Condon Geometrie aus startend fast ausschließlich über einen der beiden konischen Schnitte den Weg in den Grundzustand. Bemerkenswerterweise bedient sich das angeregte CHD Wellenpaket mit einer hohen Wahrscheinlichkeit genau des anderen Übergangs in den Grundzustand [110]. Dies entspricht genau den hier für das Fulgimid gemachten Beobachtungen. Für die Übertragung der am System HT/CHD gewonnenen Erkenntnisse auf ein Fulgimid wird in diesen Studien die Beteiligung mehrerer elektronischer Zustände geringer Symmetrie vorgeschlagen, die sehr stark miteinander koppeln. Ein solches Mischen von Zuständen sollte auch dazu beitragen, dass der  $2A_1$  Zustand, der beim HT/CHD aus Symmetriegründen optisch dunkel sein sollte, beim Fulgimid ein gewisses Maß an Oszillatorstärke hat und so die Komponenten der Fluoreszenz vom  $2A_1$  Zustand (400 fs, 2,4 ps) sichtbar macht. In neueren Berechnungen der Geometrie des angeregten Zustandes eines Fulgimids wurde zudem ein weiteres Minimum nahe der Franck-Condon Geometrie der C-Form gefunden, von dem erwartet wird, dass es die Geschwindigkeit der  $C \rightarrow E$  Reaktion relativ zum  $E \rightarrow C$  Reaktionsweg verlangsamt [111, 112]. Auf den vorgeschalteten Prozess, der  $1B_2 \rightarrow 2A_1$  internen Konversion, lässt sich anhand dieser Berechnungen allerdings kein Rückschluss ziehen, da hier zugunsten der Machbarkeit nur eine angeregte Potentialfläche berücksichtigt wurde, die aus einer Mischung des  $1B_2$  und des  $2A_1$  Zustandes besteht. Dennoch untermauern die theoretischen Ergebnisse die Interpretation der hier vorgestellten Experimente, dahingehend, dass das aus dem einfachen Woodward-Hoffmann-Formalismus resultierende pericyclische Minimum wohl durch ein komplexeres mehrdimensionales Modell zu ersetzen ist. Dieses lässt unterschiedlichen Reaktionswege für Hin- und Rückreaktion zu und kann so das stark unterschiedliche Verhalten der Emission bei der Isomere sowie die Abweichungen in der Dauer der Produktbildung erklären.

## 3.4 Zusammenfassung und Ausblick

In diesem Kapitel wurde die Validität des Woodward-Hoffmann-Formalismus als klassisches chemisches Konzept zur Beschreibung organischer Photoreaktionen spektroskopisch überprüft. Hierzu wurden die pericyclischen Ringschluss- und Ringöffnungsreaktionen eines photochromen Fulgimids mittels ultraschneller Emissions- und Absorptionsspektroskopie untersucht. Für beide Isomere wurde ein zweiphasiger Zerfall der Emission gefunden, der einen sequentiellen Mechanismus mit zwei elektronisch angeregten Zuständen nahe legt. Beide Reaktionen sind bereits nach wenigen Pikosekunden abgeschlossen. Es konnte kein längerlebiger Intermediat gefunden werden, welches in einigen bisherigen zeitaufgelösten Untersuchungen an sehr ähnlichen Molekülen postuliert wurde [22, 92]. Hin- und Rückreaktion zeigen im Vergleich miteinander deutliche Unterschiede in der Bildungszeit der jeweiligen Produkte. Diese Unterschiede spiegeln sich sowohl im zeitlichen als auch im spektralen Verhalten der Fluoreszenz wieder. In Anbetracht dieser Ergebnisse kann das oft verwendete eindimensionale Reaktionsschema, wie es eine Woodward-Hoffmann-Betrachtung impliziert, kaum aufrecht erhalten werden, es sei denn, dass die Beteiligung besonders starker nicht-Condon Effekte in einer Reaktionsrichtung angenommen wird. Als Modell zur Erklärung der Beobachtungen wird in Anlehnung an theoretische Ergebnisse ein zweidimensionaler reaktiver Raum vorgeschlagen. In diesem existieren zwei elektronisch angeregte Zustände sowie konische Durchschneidungen, die die Übergänge zwischen den beteiligten Zuständen vermitteln. Im Gegensatz zu dem eindimensionalen Modell mit einem gemeinsamen pericyclischen Minimum sind nun Reaktionswege mit für beide Isomere unterschiedlichen Verzweigungspunkten möglich. Dieses Modell steht in überzeugender Überstimmung mit quantendynamischen Untersuchungen, die am HT/CHD Chromophor des Fulgimids [109, 110] sowie einem Fulgimid-Modellsystem [111, 112] durchgeführt wurden.

Bei früheren experimentellen Untersuchungen am Chromophor des Moleküls (CHD/HT) konnten keine solch starken Unterschiede im Verhalten der beiden Isomere ausgemacht werden [82, 87, 88]. Im Modell eines zweidimensionalen reaktiven Raums könnten die beobachteten Diskrepanzen zum Fulgimid durch eine unterschiedlich gute Zugänglichkeit der jeweiligen Verzweigungspunkte / konischen Schnitte in den beiden Systemen erklärbar sein.

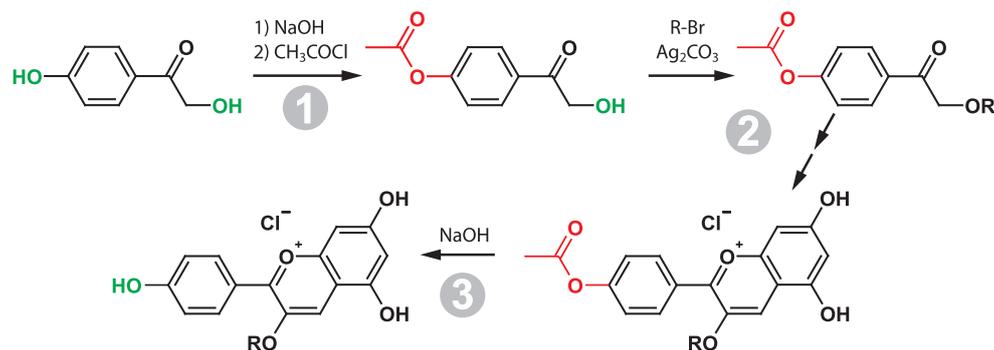
## 4 Zur ultraschnellen Dynamik photolabiler Schutzgruppen



### 4.1 Schutzgruppen in der Chemie

Die chemische Synthese eines komplexen Moleküls erfordert mitunter den Einsatz von „starken“ Reagenzien oder Reaktionsbedingungen. Damit geht aber unweigerlich ein Verlust an Selektivität der verwendeten Reagenzien einher, der zu Nebenreaktionen führt. Um diese unerwünschten Reaktionen zu unterdrücken, wurde im Laufe der Zeit ein ganzes Arsenal hoch-spezifischer Moleküle – so genannter Schutzgruppen – entwickelt [113]. Diese reagieren selektiv mit bestimmten Funktionalitäten im Eduktmolekül und machen sie unempfindlich gegenüber einer nachfolgend ausgeführten Reaktion an einem anderen Teil des Edukts. Abschließend wird die Schutzgruppe abgespalten und die ursprüngliche Funktionalität wieder freigesetzt.

Abbildung 4.1 verdeutlicht diese Strategie anhand der Synthese von Callistephinchlorid, des Blütenfarbstoffes der Sommeraster (*Callistephus Chinensis*), die bereits im Jahr 1928 gelang [114]. In Schritt (1) wird die aromatische Hydroxylgruppe mit Acetylchlorid geschützt. Sie kann in der nachfolgenden Kopplung an ein Glucosid (R) durch nucleophile Substitution von Bromid sowie nachfolgenden Schritten (2)



**Abbildung 4.1:** Beispiel zum selektiven Schutz einer funktionellen Gruppe.

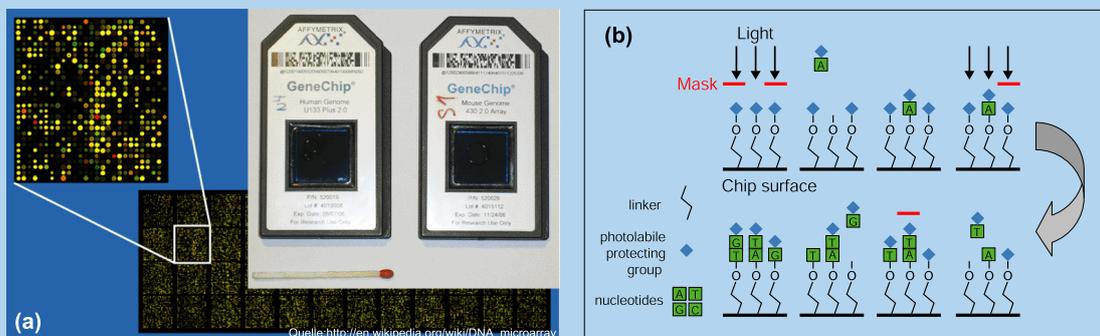
keine störenden Nebenreaktionen verursachen. Abschließend erfolgt durch basische Esterhydrolyse die Abspaltung der Schutzgruppe und Freisetzung des Zielmoleküls (3). Da die Verwendung einer Schutzgruppe mindestens zwei zusätzliche Reaktionsschritte erfordert, sind die Ansprüche an diese Reaktionen entsprechend hoch. Zum einen muss die Schutzgruppe selektiv und mit hoher Ausbeute mit der zu schützenden Funktionalität reagieren, zum anderen muss sie unter milden Reaktionsbedingungen abspaltbar sein, damit der Rest des Moleküls bei diesem finalen Reaktionsschritt nicht in Mitleidenschaft gezogen wird.

Was nun, wenn ein Molekül an vielen Funktionalitäten geschützt ist und an lediglich einer davon selektiv entschützt werden soll? Zur Lösung dieser Problematik wurden zwei unterschiedliche Strategien entwickelt: Das Konzept der *abgestuften Labilität* und das Konzept der *Orthogonalität*. Abgestufte Labilität beruht darauf, dass unterschiedliche Schutzgruppen, die mit demselben Reagenz abgespalten werden, dies bei deutlich unterschiedlichen Konzentrationen des Abspaltungsmittels tun und folglich sequentiell entfernt werden können. Das Konzept der Orthogonalität hingegen verwendet Schutzgruppen, die durch unterschiedliche Reagenzien abgespalten werden und daher selektiv adressiert werden können. Typische Reagenzien sind hier Protonen (saure Abspaltung), Hydroxidionen (basische Abspaltung), Fluoridionen – und Licht. Durch Licht abspaltbare Schutzgruppen werden als photolabil bezeichnet. Eine erweiterte Selektivität erlaubt hier die Abspaltung photolabiler Schutzgruppen durch Licht verschiedener Wellenlänge. Das Konzept der orthogonalen Schutzgruppen erlangt also durch die Verwendung von Licht als Reagenz eine zusätzliche Dimension. Des Weiteren eröffnet die Verwendung von Licht die Möglichkeit, die geschützte Funktionalität räumlich (durch Fokussierung und Belichtungsmasken) und zeitlich (durch einen Lichtimpuls) gezielt freizusetzen. Die räumliche Selektivität macht man sich beispielsweise bei der Synthese so genannter DNA-Chips zu Nutze, bei denen Oligonukleotide zur automatisierten Genanalytik unter Verwendung photolabiler Schutzgruppen auf Mikroarrays synthetisiert werden [29, 30]. Das sowohl räumlich als auch zeitlich gesteuerte Freisetzen einer Funktionalität ermöglicht so

genannte 'Caged Compound'-Experimente. In diesen können biologisch aktive Moleküle – durch eine photolabile Schutzgruppe zunächst deaktiviert – *in vivo* platziert und dann gezielt freigesetzt und in ihrer Wirkung studiert werden [31–33]. In kurzen Exkursen in die Biotechnologie berichten die Kästen „DNA-Chips“ und „Caged Compounds“ über diese beiden hoch-modernen Anwendungen photochemischer Prozesse.

## DNA-Chips

Die Sequenzinformation des molekularen Trägers der Erbsubstanz, der DNA, ist zum Verständnis der Funktion von Genen, Zellen und Lebewesen nötig. Die Tatsache, dass jeder Einzelstrang der DNA prinzipiell fähig ist, aus einem komplexen Gemisch selektiv den zu ihm komplementären Strang zu binden, ermöglicht eine Parallelisierung der Untersuchung von DNA-Proben. Als DNA-Chips werden systematische Anordnungen von DNA-Proben auf einem Substrat (z.B. Glas) bezeichnet, die diesem Zweck dienen (Abb. a) [29, 30]<sup>a</sup>. Diese haben Größen von typischerweise 1 cm<sup>2</sup> und bestehen aus bis zu 10<sup>6</sup> Sektoren von nur 10-100 μm<sup>2</sup> Größe, die jeweils eine definierte, auf dem Substrat gebundene DNA-Sequenz enthalten. Der Grad der Bindung des komplementären Stranges lässt sich zum Beispiel bei der Verwendung geeigneter Markermoleküle mittels Fluoreszenzmikroskopie auslesen (s. Abb. a). So lassen sich in nur einem Testzyklus hunderttausende DNA-Sequenzen gleichzeitig testen, was für die medizinische Diagnostik ebenso wie die Molekularbiologie von unschätzbarem Wert ist.

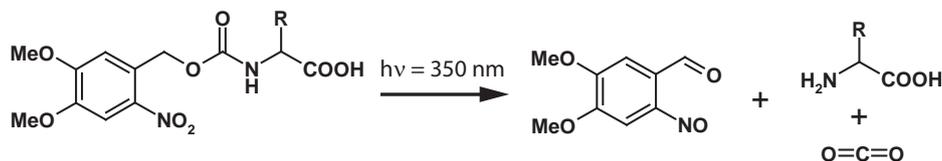


Die Herstellung eines DNA-Chips bedient sich einer Kombination aus Festphasensynthese mit Verfahren der Halbleiterbearbeitung: Photolabil geschützte Funktionalitäten werden durch Verwendung einer lithographischen Maske räumlich hochselektiv entschützt und reagieren dann mit dem gewünschten Nukleotid (Abb. b). Durch Wiederholung dieses Prozesses unter Variation der Maske und Nukleotidlösung wird so sukzessive das gewünschte Oligonukleotid aufgebaut. Als Schutzgruppen werden meist solche vom *o*-Nitrobenzyl-Typ wie z.B. NPPOC verwendet [30, 31].

<sup>a</sup>Einen tieferen Einblick bietet das Themenheft *Nature Genetics*, 21(1):1-60,1999

### 4.1.1 Schutzgruppen vom *ortho*-Nitrobenzyl-Typ

Zu einer der – auch bei der Synthese von DNA-Chips und 'Caged Compound' Experimenten – am häufigsten verwendeten Klasse photolabiler Schutzgruppen gehört der *ortho*-Nitrobenzyl-Typ<sup>1</sup> [31, 115]. Diese Schutzgruppe besteht aus einem aromatischen Kern mit einer Nitrogruppe, die sich in *ortho*-Position zu einem Benzylrest befindet, an den das zu schützende Substrat kovalent gebunden ist. Die Struktur und der Reaktionsablauf sind in Abbildung 4.2 exemplarisch an der von R. B. Woodward entwickelten und bis heute häufig verwendeten NVOC-Schutzgruppe<sup>2</sup> erklärt [115, 116]: Im Beispiel wird eine geschützte Aminosäure durch Bestrahlung mit Licht bei 350 nm freigesetzt. Dabei entstehen zudem Kohlendioxid als thermodynamisch stabiles Fragment und als Rest der Schutzgruppe ein *o*-Nitrosobenzaldehyd. Formal ist es also innerhalb der Schutzgruppe zu einer Redoxreaktion gekommen, die zu einer Reduktion der Nitrogruppe und Oxidation des benzylichen Kohlenstoffs geführt hat.



**Abbildung 4.2:** Abspaltung einer NVOC-geschützten Aminosäure.

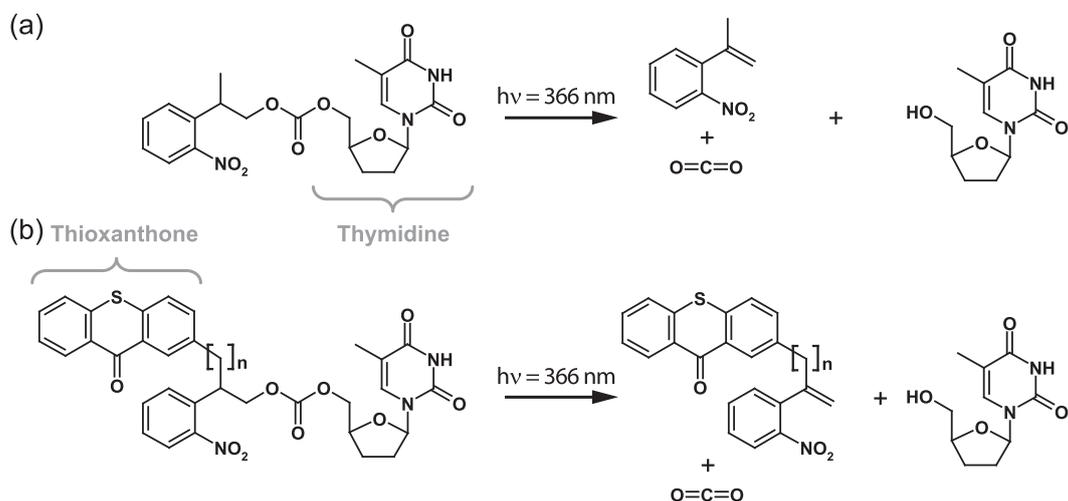
Die NPPOC-Schutzgruppe<sup>3</sup> stellt eine Weiterentwicklung dieses Konzeptes dar [117, 118], da hier keine bezüglich der Toxizität bedenklichen Nitrosoverbindungen entstehen [31]. Der Reaktionsablauf verläuft dementsprechend nach einem anderen Mechanismus (Abb. 4.3 a): Zusätzlich zu dem entschützten Molekül (hier an der 5'-Hydroxylgruppe geschütztes Thymidin) und Kohlendioxid entsteht hier keine Nitrosoverbindung sondern ein *o*-Nitrostyrol. Trotz einer erfreulich hohen Ausbeute  $\phi$  der dargestellten Reaktion von etwa 41% in Methanol [35] ist der Extinktionskoeffizient  $\epsilon$  dieser Verbindung bei der bevorzugt verwendeten Quecksilberlinie mit einer Wellenlänge von  $\lambda = 366$  nm jedoch vergleichsweise klein ( $\epsilon_{\text{MeOH}, 366 \text{ nm}} \approx 250 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ). Ein Maß für die Lichtempfindlichkeit einer photolabilen Schutzgruppe ist das Produkt aus Reaktionsquantenausbeute und Extinktionskoeffizient  $\phi\epsilon$ . Eine entscheidende Verbesserung dieser Größe ist kürzlich durch intramolekulare Sensibilisierung einer Schutzgruppe erzielt worden (Abb. 4.3 b) [35]. Hier dient Thioxanthon, das über eine kovalente Verknüpfung mit der Schutzgruppe verbunden ist, als Antenne für Licht bei einer Wellenlänge von 366 nm. Die absorbierte Energie wird vom Thioxanthon aus auf die aromatische Nitroverbindung transferiert und löst dort

<sup>1</sup>Die aromatischen Positionen *ortho*, *meta*, *para* werden von hier ab als *o,m,p* abgekürzt.

<sup>2</sup>NVOC für: 6-Nitroveratryloxycarbonyl

<sup>3</sup>NPPOC für: 2-(2-Nitrophenyl)propoxycarbonyl

die Photoreaktion aus. Im Vergleich zum Referenzmolekül ohne Thioxanthon konnte die Lichtempfindlichkeit  $\phi\epsilon$  je nach Länge der Verknüpfung bis zu 20-fach gesteigert werden.



**Abbildung 4.3:** Reaktion von NPPOC-geschütztem Thymidin (a) ohne und (b) mit Sensibilisierung durch Thioxanthon.

Wie kann ein solcher intramolekularer Energietransfer nachgewiesen werden und um welche Art von Energietransfer handelt es sich? Was sind die nachfolgenden Vorgänge im *o*-Nitrobenzyl-Teil des Moleküls? Die hier vorgestellten Ergebnisse sollen zur Klärung dieser Fragen beitragen. Gemäß dem Grundsatz „vom Kleinen zum Großen“ werden zunächst die einzelnen Bausteine einer solchen durch Thioxanthon sensibilisierten Schutzgruppe untersucht. Im Speziellen wird die Dynamik des Antennenmoleküls Thioxanthon an den eng verwandten Molekülen Xanthon und 2-Ethylthioxanthon untersucht. Die dort gewonnenen Erkenntnisse werden bei der Interpretation der Messung an einer durch Thioxanthon sensibilisierten Schutzgruppe des in Abbildung 4.3 a dargestellten Typs helfen. Als Stellvertreter der *o*-Nitrobenzyl-Funktionalität dient in den vorgestellten Experimenten *o*-Nitrobenzaldehyd. Die Übertragung der an den einzelnen Bausteinen gewonnenen Erkenntnisse ermöglicht, bisherige Unklarheiten beim Reaktionsmechanismus dieser wichtigen Verbindungs-klasse auszuräumen.

#### 4.1.2 Theorie strahlungsloser Übergänge

Beide Bausteine der hier untersuchten photolabilen Schutzgruppen – der reaktive Nitroaromat sowie Xanthon bzw. Thioxanthon – sind dafür bekannt, dass sie nach Photoanregung sehr schnell und mit hoher Ausbeute in Triplett-Zustände überge-

hen [11, 25, 119, 120]. Der als Interkombination (ISC)<sup>4</sup> bezeichnete Wechsel zwischen Potentialflächen verschiedener Multiplizität kann gerade bei aromatischen Nitroverbindungen und Carbonylen mit Raten von  $10^{12} - 10^{13} \text{ s}^{-1}$  ablaufen [11, 25, 121]. Die einmal in einem langlebigen Triplett-Zustand „gespeicherte“ Energie kann auf ein geeignetes Molekül in der Nachbarschaft transferiert werden. Dieser als Triplett-Triplett-Energietransfer bezeichnete Prozess wird ebenso wie ultraschnelles ISC in den hier vorgestellten Experimenten beobachtet. Den spektroskopischen Ergebnissen sei deswegen eine kurze Einführung in die Theorie dieser Prozesse vorangestellt.

Ein gängiges Verfahren, um Übergänge zwischen verschiedenen quantenmechanischen Zuständen zu beschreiben, ist die Störungstheorie. Dabei wird der Hamilton-Operator des ungestörten Systems  $\hat{H}^0$  zur Lösung der entsprechenden Schrödinger-Gleichung um eine – als klein angenommene – Störung erweitert. Diese wird durch den Störoperator  $\hat{H}'$  repräsentiert:

$$\hat{H}(r, t) = \hat{H}^0 + \hat{H}' \quad (4.1)$$

Für die Rate  $k_{i \rightarrow f}$ , die mit dem Übergang zwischen dem Ausgangszustand  $i$  und dem Endzustand  $f$  verknüpft ist, gelangt man zu dem Ausdruck

$$k_{i \rightarrow f} = \frac{2\pi}{\hbar} \left\langle \Psi_f | \hat{H}' | \Psi_i \right\rangle^2 \cdot \rho_E. \quad (4.2)$$

In diesem häufig als „Fermis Goldene Regel“ bezeichneten Ausdruck sind  $\Psi_{i/f}$  die Wellenfunktionen der beteiligten Zustände und  $\rho_E$  ist die Zustandsdichte im Endzustand bei der Energie des Ausgangszustandes [122]. Aufgrund einer großen Anzahl niederfrequenter Moden, Kombinations- und Obertönen, kann diese Zustandsdichte sehr große Werte annehmen (Abb. 4.4 a).

**Intersystem Crossing.** Beim ISC ( $k_{i \rightarrow f} = k_{ISC}$ ) wird die Störung durch den Spin-Bahn-Operator  $\hat{H}_{SO}$

$$\hat{H}' = \hat{H}_{SO} \propto \sum_j \sum_{\mu} \frac{Z_{\mu}}{|\mathbf{r}_{j,\mu}|^3} \hat{\mathbf{l}}_{j,\mu} \cdot \hat{\mathbf{s}}_j \quad (4.3)$$

beschrieben. Hierbei wird über alle Elektronen  $j$  und Kerne  $\mu$  mit der Ordnungszahl  $Z_{\mu}$  summiert. Weiterhin ist  $\mathbf{r}_{j,\mu}$  der Vektor, der von Kern  $\mu$  zum Elektron  $j$  zeigt,  $\hat{\mathbf{l}}_{j,\mu}$  der Bahndrehimpulsoperator und  $\hat{\mathbf{s}}_j$  der Spinoperator des Elektrons  $j$ . Aus dem Störoperator lassen sich direkt zwei wichtige Konsequenzen für das ISC ablesen: Zum einen steigt die Wahrscheinlichkeit für ein ISC bei der Anwesenheit von Schweratomen, zum anderen ist die Spin-Bahn-Kopplung besonders stark, wenn die beteiligten Orbitale an demselben Atom lokalisiert sind. Bei Nitro- und Carbonylgruppen trifft vor allem der zweite Punkt zu. Das Integral in Gleichung 4.2 kann mit  $\hat{H}_{SO}$  als Störoperator unter Vereinfachungen in einen elektronischen und einen Schwingungsterm aufgeteilt werden:

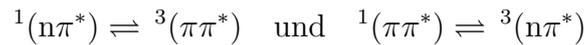
$$\left\langle {}^3\Psi_f | \hat{H}_{SO} | {}^1\Psi_i \right\rangle \approx \beta_{ISC} \langle \chi_f | \chi_i \rangle \quad (4.4)$$

---

<sup>4</sup>ISC von engl.: Intersystem Crossing

Dabei ist  $\beta_{ISC}$  der elektronische Anteil des Wechselwirkungsintegrals und  $\langle \chi_f | \chi_i \rangle$  entspricht dem Franck-Condon-Überlappintegral zwischen den am Übergang beteiligten Schwingungswellenfunktionen  $\chi$ . Die Rolle des energetischen Abstandes  $\Delta E_{ST}$  der beteiligten Zustände lässt sich anhand von Abbildung 4.4 a sowie den Gleichungen 4.2 und 4.4 erklären: Die Zustandsdichte  $\rho_E$  nimmt mit steigendem  $\Delta E_{ST}$  zu, was sich günstig für die Rate des ISC auswirken sollte. Je größer jedoch der Unterschied der Quantenzahlen zwischen den Schwingungsfunktionen  $\chi_i$  und  $\chi_f$  ist, desto kleiner ist auch deren Überlapp. Das führt dazu, dass die günstige Zustandsdichte bei großen Werten von  $\Delta E_{ST}$  durch ungünstig kleine Franck-Condon-Integrale überkompensiert wird. Theoretische Untersuchungen führen zu dem als Energielückenregel bekannten exponentiellen Abfall der Übergangswahrscheinlichkeit bei steigendem Energieabstand  $\Delta E_{ST}$  [123].

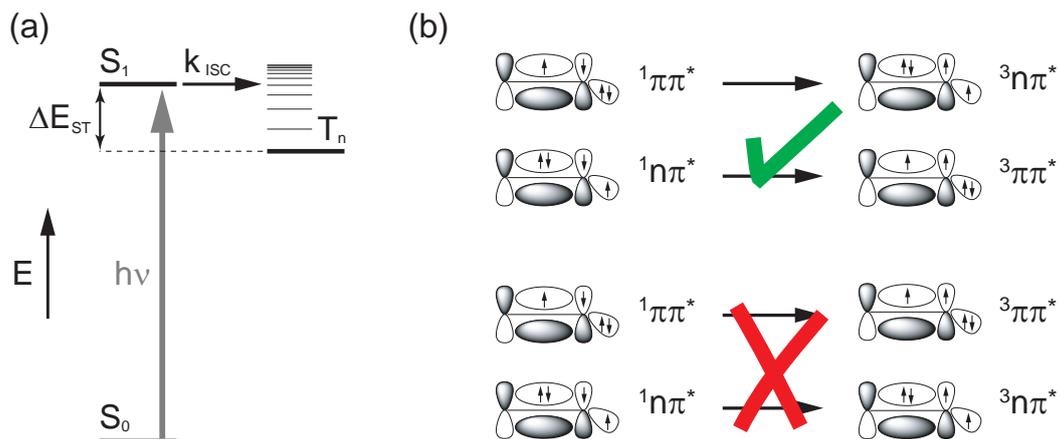
Ein weiterer wichtiger Zusammenhang für die Geschwindigkeit des ISC wurde 1963 von El-Sayed formuliert [124]. Die von ihm aufgestellten Regeln fußen auf dem Erhalt des Gesamtdrehimpulses und besagen, dass ISC bevorzugt zwischen Zuständen unterschiedlicher Konfiguration abläuft. Übergänge zwischen angeregten Zuständen des Typs



sind folglich erlaubt und solche des Typs



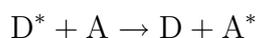
verboten. Abbildung 4.4 b veranschaulicht diese Regeln: Dargestellt ist ein Ausschnitt eines Moleküls mit zwei Atomen, zwischen denen es eine  $\pi$ -Bindung sowie ein freies  $n$ -Elektronenpaar an einem der Atome gibt. Ein im Sinne der El-Sayed-Regeln erlaubter Übergang kann nur stattfinden, wenn der Wechsel des Spindrehimpulses



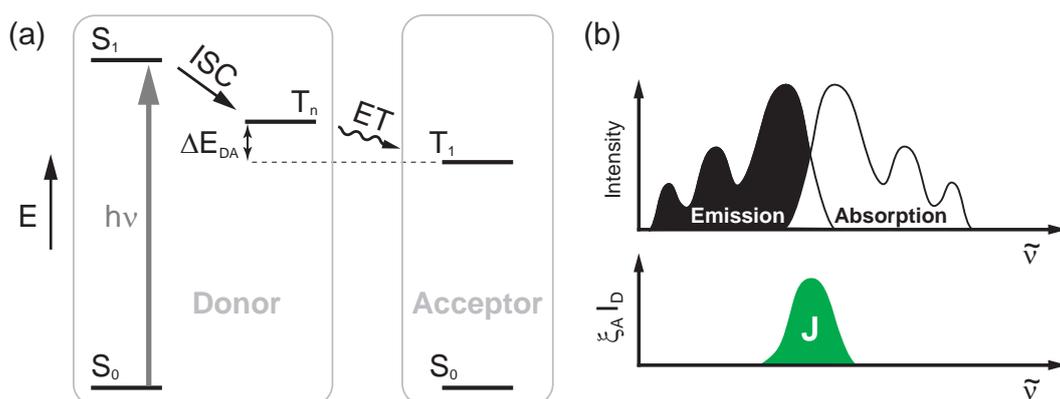
**Abbildung 4.4:** (a) Potentialschema zum ISC. (b) Darstellung der El-Sayed-Regeln an einem zweiatomigen Ausschnitt eines Moleküls mit  $\pi$ ,  $\pi^*$  und  $n$ -Orbitalen.

mit einem Wechsel des Bahndrehimpulses einhergeht – also gleichzeitig ein Elektron in ein Orbital mit entsprechend unterschiedlichem Bahndrehimpuls wechselt. Dabei ist allerdings zu bemerken, dass der Bahndrehimpuls in Molekülorbitalen mit abnehmender Symmetrie zunehmend schlechter definierbar ist. Bei der Beschreibung des ISC reduziert man in solchen Fällen die Betrachtung oft auf die Atomorbitale, die (vermutlich) großen Anteil am Charakter der beteiligten Zustände haben [25, 125]. Dies ist bei der Betrachtung in Abbildung 4.4 b geschehen. Trotz dieser offensichtlichen Vereinfachung ist die Gültigkeit der El-Sayed-Regeln bis heute vielfach spektroskopisch bestätigt worden [11, 25, 125].

**Energietransfer.** Der molekulare Energietransfer kann prinzipiell entweder strahlend oder strahlungslos erfolgen. Beim strahlungslosen Prozess



wird die Energie zwischen einem angeregten Donor  $D^*$  in einem einzigen Schritt auf einen Akzeptor  $A$  übertragen und dieser dadurch angeregt. Beim Triplet-Triplet-Energietransfer sind diesem Prozess die Photoanregung und das ISC des Donormoleküls vorgeschaltet (Abb. 4.5 a).



**Abbildung 4.5:** (a) Potentialschema zum Triplet-Triplet-Energietransfer. (b) Der spektrale Überlapp  $J$  ergibt sich aus dem Integral des Überlapps von Donor-Emissionsspektrum und Akzeptor-Absorptionsspektrum.

Die Kopplung  $\beta$  des Übergangs ist analog zum Vorgehen beim ISC als

$$\beta = \langle \Psi_f | \hat{H}' | \Psi_i \rangle \quad (4.5)$$

gegeben. Hier enthält der Störoperator  $\hat{H}'$  die elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen allen Elektronen und Kernen von Donor und Akzeptor. Die Wellenfunktionen  $\Psi_{i/f}$  enthalten ein Produkt aus den Wellenfunktionen von Donor und Akzeptor  $\Psi_D$  und  $\Psi_A$ . Das Wechselwirkungsintegral  $\beta$  lässt sich – ausgeschrieben – in einen

Coulomb- und einen Austauschterm  $\beta^C$  und  $\beta^E$  aufteilen. Der Coulomb-Term entspricht der klassischen Wechselwirkung der beiden Ladungsverteilungen an Donor und Akzeptor, der in Multipolterme (Dipol-Dipol, Dipol-Quadrupol etc.) entwickelt werden kann. Für nicht zu kleine Abstände  $\mathbf{r}_{DA}$  zwischen Donor und Akzeptor kann der Coulomb-Term  $\beta^C$  mit den Übergangsdipolmomenten  $\mathbf{M}_D$  und  $\mathbf{M}_A$  beider Moleküle als

$$\beta^C(\text{Dipol-Dipol}) \propto \frac{\mathbf{M}_D \mathbf{M}_A}{r_{DA}^3} \quad (4.6)$$

geschrieben werden. Die rein quantenmechanische Austauschwechselwirkung  $\beta^E$  ist nicht von den Oszillatorstärken der Moleküle abhängig. Das Austauschintegral  $\beta^E$  zwischen zwei Elektronen 1 und 2, die sich im Abstand  $r_{12}$  voneinander befinden, lautet

$$\beta^E = \int \Psi_{D^*}(1) \Psi_A(2) \frac{e^2}{r_{12}} \Psi_D(2) \Psi_{A^*}(1) d\tau_1 d\tau_2. \quad (4.7)$$

Die daraus resultierenden Ladungsdichten hängen vom räumlichen Überlapp der entsprechenden Orbitale von Donor und Akzeptor ab, weswegen die Austauschwechselwirkung exponentiell mit dem Abstand der beiden Ladungszentren abfällt. Für verbotene Übergänge an Donor und Akzeptor – zum Beispiel  $T_n \rightarrow S_0$  – verschwindet der Coulomb-Term und der Austauschterm dominiert den Energietransfer. Bei erlaubten Übergängen und nicht zu kleinen Abständen hingegen ist die Coulomb-Wechselwirkung bestimmend. Für die Rate des Energietransfers ergibt sich aus zeitabhängiger Störungstheorie wieder

$$k_{i \rightarrow f} = k_{D^* \rightarrow A} = \frac{2\pi}{\hbar} \beta^2 \rho_E. \quad (4.8)$$

Die spektrale Zustandsdichte  $\rho_E$  ist mit dem spektralen Überlapp  $J$  von Donor und Akzeptor verknüpft (Abb. 4.5 b). Dieser ist proportional zur Anzahl der resonanten Übergänge zwischen der spektralen Verteilung der Emission des Donors  $I_D(\tilde{\nu})$  und dem Absorptionsspektrum des Akzeptors  $\xi_A(\tilde{\nu})$  dementsprechend gegeben als

$$J = \int_0^\infty I_D(\tilde{\nu}) \xi_A(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu}. \quad (4.9)$$

Unter der Annahme, dass es sich bei dem Energietransfer um einen vertikalen Prozess handelt – die Kernkoordinaten der beteiligten Moleküle währenddessen also unverändert bleiben, wird durch den spektralen Überlapp  $J$  hierbei der Energieerhalt gewährleistet. Hier ist es wichtig zu bemerken, dass die jeweiligen spektralen Verteilungen von Donor-Emissionsspektrum und Akzeptor-Absorptionsspektrum auf 1 normiert sind. Damit hängt  $J$  also *nicht* von den Oszillatorstärken der beteiligten Übergänge ab.

Mit den so gewonnenen Beziehungen lassen sich Raten der beiden Arten von Energietransfer – je nachdem ob durch die Coulomb- oder die Austauschwechselwir-

kung dominiert – wie folgt schreiben:

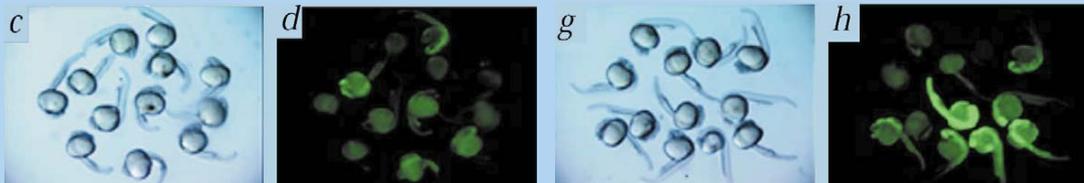
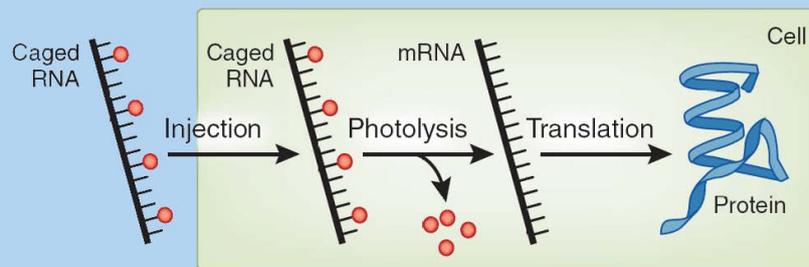
$$k_{ET} \propto \frac{f_D f_A}{r_{DA}^6 \tilde{\nu}^2} \cdot J \quad (4.10)$$

$$k_{ET} \propto e^{(-2R_{DA}/L)} \cdot J \quad (4.11)$$

In diesen Ausdrücken sind  $f_D$  und  $f_A$  die Oszillatorstärken der Übergänge an Donor und Akzeptor und  $L$  eine Konstante, die einen effektiven durchschnittlichen Radius der beteiligten Orbitale beschreibt. Bei stark erlaubten Übergängen, also beispielsweise der Verwendung von Fluoreszenzfarbstoffen als Donor und Akzeptor, dominiert also der Coulomb-Mechanismus und man spricht auch von Förster-Resonanz-Energietransfer (FRET). Dieser ist verhältnismäßig langreichweitig und bis zu Abständen von etwa 10 nm wirksam [25]. Sind optisch dunkle Triplet-Zustände für den Energietransfer verantwortlich, wird die Wechselwirkung durch den Austauschmechanismus bestimmt und man spricht vom Dexter-Energietransfer. Dieser ist ein entsprechend kurzreichweitiges Phänomen (bis etwa 1 nm) und es ist der Mechanismus, mit dem der Triplet-Triplet-Energietransfer zu beschreiben ist. Im Gegensatz zum FRET ist die Rate des Dexter-Energietransfers *unabhängig* von den Oszillatorstärken der entsprechenden Übergänge von Donor und Akzeptor.

## Caged Compounds

Um die Funktion und Wirkung eines biologisch aktiven Moleküls zu studieren, ist es von großer Bedeutung, dieses gezielt zu einer bestimmten Zeit an einem bestimmten Ort freizusetzen. Solche orts- und zeitaufgelösten Konzentrations sprünge können mit so genannten 'Caged Compounds' erreicht werden. In diesen verliert ein Stoff durch Maskierung mit einer photolabilen Schutzgruppe vorübergehend seine biologische Wirksamkeit, die aber durch die Photolyse der Schutzgruppe zurückgewonnen werden kann. Mittlerweile ist es gelungen – vom Proton bis zum Protein – praktisch jedes biologisch relevante Molekül zu 'cagen' [31–33]. Engels und Schlaeger gelang dies 1977 erstmals [126], indem sie den Botenstoff cAMP (cyclisches Adenosinmonophosphat) vorübergehend desaktivierten. Dabei wurde eine Schutzgruppe vom  $\alpha$ -Nitrobenzyl-Typ verwendet, welcher sich daraufhin in unzähligen weiteren Studien bewährt hat [31, 32].



**Caged-RNA** exprimiert nach deren Freisetzung *in vivo* das entsprechende Zielprotein. Oben: schematisch (aus G.C.R. Ellis-Davies Nature Methods 2007, 4(8), 619), unten: Licht- bzw. Fluoreszenzbilder der Expression des grün-fluoreszierenden Proteins in mit 'caged-RNA' behandelten Zebrafisch-Embryos ohne (c,d) und nach (g,h) UV-Belichtung (aus H. Ando et al. Nature Genetics 2001, 28, 317).

Aus der unüberschaubaren Vielzahl von Studien sei exemplarisch die *in vivo* (!) Genexpression, die mit 'caged' mRNA gelang, herausgegriffen [127]. Boten-RNA (mRNA) ist das zu einem Gen gehörende Transkript der DNA und wurde in der zitierten Studie verwendet, um in Zebrafisch-Embryos das grün fluoreszierende Protein (GFP) zu exprimieren (Schema s. obere Abb.). GFP kodierende caged-mRNA wurde dazu in die noch einzelligen Embryonen eingebracht und in einer späteren Entwicklungsphase mit UV-Licht freigesetzt. Unter dem Fluoreszenzmikroskop zeigen sich bei Embryonen nach der Belichtung im Vergleich zu unbelichteten die deutlich unterschiedlichen GFP-Konzentrationen (untere Abb.) [127].

### 4.1.3 Bisherige Spektroskopie der relevanten Verbindungen

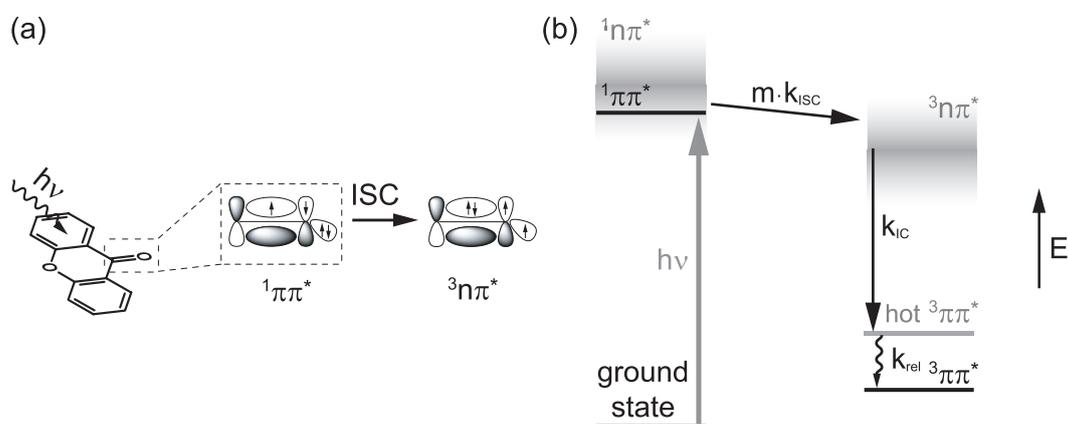
#### Xanthon und Derivate

Xanthon gehört ebenso wie Thioxanthon zur Klasse der aromatischen Carbonylverbindungen, welche dafür bekannt sind, dass sie nach Photoanregung sehr schnell in einen Triplett-Zustand übergehen [11]. In der Tat ist diese Verbindungsklasse zu einem Lehrbeispiel für die Gültigkeit der El-Sayed-Regeln geworden (Abb. 4.6 a). In diesem Zusammenhang wurde Xanthon bereits häufig mit verschiedenen spektroskopischen Techniken untersucht [128–135]. Die planare und starre Struktur von Xanthon erlaubt es, den Orbitalen eindeutig  $\pi$ - oder  $n$ -Charakter zuzuordnen. Des Weiteren spielen photochemische Prozesse, die bei diesen Untersuchungen störend wären, praktisch keine Rolle. Die ersten ultraschnellen Experimente an Xanthon mit Zeitaufösungen von einigen Pikosekunden zeigten den Anstieg eines transienten Absorptionssignals mit etwa 10 ps [130, 131]. Das beobachtete Signal wurde einer Triplett-Triplett-Absorption zugeordnet. Eine spätere Untersuchung mit höherer Zeitaufösung zeigte, dass der Anstieg dieser Triplett-Absorption biexponentiell mit Zeitkonstanten von 1,3 ps und 12 ps verläuft [134]. In einer weiteren Studie, die in der Gruppe Zinth durchgeführt wurde, ist dieses biexponentielle Verhalten an Xanthon in Ethanol genauer untersucht worden [135]: Für den Anstieg der Triplett-Absorption wurden die Zeitkonstanten aus [134] reproduziert (Abb. 4.9 a,b). Weiterhin wurde beobachtet, dass die 10 ps Komponente bei der Anwesenheit von hohen Konzentrationen des Triplett-Quenchers 1-Methylnaphthalin verschwindet. Daraus wurde geschlossen, dass das ISC zu einem Triplett-Zustand dem 1,3 ps Prozess zuzuordnen ist. Dies wurde durch ein Experiment am Kerr-Aufbau gestützt, welches eine Fluoreszenzlebensdauer des angeregten Singulett-Zustandes von 1,5 ps lieferte [135]. Daraus ergab sich in Übereinstimmung mit den bisherigen Ergebnissen an Xanthon das in Abbildung 4.6 b gezeigte Modell für die Prozesse nach der Anregung: Im Einklang mit den El-Sayed Regeln findet das ISC vom optisch hellen  $^1\pi\pi^*$  Zustand zu einem  $^3n\pi^*$  Zustand statt. Verschiedene Studien haben gezeigt, dass der energetisch am tiefsten liegende Triplett-Zustand in Xanthon ein  $^3\pi\pi^*$  Zustand ist [128, 133, 136]. Dementsprechend wurde der 10 ps Prozess mit der  $^3n\pi^* \rightarrow ^3\pi\pi^*$  internen Konversion assoziiert ( $k_{ic}$ ). Eine nachfolgend beobachtete Verschiebung der Triplett-Bande mit einer Zeitkonstante von 62 ps (Abb. 4.9 b) ist einer dielektrischen Relaxation des Lösungsmittels zugeschrieben worden [135].

Das für Xanthon bzw. dessen Derivate typische effiziente und schnelle ISC kann man sich neben der Sensibilisierung photolabiler Schutzgruppen auch in einem ähnlichen Experiment zu Nutze machen: Bei Untersuchungen zur Proteinfaltung kann intramolekularer Energietransfer zwischen Donor- und Akzeptormolekülen, die an verschiedenen Enden eines Proteins angebracht wurden, Aufschluss über die Geschwindigkeiten der relevanten Prozesse geben [137, 138]. Erfolgt der Energieübertrag von Donor zu Akzeptor über die Triplett-Zustände beider Moleküle, können potentielle ultraschnelle Komponenten der Proteinfaltung nur untersucht werden, wenn das ISC entsprechend schnell abläuft. Bei Xanthon sowie Thioxanthon ist dies

gegeben und beide Verbindungen sind in verschiedenen Studien zu diesem Thema erfolgreich als Triplett-Donoren eingesetzt worden [137, 138] (sowie zitierte Literatur). Diese Experimente finden üblicherweise in Wasser statt und genau dort zeigen sich Unstimmigkeiten in dem bisherigen Modell der Photophysik von Xanthon. Für die Fluoreszenzquantenausbeute von Xanthon in Wasser bestimmten Pownall und Huber einen Wert von 3% [128], woraus sich eine Fluoreszenzlebensdauer von einigen Hundert Pikosekunden abschätzen lässt (s.u.). Tatsächlich wird aber auch bei Experimenten in Wasser ein ultraschnelles ISC beobachtet [138]. Diese beiden Befunde stehen in einem offensichtlichen Widerspruch zueinander. Für ein ISC, das auf der Zeitskala von einer Pikosekunde stattfindet, ist die in Wasser gemessene Fluoreszenz um etwa zwei Größenordnungen zu stark. Diese Inkonsistenz ist trotz der vielen Untersuchungen an Xanthon bisher nicht weiter verfolgt worden [128–135]. Dies mag daran liegen, dass in diesen Arbeiten Wasser als Solvens aufgrund der geringen Löslichkeit von Xanthon darin gemieden wurde.

Aber nicht nur bei Xanthon in Wasser ergeben sich Unstimmigkeiten. Für Thioxanthon wurde wie auch bei Xanthon ein biexponentieller Anstieg des Triplett-Zustandes gefunden [139]. Dessen *langsamere* Komponente entspricht der Fluoreszenzlebensdauer von etwa 2 ns in Ethanol [140]. Als Erklärung für die Beobachtungen wurde ein verzweigtes Schema mit vier Zuständen ( $^1n\pi^*$ ,  $^1\pi\pi^*$ ,  $^3\pi\pi^*$ ,  $^3n\pi^*$ ) vorgeschlagen, indem die Übergänge  $^1n\pi^* \rightarrow ^3\pi\pi^*$  und  $^1\pi\pi^* \rightarrow ^3n\pi^*$  für das biexponentielle ISC verantwortlich sind [139]. Das zuvor beschriebene Modell für Xanthon (Abb. 4.6), bei dem die *schnelle* Komponente des Triplett-Anstiegs mit der Singulett-



**Abbildung 4.6:** (a) Xanthon verfügt als aromatisches Keton über  $n$ - und  $\pi$ -Orbitale. Ein ISC kann gemäß den Regeln von El-Sayed mit den dargestellten elektronischen Veränderungen ablaufen. (b) Jablonski-Diagramm der elektronischen Zustände von Xanthon mit dem in [135] diskutierten Mechanismus. Dicke Linien bezeichnen Zustände, deren energetische Lage spektroskopisch gut definiert ist ( $^1\pi\pi^*$ ,  $^3\pi\pi^*$ ). Schattierungen zeigen die Zustände, deren Lage nur indirekt bestimmt werden kann und schlechter definiert ist ( $^1n\pi^*$ ,  $^3n\pi^*$ ).

Entvölkerung einhergeht, steht dazu im Gegensatz. Warum sollten für die beiden so ähnlichen Moleküle Xanthon und Thioxanthon so unterschiedliche Modelle gelten? Bei mechanistischen Untersuchungen an der durch Thioxanthon sensibilisierten Schutzgruppen wurde zum Nachweis des intramolekularen Triplett-Energietransfers die Signatur des Triplett-Zustandes von Thioxanthon mit Nanosekundspektroskopie beobachtet [35]. Wie erwartet zeigt sich hier verglichen mit unsubstituiertem Thioxanthon eine erhebliche Verkürzung der Triplett-Lebensdauer, die auf den Energietransfer zu dem nitroaromatischen Teil der Schutzgruppe zurückzuführen ist. Wöll *et al.* machten bei ihren Untersuchungen zudem die Beobachtung, dass die untersuchten Schutzgruppen im Vergleich zum freien Thioxanthon erhebliche Löschung des Singulett-Zustandes und damit einhergehend eine verminderte Bildung des Triplett-Ausgangszustand unberührt, weswegen über die Beteiligung eines weiteren Kanals für den Energietransfer spekuliert wurde [35]. Trotz der Vielzahl von Untersuchungen kann also die Photophysik der Triplett-Donoren Xanthon und Thioxanthon noch keineswegs als verstanden gelten.

### 4.1.4 Aromatische Nitroverbindungen

Der praktische Nutzen aromatischer Nitroverbindungen als photolabile Schutzgruppen bei der Synthese von DNA-Chips oder in 'Caged Compounds' wurde bereits besprochen. Zudem sind die photoreaktiven Vertreter dieser Verbindungsklasse aber auch für das mechanistische Verständnis chemischer Reaktionen von großem Interesse, da sie nach Photoanregung verschiedenliche Elementarreaktionen ausführen [115, 141]. Bei den photolabilen Schutzgruppen vom *o*-Nitrobenzyl-Typ wird angenommen, dass als initialer Reaktionsschritt ein Wasserstofftransfer vom *ortho*-ständigen Substituenten zur Nitrogruppe stattfindet (Abb. 4.7) [31, 142]. Trotz der großen Bedeutung aromatischer Nitroverbindungen gibt es bisher kaum hoch-zeitaufgelöste Studien zu diesem Wasserstofftransfer und den entsprechenden Folgereaktionen. Über die zugrunde liegenden photophysikalischen Prozesse wie Fluoreszenzeigenschaften, Anzahl und Art der an der Reaktion beteiligten angeregten Zustände ist bisher ebenso wenig bekannt. Im Fokus der hier vorgestellten Untersuchungen steht *o*-Nitrobenzaldehyd (*o*-NBA) (Abb. 4.7), das eine der einfachsten aromatischen Nitroverbindungen überhaupt darstellt. Bei der Bestrahlung mit UV-Licht wandelt es sich mit einer Quantenausbeute von etwa 50% zu *o*-Nitrosobenzoessäure um, wobei die Reaktionsausbeute kaum eine Abhängigkeit vom Lösungsmittel zeigt [141].

Generell werden aromatische Nitroverbindungen als nicht fluoreszierend bezeichnet [121], worin sich bereits ein Hinweis auf die ultraschnelle Natur der nach der Anregung mit Licht auftretenden Prozesse verbirgt. In einer erst kürzlich publizierten Arbeit sind nitrierte polycyclische Verbindungen wie Nitronaphthalin und Nitroanthrazen mit Femtosekunden-Zeitauflösung untersucht worden [121]. Dabei zeigten sich biexponentielle Zerfälle der Emission mit schnellen Komponenten von teils nur 50 fs und langsameren Beiträgen auf der Zeitskala einiger Pikosekunden.

Bei diesen Molekülen wird angenommen, dass ISC zu einem Triplett-Zustand den wichtigsten Kanal der Entvölkerung des angeregten Singulett-Zustandes darstellt. Die Beteiligung von Triplett-Zuständen an der Photochemie und -physik aromatischer Nitroverbindungen wird zwar gemeinhin angenommen, deren Spektroskopie gestaltete sich aber offensichtlich aufgrund ihrer Kurzlebigkeit lange Zeit schwierig [119]. George und Scaiano untersuchten *o*-NBA mit Laser-Blitzlicht-Photolyse mit einer Zeitauflösung von einigen Nanosekunden und beobachteten eine transiente Absorptionsbande im Wellenlängenbereich um 450 nm [141]. Die Lebensdauer dieser Bande lag je nach Lösungsmittel zwischen 5 ns und 50 ns und wurde einem Keten-Intermediat als Produkt des initialen Wasserstofftransfers zugeordnet (Abb. 4.7). In einer Folgestudie konnten Yip und Sharma unter Verwendung transien-ter Absorptionsspektroskopie mit 35 ps Zeitauflösung dieselbe Absorptionsbande ausmachen [143]. Auch die starke Abhängigkeit der Zerfallszeit dieser Bande vom Wassergehalt des Lösungsmittels konnte reproduziert werden. Sie reichte von 24 ns in Acetonitril bis zu 74 ps in der 50% Vol. Mischung von Wasser und Acetonitril. Auch hier wurde die betreffende Absorption dem Keten in seinem elektronischen Grundzustand zugeordnet. Diese Annahmen sind später durch eine Arbeit bestätigt worden, in der UV-Vis- und IR-Spektren des Ketens nach Anregung von *o*-NBA durch Matrix-Isolationstechnik bestimmt wurden [144]. In einem weiteren transien-

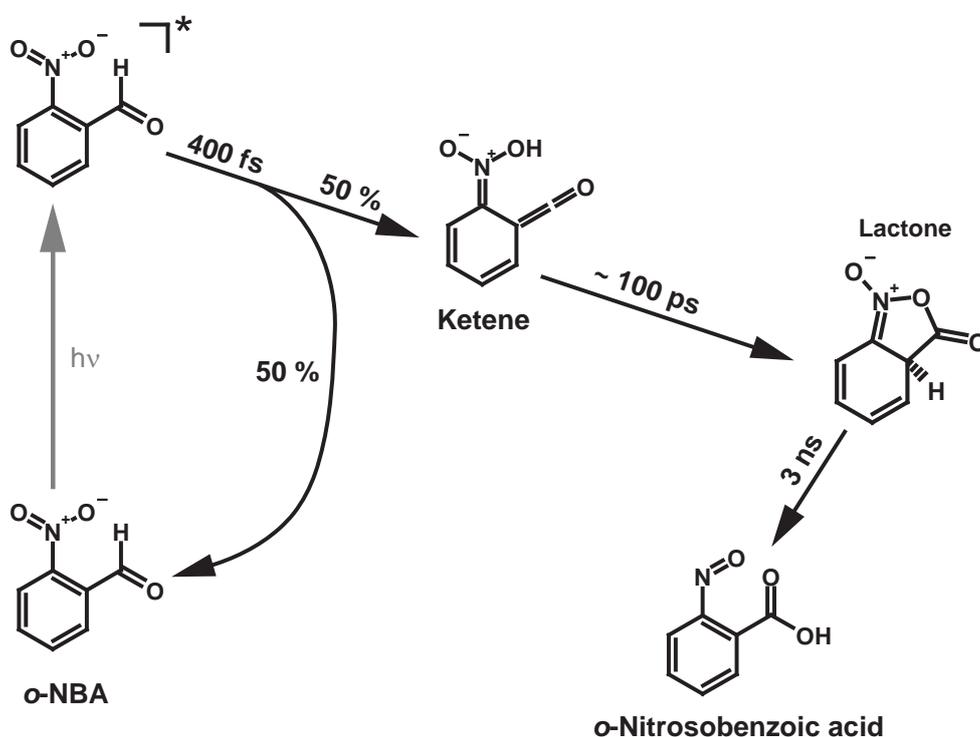


Abbildung 4.7: Reaktionsschema von *o*-NBA in Lösung.

ten Absorptionsexperiment mit Pikosekunden-Zeitauflösung haben Yip und Sharma Alkyl-substituierte Nitrobenzole untersucht und eine Spezies mit Absorptionsbanden im Bereich von 440 nm und 650 nm und Lebensdauern unterhalb 1 ns beobachtet (Abb. 4.22) [119]. Diese Absorptionen sind einem Triplett-Zustand zugeordnet worden. Da eine ähnliche Absorption bei *o*-NBA nicht beobachtet werden konnte, wird in diesem Fall keine oder nur eine untergeordnete Beteiligung eines Triplett-Zustandes vermutet. Vor kurzen ist in den Gruppen Gilch und Zinth die Photoreaktion von *o*-NBA erstmals mit Femtosekunden-Zeitauflösung untersucht worden [145]. Mit ultraschneller IR- und Raman-Spektroskopie sind hier verschiedene Intermediate anhand ihrer Schwingungssignaturen identifiziert worden. So ist erstmals auch für die Reaktion in Lösung das Keten, das innerhalb von 400 fs im elektronischen Grundzustand entsteht, als erste Zwischenstufe der Photoreaktion von *o*-NBA spektroskopisch nachgewiesen worden. In Ethanol als Lösungsmittel zerfällt es innerhalb von etwa 70 ps höchstwahrscheinlich aufgrund einer intramolekularen nucleophilen Addition der durch den Wasserstofftransfer entstandenen *aci*-Nitrofunktion (O=N-OH) an die C=C Doppelbindung des Ketens. Nachfolgende Reaktionsschritte auf der Zeitskala von Nanosekunden bilden dann schließlich *o*-Nitrosobenzoessäure als Endprodukt. Das auf den beschriebenen Untersuchungen basierende Reaktionsschema für *o*-NBA ist in Abbildung 4.7 zusammengefasst.

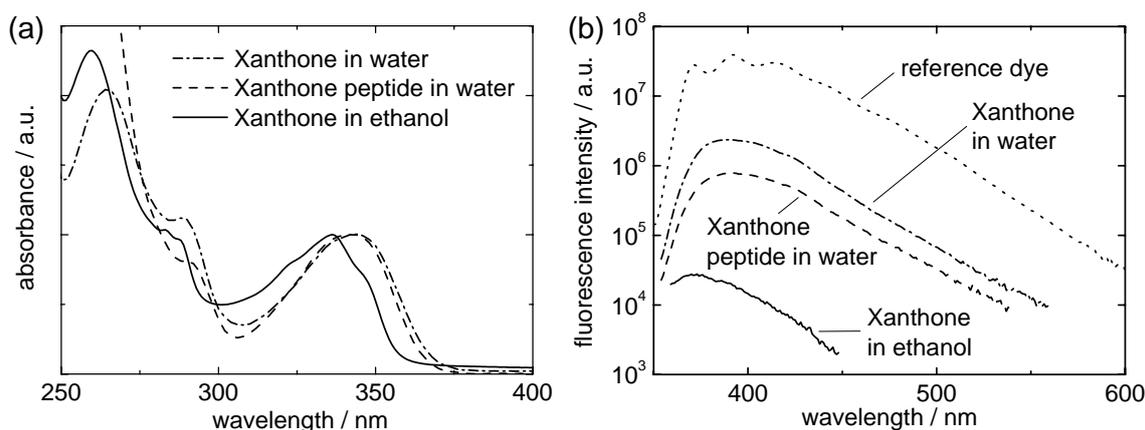
Trotz dieser offensichtlichen Fortschritte bezüglich des Mechanismus der Photoreaktion von *o*-NBA, ist jedoch kaum etwas über die Prozesse in den angeregten Zuständen vor der Bildung des Ketens bekannt. Die hier vorgestellten Arbeiten sollen dazu beitragen, das Entstehen des Ketens im Grundzustand mit dem Zerfall eines angeregten Zustandes (oder Zuständen) zu korrelieren. Die hohe Zeitauflösung und Empfindlichkeit des dazu verwendeten Kerr-Aufbaus erweisen sich hierfür als Schlüssel. Um photochemische Prozesse von photophysikalischen zu unterscheiden, werden zudem die Isomere *m*- und *p*-NBA (Strukturen s. Abb. 4.18) untersucht, da diese in den meisten organischen Lösungsmitteln – so auch dem hier verwendeten Acetonitril – nicht photoreaktiv sind [26, 146, 147]. Da allein aus der Emissionsspektroskopie aber keine Information über Photoprodukte oder die Beteiligung von Triplett-Zuständen gezogen werden kann, werden die drei NBA Isomere zudem mit transientser Absorptionsspektroskopie untersucht.

## 4.2 Xanthon – Ergebnisse und Diskussion

### 4.2.1 Statische Fluoreszenzmessungen

Die Absorptionsspektren von Xanthon gelöst in Ethanol und in Wasser ähneln sich stark in ihrer Form (Abb. 4.8). Allerdings wird beim Übergang von Wasser zu Ethanol eine deutliche Blauverschiebung der Absorptionsbanden sowie in der tiefstliegenden Absorptionsbande um 335 nm eine schwache Schwingungsstruktur beobachtet. Die eingangs bereits erwähnten Unstimmigkeiten in der Photophysik von Xanthon

zeigen sich sehr deutlich beim Vergleich der Fluoreszenzspektren in Wasser und in Ethanol (Abb. 4.8). Trotz der Ähnlichkeiten dieser Lösungsmittel – beide sind polar und protisch – unterscheidet sich die Fluoreszenzintensität in diesen dramatisch: Für Xanthon gelöst in Wasser ist sie um fast zwei Größenordnungen stärker als in Ethanol (siehe auch die Bilder zu Anfang des Kapitels). Dies wird durch die Bestimmung der Fluoreszenzquantenausbeute  $\phi_{fl}$  quantifiziert, die durch Vergleich der spektral integrierten Emissionsspektren mit dem eines Referenzfarbstoffes (1-NPO, s. Kap. 2) erhalten wird. Basierend auf dieser Referenz ergeben sich für die Fluoreszenzquantenausbeuten  $\phi_{fl}$  bei Raumtemperatur Werte von  $4,9 \cdot 10^{-4}$  für Xanthon in Ethanol,  $4,2 \cdot 10^{-2}$  für Xanthon in Wasser und  $1,5 \cdot 10^{-2}$  für das Xanthonpeptid in Wasser (Tabelle 4.1). Der Wert für Xanthon in Wasser stimmt gut mit den von Pownall und Huber bestimmten  $3 \cdot 10^{-2}$  überein [128]. Das Xanthonpeptid wird hier untersucht, da die geringe Löslichkeit von Xanthon in Wasser keine Femtosekunden-Experimente in diesem Lösungsmittel erlaubt. Aufgrund der Erweiterung des Xanthonkerns um eine kurze hydrophile Peptidkette ist das Xanthonpeptid in Wasser gut löslich. Da es dort eine ähnlich starke Fluoreszenz wie Xanthon zeigt, scheinen die elektronischen Eigenschaften im Vergleich zu Xanthon kaum verändert zu sein. Das Xanthonpeptid kann also in den ultraschnellen Experimenten als „Platzhalter“ für Xanthon dienen.



**Abbildung 4.8:** (a) Absorptionsspektren von Xanthon in Wasser und Ethanol sowie dem Xanthonpeptid in Wasser. (b) Fluoreszenzspektren derselben Verbindungen im Vergleich mit dem des Referenzfarbstoffes 1-NPO nach Anregung bei 344 nm. Man beachte die logarithmische Intensitätsachse.

Für Xanthon in Ethanol kann die so bestimmte Fluoreszenzquantenausbeute mit einem Wert verglichen werden, der sich aus der Relation

$$\phi_{fl} = \frac{\tau_{fl}}{\tau_{rad}}. \quad (4.12)$$

ergibt. Die Fluoreszenzlebensdauer  $\tau_{fl}$  in Ethanol ist in einer früheren Arbeit mit dem Kerr-Aufbau zu 1,5 ps bestimmt worden [135]. Für die strahlende Lebensdauer

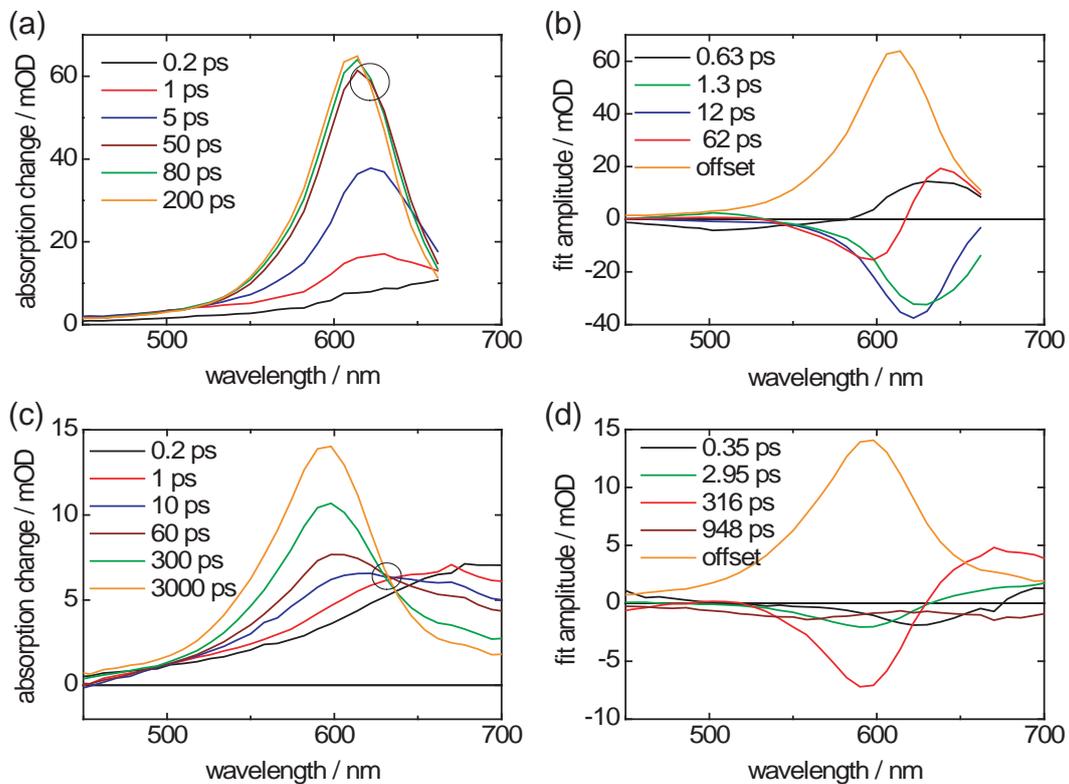
$\tau_{rad}$  des ersten angeregten  $\pi\pi^*$  Zustandes liefert eine Strickler-Berg Analyse [148] einen Wert von 15 ns. Für  $\phi_{fl}$  ergibt sich daraus ein Wert von  $1 \cdot 10^{-4}$ . Dieser liegt in derselben Größenordnung, ist jedoch etwas kleiner als der experimentell bestimmte Wert von  $4,9 \cdot 10^{-4}$ . Dies könnte auf eine längerlebige Komponente der Fluoreszenz zusätzlich zu der am Kerr-Aufbau gemessenen Fluoreszenzlebensdauer von 1,5 ps hindeuten. Wie lässt sich nun die im Vergleich dazu sehr große Fluoreszenzquantenausbeute von Xanthon in Wasser verstehen? Zwei mögliche Modelle sollen im Folgenden gegenübergestellt werden: (i) Eine deutlich längere Zeit für das ISC würde auch direkt die Fluoreszenzlebensdauer und damit den Wert von  $\phi_{fl}$  erhöhen. (ii) Eine verzögerte Fluoreszenz mit einem Triplett-Zustand, der sich energetisch nahe beim strahlenden Singulett-Zustand befindet und mit diesem im Gleichgewicht steht, könnte ebenso für den großen Wert von  $\phi_{fl}$  in Wasser verantwortlich sein. Die im Folgenden vorgestellten Femto- bis Nanosekunden-Experimente sprechen für die Gültigkeit von Modell (ii).

### 4.2.2 Transiente Absorptionsspektroskopie

Proben von Xanthon in Ethanol und dem Xanthonpeptid in Wasser werden mit Femtosekunden-Impulsen bei 340 nm angeregt und die induzierten Veränderungen mit Weißlichtimpulsen spektral breitbandig abgefragt (Abb. 4.9). Bei den Daten von Xanthon in Ethanol handelt es sich um die in Referenz [135] bereits publizierten. Sie sind hier zum Vergleich mit eingefügt. Die anderen Datensätze sind in Referenz [149] veröffentlicht. Bei Xanthon in Ethanol zeigt sich direkt nach der Anregung die spektral breite induzierte Absorption des initial bevölkerten Singulett-Zustandes (Abb. 4.9 a). Danach erfolgt der Anstieg einer Absorptionsbande im Spektralbereich um 600 nm, bei der es sich um die weiter oben beschriebene Triplett-Absorption handeln kann [134, 150]. Diesen schnellen Prozessen folgt eine Blauverschiebung der Triplett-Bande, die auf der Zeitskala von 100 ps abläuft. Die globale Analyse der Daten quantifiziert diese Prozesse mit Zeitkonstanten und den dazugehörigen Amplitudenspektren (Abb. 4.9 b). Es zeigt sich, dass der Anstieg der Triplett-Absorption biexponentiell mit Zeitkonstanten von 1,3 ps und 12 ps abläuft. Aus Experimenten mit einem Triplett-Quencher ist abgeleitet worden, dass die 1,3 ps Komponente mit dem ISC assoziiert werden kann [135]. Die nachfolgende Blauverschiebung der Triplett-Bande, wird mit einer charakteristischen Zeit von 62 ps modelliert. Alternativ kann diese spektrale Dynamik aber auch als der Zerfall einer Absorption bei gleichzeitigem Anstieg einer anderen, leicht blau verschobenen Bande interpretiert werden.

Für das Xanthonpeptid in Wasser ergibt sich ein ähnliches Bild (Abb. 4.9 c): Auch hier wird zu frühen Verzögerungszeiten eine Absorption um 600 nm beobachtet, die auf die schnelle Bildung des Triplett-Zustandes hinweist. Die weitere spektrale Entwicklung der Triplett-Bande ist der von Xanthon in Ethanol sehr ähnlich, allerdings ist sie stärker ausgeprägt und verläuft deutlich langsamer. Bei etwa 630 nm ist in den transienten Spektren deutlich ein isobestischer Punkt zu sehen, der für

einen Übergang zwischen zwei definierten Zuständen – und nicht das Verschieben einer Bande – spricht. Ein solcher isobestischer Punkt ist bei Xanthon in Ethanol in dieser Deutlichkeit nicht auszumachen, könnte aber bei einer Wellenlänge von etwa 620 nm liegen (Abb. 4.9 a). Die globale Analyse beschreibt das Entstehen der Triplett-Absorption ebenso wie bei Xanthon in Ethanol biexponentiell – in diesem Fall mit Zeitkonstanten von 0,35 ps und 3 ps (Abb. 4.9 d). Für die vermeintliche Blauverschiebung dieser Bande wird eine charakteristische Zeit von 320 ps gefunden. Eine gute Übereinstimmung von Fit und Daten zu späten Verzögerungszeiten wird nur dann gefunden, wenn noch eine  $\approx 1$  ns Komponente berücksichtigt wird, deren Amplitudenspektrum aber kaum Struktur zeigt. Mit Hinblick auf die im Folgenden beschriebenen Fluoreszenzexperimente scheint das Auftreten einer solchen Zeitkonstante jedoch gerechtfertigt. Aufgrund der experimentell zugänglichen ma-



**Abbildung 4.9:** Transiente Absorption von Xanthon in Ethanol (oben, Daten aus [135]) und dem Xanthonpeptid in Wasser (unten, aus [149]). Graphen (a) und (c) zeigen die transienten Spektren zu den angegebenen Verzögerungszeiten. Isobestische Punkte sind mit Kreisen gekennzeichnet. Die Amplitudenspektren der Zeitkonstanten aus der globalen Analyse zeigen die Graphen (b) und (d). Die 316 ps und 948 ps Zeitkonstanten stammen aus dem Fluoreszenzexperiment. Bei frei laufenden Parametern werden vergleichbare Ergebnisse erzielt.

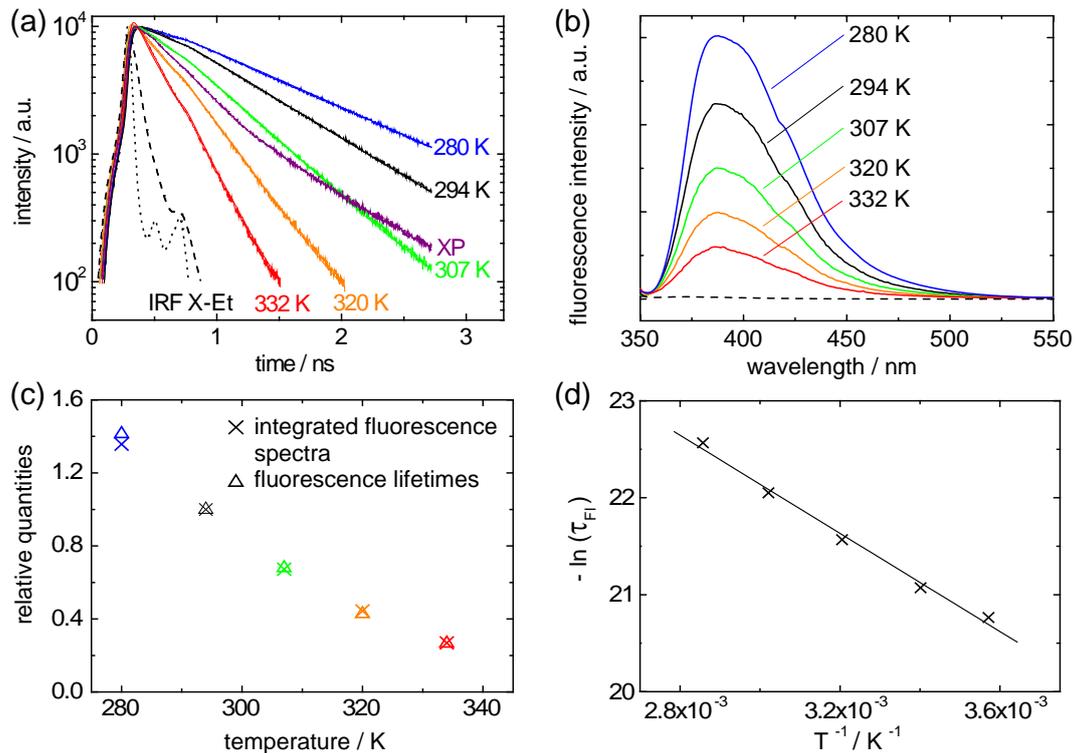
ximalen Verzögerungszeit von etwa 3 ns ist gerade dieser langsamste Prozess nicht ausreichend bestimmbar. Deshalb werden bei der Analyse der Absorptionsdaten die aus dem Fluoreszenzexperiment erhaltenen Zeitkonstanten von 320 ps und 950 ps fest vorgegeben. Bei frei laufenden Parametern werden allerdings ähnliche Resultate erzielt.

Da sich sowohl bei Xanthon in Ethanol als auch bei dem Xanthonpeptid in Wasser innerhalb weniger Pikosekunden eine Absorptionsbande im Bereich um 600 nm aufbaut, kann man davon ausgehen, dass *beide* Moleküle sehr schnell in einen Triplett-Zustand übergehen. Unter der Annahme, dass sich das Xanthonpeptid in Wasser ähnlich wie Xanthon in Wasser verhält, scheidet Modell (i) als Erklärung für die starke Fluoreszenz beider Moleküle in Wasser aus: Ein im Vergleich zu Ethanol langsames ISC kann nicht für die hohe Fluoreszenzquantenausbeute verantwortlich sein. Für den Fall der Existenz einer verzögerten Fluoreszenz – Modell (ii) – müssten ein strahlender Singulett- und ein Triplett-Zustand gleichzeitig bevölkert sein. Ein genauer Blick auf die Fluoreszenzeigenschaften von Xanthon bringt hier Aufklärung.

### 4.2.3 Zeit-korreliertes Einzelphotonenzählen

Temperierte Proben von Xanthon werden mit Femtosekunden-Impulsen bei 340 nm angeregt und die zeitabhängige Fluoreszenz mit Zeit-korreliertem Einzelphotonenzählen detektiert. Die eingestellte Detektionswellenlänge beträgt 400 nm bei Xanthon in Wasser und Ethanol und 417 nm beim Xanthonpeptid. Die Zeitauflösung des Experiments beträgt etwa 50 ps (Abb. 4.10 a) und der in [135] beobachtete 1,5 ps schnelle Zerfall der Fluoreszenz kann folglich nicht aufgelöst werden. Alle Proben zeigen Fluoreszenzzerfälle auf der Zeitskala von 100 ps (Abb. 4.10 a). Die Zeitverläufe werden mono- bzw. im Falle des Xanthonpeptids biexponentiell angepasst. Bei Xanthon in Wasser ist der Zerfall des Signals am langsamsten (706 ps) gefolgt vom Xanthonpeptid (320 ps und 950 ps, Amplitudenverhältnis 21:4) und Xanthon in Ethanol (57 ps). Die Werte für das Xanthonpeptid in Wasser und Xanthon in Ethanol stimmen mit den Zeitskalen der in der transienten Absorption beobachteten Blauverschiebung der Triplett-Absorption überein.

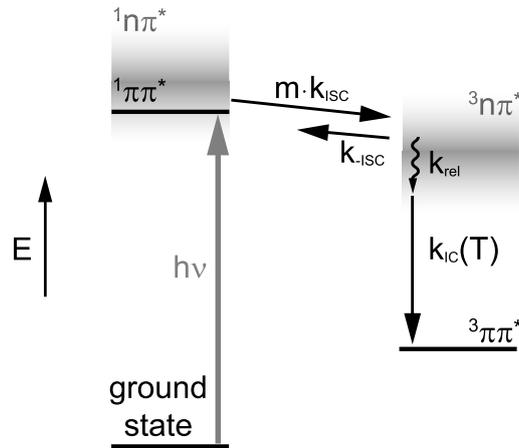
Bei Xanthon in Ethanol resultiert schon eine kleine Temperaturerhöhung aufgrund der beschränkten Zeitauflösung des Experimentes in einem nicht mehr verlässlich messbar kleinen Signal (Daten nicht gezeigt). Qualitativ ist der Trend in beiden Lösungsmitteln jedoch derselbe: Sowohl bei Xanthon in Wasser als auch in Ethanol beschleunigt sich der Zerfall der Fluoreszenz bei steigender Temperatur deutlich. Für Xanthon in Wasser ergeben sich Werte zwischen 998 ps bei 280 K und 188 ps bei 332 K. Dies spiegelt sich in einem entsprechend verringerten Signal der statischen Fluoreszenz bei erhöhter Temperatur wieder (Abb. 4.10 b). Die eindeutige Korrelation von Fluoreszenzintensität und -lebensdauer zeigt Abbildung 4.10 c, in der die temperaturabhängigen Integrale der Fluoreszenzspektren sowie Fluoreszenzlebensdauern normiert gegeneinander aufgetragen sind.



**Abbildung 4.10:** (a) Zeitverläufe und Fits des Zeit-korrelierten Einzelphotonenzählens (aus [149]): Xanthon in Wasser bei angegebenen Temperaturen, Xanthonpeptid in Wasser (XP) sowie Xanthon in Ethanol (X-Et) beide bei 294 K. Die Apparatefunktion (IRF) ist gepunktet dargestellt. (b) Temperaturabhängige statische Fluoreszenz von Xanthon in Wasser bei angegebenen Temperaturen sowie zum Vergleich in Ethanol bei 294 K (gestrichelte Linie). (c) Korrelation der Temperaturabhängigkeiten von Fluoreszenzintensität ( $\times$ ) und Fluoreszenzlebensdauer ( $\Delta$ ) von Xanthon in Wasser. (d) Arrhenius-Analyse der Fluoreszenzlebensdauer von Xanthon in Wasser.

#### 4.2.4 Diskussion

Die zuvor erwähnten Experimente an Xanthon in Ethanol mit einem Triplett-Quencher haben gezeigt, dass sich scheinbar die gesamte photo-angeregte Population nach etwa 1,5 ps in einem Triplett-Zustand befindet. Die Ergebnisse aus der transienten Absorption zeigen sowohl in Ethanol als auch in Wasser schon zu frühen Zeiten eine Absorptionsbande um 600 nm, die charakteristisch für den Triplett-Zustand von Xanthon ist. Es ist also sehr wahrscheinlich, dass sich auch bei Xanthon in Wasser einige Pikosekunden nach der Anregung zumindest ein Teil der angeregten Population in einem Triplett-Zustand befindet. Dann ist es wiederum überraschend, dass das Molekül gleichzeitig fluoresziert. Diese sich auf den ersten Blick widersprechenden Beobachtungen haben Mohtat *et al.* bereits 1998 gemacht — aber nicht weiter kommentiert [151].



**Abbildung 4.11:** Modell der photophysikalischen Prozesse nach der Anregung von Xanthon mit verzögerter Fluoreszenz.

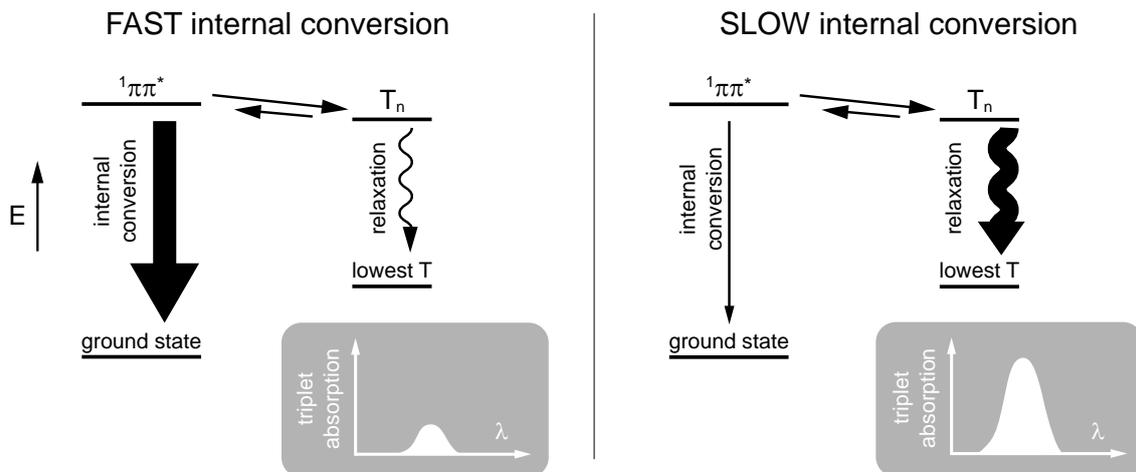
Der scheinbare Widerspruch kann jedoch durch einen Mechanismus mit einer verzögerten Fluoreszenz [11], in dem die folgenden Prozesse auftreten, erklärt werden (Abb. 4.11): Die Population im anfänglich angeregten Singulett-Zustand erfährt ein schnelles ISC mit der Rate  $m \cdot k_{ISC}$ . Der weiter unten detaillierter diskutierte Faktor  $m$  entspricht der Anzahl an Triplett-Unterebenen, die in diesen Prozess involviert sind – schließlich ist ein Triplett-Zustand dreifach entartet. Die Ratenkonstante zu einem dieser Triplett-Subniveaus ist  $k_{ISC}$ . Das rückwärtige ISC zurück zum Singulett-Zustand beschreibt die Ratenkonstante  $k_{-ISC}$ . Nach dem Prinzip der mikroskopischen Reversibilität gilt für den Zusammenhang beider Ratenkonstanten

$$k_{-ISC} = k_{ISC} \cdot e^{\frac{-\Delta E_{ST}}{kT}}. \quad (4.13)$$

Dabei bezeichnet  $\Delta E_{ST}$  den (positiven) Energieabstand zwischen Singulett- und Triplett-Zustand. Weiterhin enthält diese Beschreibung die Annahme, dass sich die Entropie beim ISC nicht ändert. Das Gleichgewicht stellt sich mit einer beobachteten Ratenkonstante von  $k_{obs} = m \cdot k_{ISC} + k_{-ISC}$  ein. Der Anteil der Population im Singulett-Zustand  $s$  ist gegeben durch

$$s = \frac{1}{m + e^{\frac{-\Delta E_{ST}}{kT}}} e^{\frac{-\Delta E_{ST}}{kT}}. \quad (4.14)$$

Was bestimmt nun die Lebensdauer der verzögerten Fluoreszenz und wie sind die dramatischen Lösungsmittelleffekte zu verstehen? Die Dauer des Gleichgewichtes zwischen Singulett und Triplett und damit auch die Dauer der verzögerten Fluoreszenz wird durch alle Prozesse bestimmt, die die daran beteiligten Zustände entvölkern. Da die strahlende Lebensdauer von Xanthon in Wasser relativ lang ist ( $\tau_{rad} \approx 20$  ns),



**Abbildung 4.12:** Sollte interne Konversion (IC) in den Grundzustand die verzögerte Fluoreszenz abschalten, müsste sich dies auf die Population des tiefst liegenden Triplett-Zustandes auswirken. Schnelle IC würde mit kleiner Amplitude der Triplett-Absorption einhergehen (links), eine langsame IC mit einer stärkeren Triplett-Absorption (rechts).

werden strahlende Prozesse kaum zum Zerfall der verzögerten Fluoreszenz beitragen. Ein signifikanter Beitrag hierzu könnte von interner Konversion zwischen dem  $^1\pi\pi^*$  Zustand und dem Grundzustand herrühren (s. Abb. 4.12). Diese interne Konversion würde mit der Bevölkerung des am niedrigsten liegenden und langlebigen Triplett-Zustandes konkurrieren. Wie stark dieser unterste Triplett-Zustand dann noch bevölkert wird, würde von der Lebensdauer der verzögerten Fluoreszenz abhängen, welche für Xanthon in Ethanol etwa zehnmal kürzer ist als für Xanthon in Wasser. Dementsprechend sollte relativ zur Situation in Wasser der unterste Triplett-Zustand in Ethanol deutlich weniger populiert werden. Bei einem Vergleich der transienten Spektren von Xanthon in Ethanol und dem Xanthonpeptid in Wasser bei einer Verzögerungszeit von etwa 1 ns unter experimentell identischen Bedingungen (nicht Abb. 4.9) zeigen sich aber sehr ähnliche Amplituden der Triplett-Absorption. Nimmt man an, dass sich in beiden Lösungsmitteln die Absorptionskoeffizienten und Triplett-Quantenausbeuten nicht wesentlich voneinander unterscheiden (innerhalb von  $\approx 50\%$ ), scheint die  $^1\pi\pi^* \rightarrow S_0$  interne Konversion kaum zum Zerfall der verzögerten Fluoreszenz beizutragen. Auch der Zerfall des energetisch niedrigsten Triplett-Zustandes kann die Lebensdauer der verzögerten Fluoreszenz nicht bestimmen: Die Triplett-Lebensdauer von Xanthon in Wasser beträgt etwa  $40 \mu\text{s}$  [73]. Selbst bei einer Reduktion dieser Zeit durch Sauerstoff-Quenching auf  $0,5 \mu\text{s}$  [152] ist dies noch um Größenordnungen länger als die beobachteten  $\approx 700 \text{ ps}$ .

Aus diesen Überlegungen lässt sich ableiten, dass der in die verzögerte Fluoreszenz involvierte Triplett-Zustand nicht der energetisch niedrigste ist. Zusätzliche Information über die energetische Lage dieses Zustands kann aber aus Gleichung 4.14

erhalten werden. Diese setzt den Anteil an Singulett-Population  $s$  zu dem Energieunterschied zwischen Singulett und Triplett  $\Delta E_{ST}$  in Relation. Der Anteil  $s$  ist über die gemessenen Fluoreszenzlebensdauern  $\tau_{fl}$  mit der Fluoreszenzquantenausbeute  $\phi_{fl}$  gemäß

$$\phi_{fl} = \frac{\tau_{fl}^p + s \cdot \tau_{fl}^d}{\tau_{rad}} \quad (4.15)$$

verknüpft. Hierbei wird die Fluoreszenzlebensdauer in einen prompten  $\tau_{fl}^p$  und einen verzögerten Anteil  $\tau_{fl}^d$  aufgeteilt, welcher im Gleichgewicht mit der Singulett-Population  $s$  gewichtet ist. Für die prompte Lebensdauer  $\tau_{fl}^p$  werden die mit dem Kerr-Aufbau in [135] bestimmten 1,5 ps verwendet. Dieser Wert wird bei der Berechnung von  $s$  für beide Lösungsmittel angenommen, da in der transienten Absorption für den Xanthon-Stellvertreter in Wasser – das Xanthonpeptid – eine schnellste Zeitkonstante ähnlicher Größe beobachtet wird (0,35 ps). Die temperaturabhängigen Zerfallszeiten der verzögerten Fluoreszenz  $\tau_{fl}^d$  werden aus den Einzelphotonenexperimenten erhalten. Die damit berechneten (ebenso temperaturabhängigen) Werte von  $s$  sind gemeinsam mit den Fluoreszenzquantenausbeuten und -lebensdauern in Tabelle 4.1 zusammengestellt. Es zeigt sich, dass der zweite Anteil im Zähler von Gleichung 4.15 ( $s \cdot \tau_{fl}^d$ ) bei Xanthon in Wasser den ersten  $\tau_{fl}^p$  bei weitem überwiegt, und folglich auch hauptsächlich auch den Wert von  $\phi_{fl}$  bestimmt.

Für Xanthon sowie das Xanthonpeptid in Wasser ergeben sich für den Anteil der Singulett-Bevölkerung Werte von  $\approx 1$ . Allerdings ist zu bemerken, dass bei einem positiven Wert von  $\Delta E_{ST}$  – also der Triplett-energetisch unter dem Singulett-Zustand liegt –  $s$  nicht größer als 0,5 sein sollte. Eine Erklärung für diese Unstimmigkeit könnte ein Fehler in der Bestimmung der Fluoreszenzquantenausbeuten sein, da diese nicht absolut, sondern relativ zu einem anderen Fluorophor bestimmt werden. Die eigentlich relevante Information aus der Berechnung von  $s$  ist, dass der Energieabstand  $\Delta E_{ST}$  in diesem Modell praktisch gleich null ist. Das deckt sich mit der beobachteten Temperaturunabhängigkeit von  $s$  (Tabelle 4.1).

Diese Befunde zeigen, dass die Temperaturabhängigkeit der Fluoreszenzquantenausbeute  $\phi_{fl}$  lediglich aus der Veränderung der Lebensdauer der verzögerten Fluoreszenz  $\tau_{fl}^d$  resultiert. In dem vorgestellten Modell (Abb. 4.11) ist diese Lebensdauer die Zeit, für die das Gleichgewicht zwischen Singulett und Triplett besteht. Folglich muss die Entvölkerung des Triplett-Zustandes temperaturabhängig verlaufen. Hier muss herausgestellt werden, dass bei Xanthon in Ethanol dieselbe Situation vorliegt: Dort hält dieses Gleichgewicht jedoch nur 60 ps lang an und der Anteil der Population im Singulett  $s$  beträgt lediglich 0,1. Für den Energieabstand  $\Delta E_{ST}$  ergibt sich daraus ein Wert von  $440 \text{ cm}^{-1}$ . Im Gegensatz zu den Verhältnissen in Wasser ist dadurch nach Gleichung 4.15 der Anteil der prompten Fluoreszenz zum Gesamtsignal deutlich größer. Nichtsdestotrotz ist der Unterschied im Fluoreszenzverhalten von Xanthon in den beiden Lösungsmitteln nur von quantitativer und nicht von qualitativer Natur.

Aus diesen Erkenntnissen ergeben sich zwei Fragen: (i) Welcher Triplett-Zustand

	$\phi_{fl}$	$\tau_{fl}^d/\text{ps}$	$s$
Xanthon in Ethanol			
294 K	$4,9 \cdot 10^4$	57	0,1
Xanthon in Wasser			
280 K	$5,8 \cdot 10^{-2}$	998	1,16
294 K	$4,2 \cdot 10^{-2}$	706	1,18
307 K	$2,8 \cdot 10^{-2}$	480	1,16
320 K	$1,9 \cdot 10^{-2}$	302	1,25
332 K	$1,1 \cdot 10^{-2}$	188	1,16
Xanthonpeptid in Wasser			
294 K	$1,5 \cdot 10^{-2}$	316	0,94

**Tabelle 4.1:** Zusammenstellung der Fluoreszenzdaten von Xanthon. Die Lebensdauern der verzögerten Fluoreszenz  $\tau_{fl}^d$  stammen aus dem Einzelphotonenexperiment und die Singulett-Populationen  $s$  werden nach Gleichung 4.15 berechnet.

ist dem Singulett-Zustand energetisch so nahe, dass die verzögerte Fluoreszenz so effektiv ist? (ii) Nach welchem Mechanismus wird dieser Zustand entvölkert?

Zu (i): Bei den für die Anregung verwendeten Wellenlängen ist der  $^1\pi\pi^*$  Zustand der einzige mit nennenswerter Oszillatorstärke [128] und folglich der in den vorgestellten Experimenten angeregte (Abb. 4.11). Der Singulett  $^1n\pi^*$  Zustand befindet sich energetisch in der Nähe des  $^1\pi\pi^*$  Zustands. In Gasphase [153] sowie in unpolarer Umgebung [128] liegt der  $^1n\pi^*$  Zustand einige  $1000 \text{ cm}^{-1}$  unter dem optisch hellen  $^1\pi\pi^*$  Zustand. In polarer Umgebung wurde der  $^1n\pi^*$  Zustand nicht beobachtet [128, 134], vermutlich da er in dieser von dem deutlich stärkeren  $^1\pi\pi^*$  Übergang überdeckt ist. Eine solche hypsochrome Verschiebung von  $^1n\pi^*$  Übergängen beim Wechsel von unpolar-aprotischen zu polar-protischen Medien sind bekannt [11, 25] und auch bei eng verwandten Molekülen wie Benzophenon [11] und Thioxanthon [139] beobachtet worden. Bei Xanthon in Wasser bzw. Ethanol liegt der  $^1n\pi^*$  Zustand also entweder isoenergetisch oder bei einer höheren Energie als der  $^1\pi\pi^*$  Zustand. Wie verhält es sich mit den korrespondierenden Triplett-Zuständen? Die Singulett-Triplett-Aufspaltung ist üblicherweise klein bei  $n\pi^*$  und groß bei  $\pi\pi^*$  Zuständen [25, 154]. Dies impliziert, dass in der vorliegenden Situation tatsächlich der  $^3\pi\pi^*$  Zustand der energetisch tiefstliegende ist. Dies ist auch experimentell durch Phosphoreszenzmessungen [128] und ESR-Spektroskopie<sup>5</sup> [136] erhärtet. Aus den Phosphoreszenzexperimenten wird abgeleitet, dass der  $^3\pi\pi^*$  Zustand etwa  $3300 \text{ cm}^{-1}$  unter dem  $^1\pi\pi^*$  Zustand liegt. Dieser Energieabstand ist bei weitem zu groß, als dass der  $^3\pi\pi^*$  Zustand für die verzögerte Fluoreszenz verantwortlich sein könnte. All dies deutet darauf hin, dass es der  $^3n\pi^*$  Zustand ist, der mit dem  $^1\pi\pi^*$  Zustand im Gleichgewicht steht. Nach den El-Sayed-

<sup>5</sup>ESR für: Elektronenspinresonanz

Regeln sollte dieser von einem  $^1\pi\pi^*$  Zustand ausgehend am schnellsten zugänglich sein. Die energetische Lage des  $^3n\pi^*$  Zustands ist wohl auch aufgrund seiner Kurzlebigkeit bisher nicht bestimmt worden. Nach den vorgestellten Experimenten ist er bei Xanthon in Wasser isoenergetisch mit dem  $^1\pi\pi^*$  Zustand und liegt – basierend auf den Gleichungen 4.14 und 4.15 – in Ethanol etwa  $440\text{ cm}^{-1}$  darunter. Dabei wird in Gleichung 4.14 für die Multiplizität  $m$  ein Wert von 1 und nicht der für Triplett-Zustände übliche Wert von 3 verwendet. Das ist dadurch gerechtfertigt, dass durch das ISC die Population üblicherweise nicht gleichmäßig auf die Triplett-Subniveaus ( $T_x, T_y, T_z$ ) verteilt wird [155]. Aus ESR- [136] sowie ODMR-Experimenten<sup>6</sup> [129] ist für Xanthon ein um einen Faktor 5-10 bevorzugter Übergang auf den  $T_z$  Zustand beobachtet worden. Zwar wurde das ESR-Experiment am  $^3\pi\pi^*$  Zustand durchgeführt, jedoch wenn dieser aus dem  $^3n\pi^*$  Zustand bevölkert wird, ist es sehr wahrscheinlich, dass auch im  $^3n\pi^*$  Zustand selbst ein Subzustand bevorzugt bevölkert ist. Zusammenfassend scheint es sich bei dem an der verzögerten Fluoreszenz beteiligten Triplett-Zustand also um ein Subniveau des  $^3n\pi^*$  Zustandes zu handeln. Genauere Informationen über die energetische Lage dieser beiden Zustände zueinander könnte ein zeitaufgelöstes IR-Experiment liefern, da die erwartete elektronische Triplett-Resonanz in genau diesem Spektralbereich vermutet wird. In einem solchen Experiment am eng verwandten Benzophenon wurde im Bereich über  $2000\text{ cm}^{-1}$  eine breite Absorption beobachtet und dem  $T_1 \rightarrow T_2$  Übergang zugeordnet [156].

Zu (ii): Nach welchem Mechanismus wird die verzögerte Fluoreszenz abgeschaltet und der  $^3n\pi^*$  Zustand entvölkert? Basierend auf dem derzeitigen Kenntnisstand kann zwar keine allumfassende Erklärung gegeben werden, aber mit den gegebenen Informationen soll dennoch eine Modellbildung versucht werden. Die zeitaufgelösten Fluoreszenzexperimente zeigen, dass der  $^3n\pi^*$  Zustand je nach Temperatur auf einer Zeitskala von 100 ps - 1000 ps entvölkert wird. Diese Zerfallszeiten stimmen gut mit den Blauverschiebungen der Triplett-Bande in den transienten Absorptionsexperimenten überein (Abb. 4.9). In Analogie zu früheren Ergebnissen an Thioxanthon [157] wurde diese Verschiebung bisher als dielektrische Relaxation des Lösungsmittels interpretiert. Im Licht der aktuellen Daten sprechen zwei Argumente gegen diese Zuordnung: Während einer solchen Relaxation erfährt das Molekül eine kontinuierliche Veränderung seiner Solvatationshülle, die sich in einer gleichmäßigen Verschiebung der spektralen Eigenschaften wie beispielsweise einem Bandenschwerpunkt widerspiegelt [67]. Das Auftreten von isosbestischen Punkten (Abb. 4.9 a,c) spricht jedoch eher dafür, dass ein Übergang zwischen zwei definierten Zuständen für die spektralen Veränderungen verantwortlich ist. Des Weiteren betragen die Zeitkonstanten für die scheinbare Verschiebung etwa 100 ps oder sogar länger. Das sind fast um zwei Größenordnungen längere Zeiten als jene, die für durchschnittliche Relaxationszeiten durch Solvation bei einem anderen Testmolekül (Coumarin 153) gefunden wurden [67]. Eine wahrscheinlichere Zuordnung für die fragliche spektrale Dynamik ist der  $^3n\pi^* \rightarrow ^3\pi\pi^*$  Übergang. Aufgrund des großen Energieabstandes zwischen den

---

<sup>6</sup>ODMR für engl.: optically detected magnetic resonance

beiden  $\pi\pi^*$  Zuständen sollte die verzögerte Fluoreszenz auch mit diesem Übergang abgeschaltet werden.

Unterstützt wird diese Vermutung durch die Ergebnisse aus der transienten Absorptionsspektroskopie. Wie bereits erwähnt, ist der energetisch am tiefsten liegende Triplett-Zustand in polarer Umgebung der  ${}^3\pi\pi^*$ -Zustand [128, 136] mit einer Absorptionsbande um 610 nm [135, 150]. Beim Übergang in unpolare Medien nähern sich die beiden Triplett-Zustände energetisch einander an [132]. In den Triplett-Absorptionsspektren zeigt sich dies durch eine zusätzliche Bande bei  $\approx 670$  nm, welche dem  ${}^3n\pi^*$  Zustand zugeschrieben wurde. Nach diesen Ergebnissen sollte der  ${}^3n\pi^* \rightarrow {}^3\pi\pi^*$  Übergang mit dem Zerfall einer Absorptionsbande bei größeren Wellenlängen mit dem gleichzeitigen Ansteigen einer dazu blau verschobenen Bande einhergehen. Genau das wird in den hier durchgeführten Experimenten beobachtet. Offensichtlich ist also die Triplett  $\rightarrow$  Triplett interne Konversion zwischen diesen beiden Zuständen für den Zerfall der verzögerten Fluoreszenz verantwortlich.

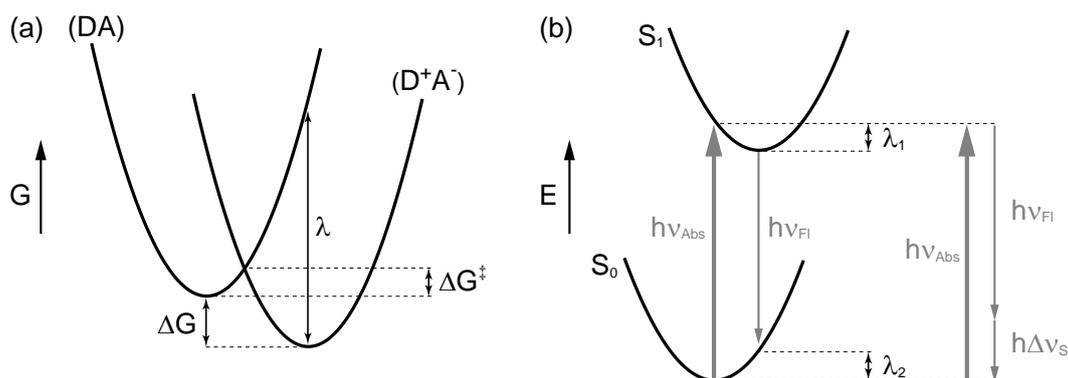
Mit diesem Übergang ist die temperaturabhängige Rate  $k_{IC}(T)$  verknüpft (Abb. 4.11). Da der Anteil der Population im Singulett-Zustand  $s$  unabhängig von der Temperatur ist, ist  $k_{IC}(T)$  umgekehrt proportional zu dem Wert von  $\tau_{fl}^d(T)$ , der im Fluoreszenzexperiment bestimmt wird. Der Proportionalitätsfaktor ist der Anteil der Population im  ${}^3n\pi^*$  Zustand  $1 - s$ :

$$\frac{1}{\tau_{fl}^d(T)} = (1 - s) \cdot k_{IC}(T) \quad (4.16)$$

Als einfacher Versuch, diesen Temperatur-aktivierten Prozess zu quantifizieren, wird die Arrhenius-Gleichung

$$\ln k_{IC}(T) = \ln A - \frac{E_A}{kT} \quad (4.17)$$

mit dem präexponentiellen Faktor  $A$ , der Aktivierungsenergie  $E_A$  und der Boltzmann-Konstante  $k$  gewählt. Der Wert von  $s$  ist mit den durchgeführten Experimenten nicht sehr gut bestimmt. Er wird deswegen bei der Arrhenius-Analyse vernachlässigt und  $k_{IC}(T)$  durch  $1/\tau_{fl}^d(T)$  genähert. Eine Auftragung dieser Werte gegen  $1/T$  ist im Einklang mit der linearen Abhängigkeit beider Größen voneinander und liefert eine Aktivierungsenergie von  $E_A = 2000 \text{ cm}^{-1}$  (Abb. 4.10 d). Eine Arrhenius-Analyse basierend auf den unabhängig von  $\tau_{fl}^d$  bestimmten Fluoreszenzquantenausbeuten liefert einen ähnlichen Wert von  $E_A = 1800 \text{ cm}^{-1}$ . Die lineare Korrelation von  $\ln k_{IC}$  und  $1/T$  zeigt also, dass *temperaturunabhängige* Prozesse keinen signifikanten Beitrag zum Zerfall der verzögerten Fluoreszenz haben. Die Tatsache, dass die Fluoreszenzquantenausbeute  $\phi_{fl}(T)$  und die Rate der Triplett-internen Konversion  $k_{IC}(T)$  die gleiche Abhängigkeit von der Temperatur zeigen, spricht dafür, dass die Einstellung des Singulett-Triplett-Gleichgewichts *nicht* von der Temperatur abhängt. Für den präexponentiellen Faktor  $A$  ergibt die Arrhenius-Analyse von  $k_{IC}(T)$  einen Wert von etwa  $10^{13} \text{ s}^{-1}$ . Das impliziert, dass die bei Raumtemperatur verhältnismäßig langsame Triplett-interne Konversion nicht das Resultat einer kleinen Kopplung zwischen den beiden Zuständen, sondern tatsächlich auf eine Barriere zurückzuführen ist.



**Abbildung 4.13:** (a) Schema zur Marcus-Theorie beim Elektrontransfer zwischen einem Donor D und einem Akzeptor A. Die freien Enthalpien von Edukt (DA) und Produkt ( $D^+A^-$ ) sind durch Parabeln gleicher Öffnung gegeben. Gleichung 4.18 verknüpft die freie Reaktionsenthalpie  $\Delta G$  mit der freien Aktivierungsenthalpie  $\Delta G^\ddagger$  und dem Reorganisationsstern  $\lambda$  des Prozesses. (b) Schema zum Zusammenhang der Stokes-Verschiebung  $h\Delta\nu_s$  und der Reorganisationsenergie  $\lambda$  bei Absorption und Emission.

Im letzten Abschnitt der Diskussion soll nun noch versucht werden, mit Hilfe der klassischen Marcus-Theorie weitere Information über die Triplett interne Konversion zu erhalten. Ziel dieser von R. A. Marcus entwickelten Theorie ist die Beschreibung von Elektrontransfer-Prozessen in Lösung [158]. Im einfachsten Fall werden dabei die freien Enthalpien von Edukten und Produkten des betreffenden Prozesses entlang der Reaktionskoordinate durch zwei sich schneidende Parabeln gleicher Öffnung beschrieben (s. Abb. 4.13 a). Der Schnittpunkt der Parabeln entspricht dem Übergangszustand der Reaktion. Die entsprechende freie Aktivierungsenthalpie  $\Delta G^\ddagger$  ist mit der freien Reaktionsenthalpie  $\Delta G$  über einen Reorganisationsterm  $\lambda$  gemäß

$$\Delta G^\ddagger = \frac{(-\Delta G + \lambda)^2}{4\lambda} \quad (4.18)$$

verknüpft<sup>7</sup> [25, 158]. Ein Wechsel der elektronischen Konfiguration *eines* Moleküls wie die hier zu untersuchende interne Konversion zwischen Triplett-Zuständen kann näherungsweise in einem solchen Bild beschrieben werden. Die beiden Parabeln entsprechen dann den Energien der beteiligten Zustände<sup>8</sup>. Die Aktivierungsenergie des Prozesses ist dann  $E_A$  und der Energieabstand der beiden Triplett-Zustände  ${}^3n\pi^*$  und  ${}^3\pi\pi^*$  ist  $\Delta E_{TT}$ . Damit ergibt sich

$$E_A = \frac{(-\Delta E_{TT} + \lambda)^2}{4\lambda}. \quad (4.19)$$

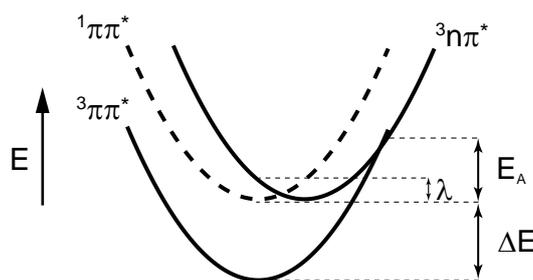
<sup>7</sup>In dieser Notation hat eine exergonische Reaktion eine positive freie Reaktionsenthalpie,  $\Delta G > 0$ .

<sup>8</sup>Beim Übergang von freier Enthalpie zur Energie wird davon ausgegangen, dass sich die Entropie während des betrachteten Prozesses nicht ändert und des Weiteren die Volumenarbeit in Lösung vernachlässigt werden kann.

Um nähere Auskunft über die Reorganisationsenergie  $\lambda$  zu erhalten, muss der Energieabstand  $\Delta E_{TT}$  mit den bisherigen Erkenntnissen abgeschätzt werden: Für den Energieabstand zwischen dem  $^1\pi\pi^*$  und dem  $^3\pi\pi^*$  Zustand wurde in Ethanol ein Wert von  $3300\text{ cm}^{-1}$  bestimmt [128]. Unter der Annahme, dass die Singulett-Triplett Aufspaltung nicht stark vom Lösungsmittel abhängig ist, wird dieser Wert auch für Xanthon im Wasser verwendet. Die vorgestellten Ergebnisse zeigen, dass die  $^1\pi\pi^*$  und  $^3n\pi^*$  Zustände in Wasser praktisch isoenergetisch sind. Damit ergibt sich in Wasser für  $\Delta E_{TT}$  ein Wert von  $3300\text{ cm}^{-1}$ . In Ethanol liegt der  $^3n\pi^*$  Zustand etwa  $440\text{ cm}^{-1}$  unter dem  $^1\pi\pi^*$  Zustand, woraus sich für  $\Delta E_{TT}$  ein Wert von  $\approx 2900\text{ cm}^{-1}$  ergibt. Mit den Werten für Wasser ergeben sich als Lösungen von Gleichung 4.19  $\lambda_1 = 790\text{ cm}^{-1}$  und  $\lambda_2 = 13800\text{ cm}^{-1}$ . Die spektroskopischen Ergebnisse sprechen eher für den ersten, kleineren Wert: Gibt es lediglich eine einzelne Reaktionskoordinate, kann die Reorganisationsenergie  $\lambda$  zu der Stokes-Verschiebung zwischen der betreffenden Absorption und Emission nach

$$\lambda = \frac{\Delta\nu_S}{2} \quad (4.20)$$

in Beziehung gesetzt werden [159]. Diese Relation ist in Abbildung 4.13 b veranschaulicht. Die Absorptions- und Emissionsbanden des  $^3n\pi^* \rightarrow ^3\pi\pi^*$  Übergangs sind nicht leicht zugänglich, da sie im infraroten Spektralbereich liegen. Die zu erwartende Größenordnung kann aber aus der Stokes-Verschiebung des  $S_0 \rightarrow ^1\pi\pi^*$  Übergangs abgeschätzt werden. Bei einem Absorptions- bzw. Emissionsmaximum von  $344\text{ nm}$  und  $386\text{ nm}$  ergibt sich eine Stokes-Verschiebung von  $\Delta\nu_S = 3200\text{ cm}^{-1}$  und eine Reorganisationsenergie von  $1600\text{ cm}^{-1}$ . Nur die erste Lösung von Gleichung 4.19 liegt hier in derselben Größenordnung. In diesem Bild resultiert die Barriere des  $^3n\pi^* \rightarrow ^3\pi\pi^*$  Übergangs aus einer kleinen Reorganisationsenergie  $\lambda$  bei einer vergleichsweise großen Energiedifferenz  $\Delta E_{TT}$ . Die sich daraus ergebenden Positionen der beteiligten Parabeln sind in Abbildung 4.14 dargestellt.



**Abbildung 4.14:** Zum ISC bzw. der Triplett internen Konversion bei Xanthon: Im Bild der Marcus-Theorie entsprechen die beteiligten Zustände entlang der Reaktionskoordinate Parabeln gleicher Öffnung. Gleichung 4.19 verknüpft die Energiedifferenz  $\Delta E$  mit der Aktivierungsenergie  $E_A$  und der Reorganisationsenergie  $\lambda$  des Prozesses.

Die beobachtete Abhängigkeit der Ratenkonstante  $k_{IC}$  vom Lösungsmittel ist

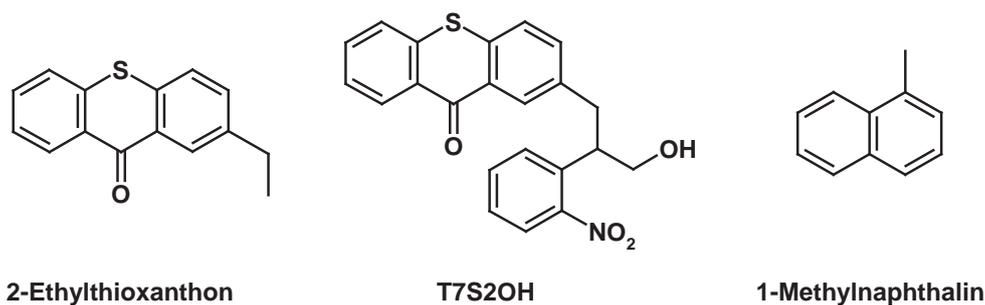
mit diesem Modell im Einklang. Beim Übergang von Wasser zu Ethanol als Lösungsmittel steigt der Wert von  $k_{IC}$  etwa um einen Faktor 10. Im Arrhenius-Bild entspricht dies bei konstantem präexponentiellen Faktor einer Verringerung der Aktivierungsenergie  $E_A$  um  $460 \text{ cm}^{-1}$ . Durch Einsetzen des im Vergleich zu Wasser in Ethanol kleineren Energieabstandes  $\Delta E_{TT}$  in Gleichung 4.19 gelangt man bei Verwendung von  $\lambda = 790 \text{ cm}^{-1}$  (dem Wert für Wasser) zu einer ähnlichen Verringerung der Aktivierungsenergie ( $590 \text{ cm}^{-1}$ ).

In dem beobachteten kleinen Wert für die Reorganisationsenergie  $\lambda$  kann auch die Erklärung für das ultraschnelle ISC bei Xanthon liegen: Die Reorganisationsenergien von Triplett-interner Konversion und dem ISC sollten von ähnlicher Größe sein, da beide Male Übergänge zwischen  $n\pi^*$  und  $\pi\pi^*$  Zuständen stattfinden. Beim ISC ist der Energieabstand  $\Delta E_{ST}$ , der im Marcus-Bild dem Energieunterschied der Minima der beiden Parabeln entspricht, praktisch gleich Null. Damit ergibt sich für die Aktivierungsenergie  $E_A \approx \lambda/4 \approx 200 \text{ cm}^{-1}$ . Das ISC verläuft also praktisch barriereelos, was die im Vergleich zur Triplett-internen Konversion starke Beschleunigung erklärt ( $\approx 1 \text{ ps} / \approx 1 \text{ ns}$ ).

Die Argumente sprechen soweit für eine kleine Reorganisationsenergie. Mit dieser Interpretation geht jedoch ein Nachteil einher. Die Lösung  $\lambda_1 = 790 \text{ cm}^{-1}$  von Gleichung 4.19 platziert den  ${}^3n\pi^* \rightarrow {}^3\pi\pi^*$  Prozess im Marcus-invertierten Bereich. Dort werden üblicherweise nur schwache Temperaturabhängigkeiten beobachtet, wenn hochfrequente Quantenmoden an den betrachteten Übergang koppeln. Tatsächlich wird jedoch eine deutliche Temperaturabhängigkeit beobachtet (Abb. 4.10). Für eine genaue Analyse zu welchem Grad hochfrequente Moden an diesen Übergang koppeln, müssten die Gleichgewichtsstrukturen und Normalmoden der  ${}^3n\pi^*$  und  ${}^3\pi\pi^*$  Zustände analysiert werden. Eine solche Analyse sollte Gegenstand zukünftiger Untersuchungen sein. Das mit den hier vorgestellten Daten entwickelte Modell legt nahe, dass diese Kopplung eher schwach ist.

### 4.3 Die Schutzgruppe T7S2OH und 2-Ethylthioxanthon – Ergebnisse und Diskussion

Die unterschiedlichen Modelle, die von Satzger *et al.* [135] bzw. Ley *et al.* [139] für die eng verwandten Moleküle Xanthon und Thioxanthon bisher aufgestellt wurden, stehen angesichts der vorgestellten Ergebnisse an Xanthon in einem neuen Licht. Die nachfolgend vorgestellten Experimente an 2-Ethylthioxanthon und der durch Thioxanthon sensibilisierten Schutzgruppe T7S2OH (Strukturen s. Abb. 4.15) zeigen, dass das hier für Xanthon vorgestellte Schema direkt auf Thioxanthon bzw. die entsprechenden Schutzgruppen übertragbar ist und so bisherige Unklarheiten auflösen kann. Bei der Untersuchung des Donormoleküls wird 2-Ethylthioxanthon anstatt Thioxanthon gewählt, um mögliche Effekte der Alkyl-Substitution, wie sie in den Schutzgruppen vorliegt, zu berücksichtigen.

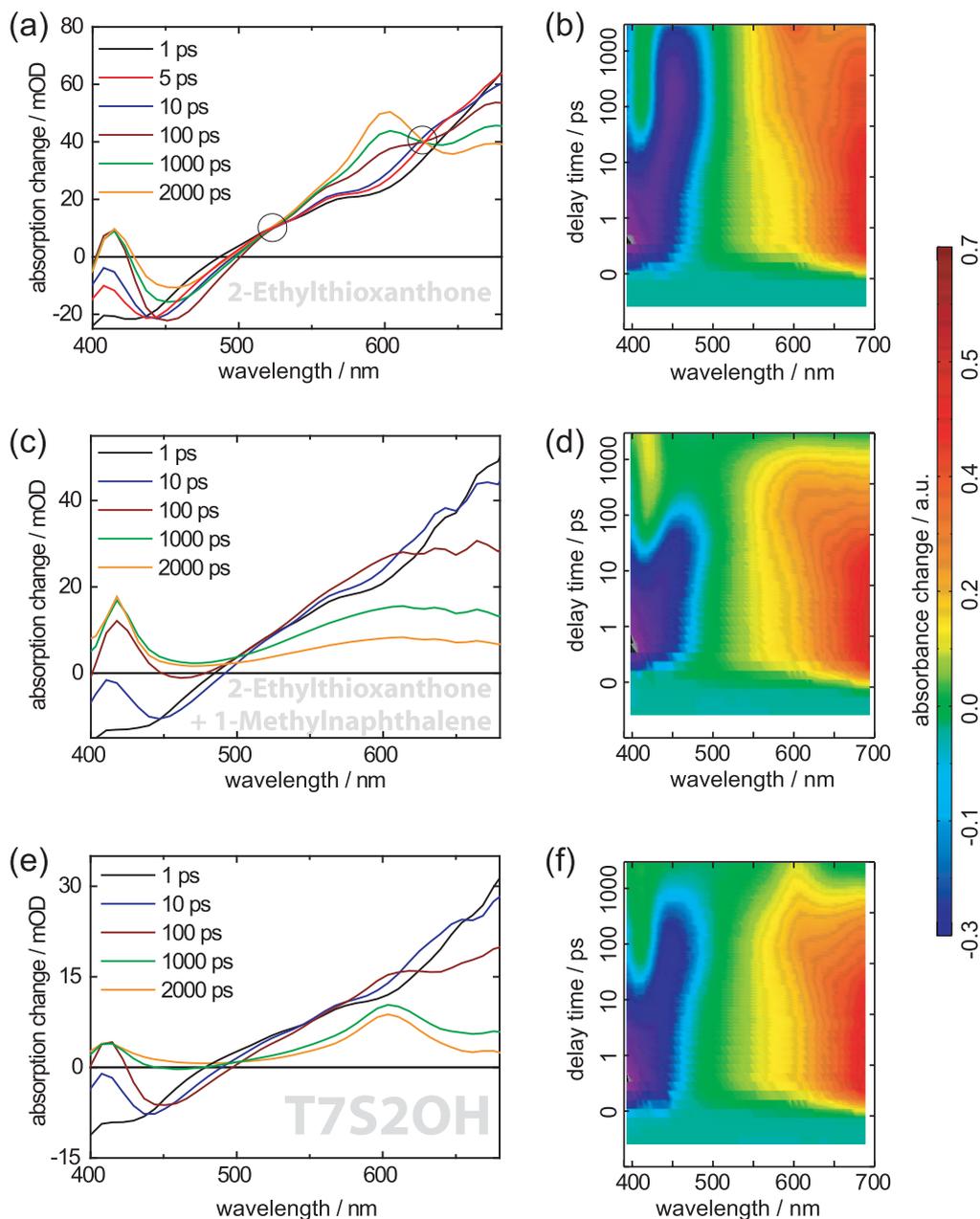


**Abbildung 4.15:** Chemische Strukturen der in diesem Abschnitt relevanten Verbindungen.

### 4.3.1 Transiente Absorptionsspektroskopie

Die transiente Absorption von 2-Ethylthioxanthon in Methanol nach Anregung bei 387 nm zeigt bei späten Verzögerungszeiten eine intensive Bande im Spektralbereich um 600 nm sowie eine weitere schwächere um 420 nm (Abb. 4.16 a,b). In Übereinstimmung mit Experimenten an Thioxanthon mit transienter Absorptionsspektroskopie [139] sowie Laser-Blitzlichtphotolyse [36] kann diese Signatur dem am niedrigsten liegenden Triplett-Zustand zugeordnet werden. Im Bereich um 450 nm wird zudem ein ausgeprägtes negatives Signal beobachtet, das auf stimulierte Emission zurückzuführen ist. Dieses zerfällt auf der Zeitskala von einer Nanosekunde. Zuvor zeigt die stimulierte Emission weitere Prozesse, die sich insgesamt in einer Rotverschiebung des Signals auswirken. In der Konturdarstellung (Abb. 4.16 b) sowie den transienten Spektren zu frühen Zeiten (Abb. 4.16 a) ist diese Dynamik deutlich erkennbar. Eine globale Anpassung der Daten mit zwei Exponentialfunktionen liefert Zeitkonstanten von  $\approx 10$  ps und  $\approx 2$  ns. Aufgrund der im Experiment maximal zugänglichen Verzögerungszeit von 2,5 ns, ist der numerische Wert der 2 ns Komponente allerdings mit Unsicherheiten behaftet. Das Amplitudenspektrum dieses Beitrags beschreibt den Zerfall der stimulierten Emission sowie den Anstieg der Triplett-Absorption im Bereich von 600 nm. Dies steht in guter Übereinstimmung mit der für Thioxanthon gefundenen Fluoreszenzlebensdauer [139, 140]. Der 10 ps Prozess beschreibt die anfängliche Rotverschiebung der stimulierten Emission sowie eine Blauverschiebung der initial im roten Spektralbereich beobachteten induzierten Absorption. Eine genauere Analyse zeigt jedoch, dass sich die schnellen Prozesse nur unzureichend mit einer einzelnen Zeitkonstante beschreiben lassen. Eine deutlich bessere Übereinstimmung von Anpassung und Daten wird gefunden, wenn die initialen spektralen Verschiebungen mit drei Zeitkonstanten von 0,4 ps, 4 ps und 15 ps modelliert werden. Die 4 ps Komponente beschreibt dabei einen ausgeprägten Anstieg des Signals bei 630 nm.

Der Effekt, den die Anwesenheit eines Triplett-Quenchers auf diese Prozesse hat, wird gemäß des von Satzger *et al.* vorgestellten Verfahrens [135] in einem Experiment mit 2-Ethylthioxanthon in Gegenwart einer hohen Konzentration (1,0 M) von



**Abbildung 4.16:** Transiente Absorption von 2-Ethylthioxanthon (a),(b), 2-Ethylthioxanthon in Anwesenheit von 1-Methylnaphthalin (1,0 M) (c),(d) und der Schutzgruppe T7S2OH (e),(f) nach Anregung bei 387 nm. Linke Spalte: Transiente Spektren bei den angegebenen Verzögerungszeiten. Rechte Spalte: Konturdarstellungen der Absorptionsänderungen gemäß angegebenem Farbcode. Man beachte, dass die Zeitachse bis zu 1 ps linear und danach logarithmisch verläuft.

1-Methylnaphthalin studiert (Abb. 4.16 c,d). Die Spektren zu frühen Zeiten gleichen denen reiner Lösungen von 2-Ethylthioxanthon. Zudem wird auch hier eine Rotverschiebung der stimulierten Emission auf der 10 ps Zeitskala beobachtet. Zu späteren Zeiten zeigt sich jedoch, dass sowohl die Lebensdauer des Triplets als auch die der stimulierten Emission deutlich verkürzt ist. Dieser Prozess lässt sich nicht durch einfache exponentielle Kinetik beschreiben, da es beim Quench-Prozess statische und dynamische Komponenten zu berücksichtigen gilt [135]. Eine biexponentielle Näherung ergibt jedoch hierfür Zeitkonstanten von etwa 50 ps und 1,5 ns. Es ist wichtig zu bemerken, dass beide Werte kleiner sind als die Fluoreszenzlebensdauer. Zusätzlich zum Zerfall der stimulierten Emission und der Triplet-Absorption steigt parallel eine schmale Absorptionsbande um 415 nm an. Diese kann einem Triplet-Zustand von 1-Methylnaphthalin zugeordnet werden [135], womit der Triplet-Energietransfer eindeutig nachgewiesen ist.

Abschließend wird die Schutzgruppe T7S2OH untersucht, in der Thioxanthon kovalent an die NPPOC-Schutzgruppe gebunden ist (Abb. 4.16 e,f). Das Verhalten zu frühen Zeiten ist praktisch identisch zu dem von 2-Ethylthioxanthon. Wie bei den beiden zuvor beschriebenen Experimenten zeigt sich anfangs eine starke induzierte Absorption im roten und eine stimulierte Emission im blauen Spektralbereich, welche sich mit einer Zeitkonstante von etwa 10 ps rot verschiebt. Danach wird eine Löschung der stimulierten Emission sowie der Triplet-Absorption um 600 nm beobachtet. Der Zerfall der stimulierten Emission beschleunigt sich auf etwa 500 ps verglichen mit den 2 ns des freien 2-Ethylthioxanthons. Der Zerfall der Absorption um 600 nm kann nicht genau aufgelöst werden, wird aber auf etwa 10 ns extrapoliert.

#### 4.3.2 Diskussion

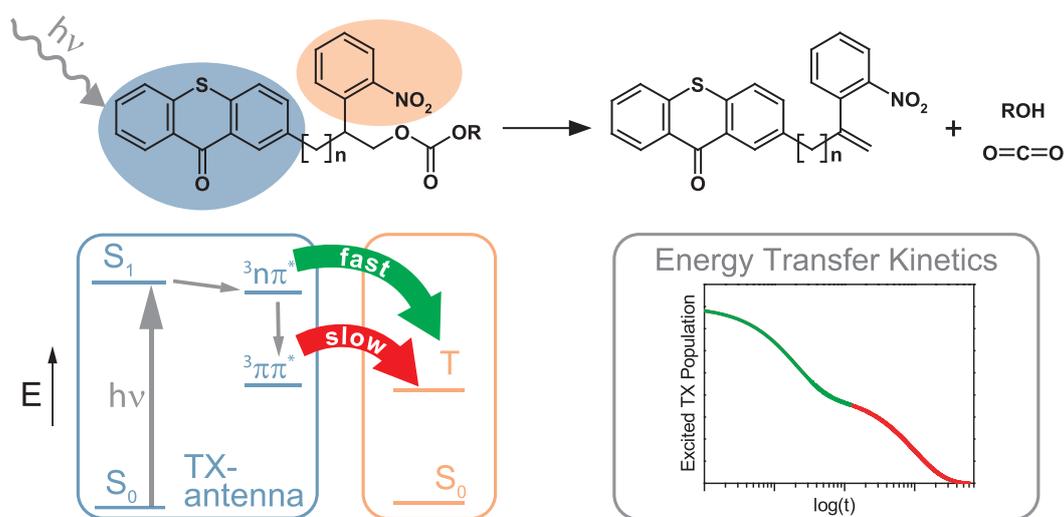
Die bei 2-Ethylthioxanthon gemachten Beobachtungen könnten durch ein ISC erklärt werden, dass etwa 2 ns lang dauert und folglich zeitgleich mit dem Zerfall der stimulierten Emission abläuft. Die Experimente in Gegenwart des Triplet-Quenchers 1-Methylnaphthalin zeigen jedoch, dass schon deutlich früher ein Triplet-Energietransfer stattfindet. Das heißt auch, dass zumindest partiell ein Triplet-Zustand, bei dem es sich nicht um den am niedrigsten liegenden  $^3\pi\pi^*$  Zustand handelt, bevölkert sein muss. Da parallel zum Triplet-Energietransfer stimulierte Emission beobachtet wird, scheint es sinnvoll, dass wie bei Xanthon ein Gleichgewicht zwischen dem strahlenden Singulett-Zustand ( $^1\pi\pi^*$ ) und einem höheren Triplet-Zustand ( $^3n\pi^*$ ) existiert (Abb. 4.11). Dieser Analogie folgend ist die 2 ns Zeitkonstante bei 2-Ethylthioxanthon der  $^3n\pi^* \rightarrow ^3\pi\pi^*$  internen Konversion zuzuschreiben, die dieses Gleichgewicht und damit die verzögerte Fluoreszenz abschaltet. Bei dem eng verwandten Xanthon stellt sich das  $^1\pi\pi^* \rightleftharpoons ^3n\pi^*$  Gleichgewicht innerhalb von etwa 1 ps ein. Dies geht dort mit dem Zerfall einer schnellen Komponente der Fluoreszenz ( $\tau_{fl}^p$ , s.o.) einher, die in einer früheren Studie am Kerr-Aufbau vermessen worden ist [135]. Bei 2-Ethylthioxanthon sind derzeit keine hoch-zeitaufgelösten Emissionsdaten verfügbar. Information über die Einstellung des Singulett-Triplet-Gleichgewichtes

kann aber aus den Experimenten in Anwesenheit des Triplett-Quenchers gewonnen werden: Diese zeigen, dass ein Triplett-Energietransfer – und damit auch das ISC – auf einer Zeitskala von deutlich unter 100 ps stattfindet.

Eine Möglichkeit diese Zeit weiter einzugrenzen, wäre ein Quench-Experiment bei noch höheren Konzentrationen des Triplett-Quenchers bzw. in reinem Triplett-Quencher wie in Ref. [135] am Donor/Akzeptor Paar Xanthon/Methylnaphthalin beschrieben. Experimente an dem hier untersuchten Paar Thioxanthon/Methylnaphthalin zeigen jedoch, dass aufgrund energetischer Kriterien der Triplett-Energietransfer bei diesem System deutlich langsamer abläuft als bei Xanthon/Methylnaphthalin [73]. Die Dauer des ISC bei 2-Ethylthioxanthon ist also aufgrund einer zu geringen Geschwindigkeit des Triplett-Energietransfers durch eine Erhöhung der Konzentration des Triplett-Quenchers 1-Methylnaphthalin vermutlich nicht zu bestimmen.

Die globale Analyse der transienten Absorptionsdaten von 2-Ethylthioxanthon liefert für die frühen Prozesse Zeitkonstanten von 0,4 ps, 4 ps und 15 ps. Die Zuordnung einer dieser Zeitkonstanten zum ISC ist dadurch erschwert, dass sich dynamische Solvatationsprozesse, die hier zu erwarten sind, auf genau diesen Zeitskalen abspielen [67]. In einem früheren Triplett-Absorptionsexperiment an Xanthon wurde dem  ${}^3n\pi^*$  Zustand eine Absorptionsbande zugeordnet, die gegenüber der des energetisch niedriger liegenden  ${}^3\pi\pi^*$  Zustandes rot verschoben ist. Die Entstehung einer solchen Absorption wird bei 2-Ethylthioxanthon durch den 4 ps Prozess beschrieben. Folglich könnte dieser Prozess mit der Einstellung des  ${}^1\pi\pi^* \rightleftharpoons {}^3n\pi^*$  Gleichgewichtes assoziiert werden. Im Einklang mit der Zuordnung der Zeitkonstanten bei Xanthon (s. Abschnitt 4.2) würde der 15 ps Prozess dann einer Relaxation der Lösungsumgebung zugeordnet werden. Bei dem schnellsten beobachteten Prozess könnte es sich um einen zusätzlichen Beitrag einer solchen Relaxation handeln. Auch wenn eine abschließende Zuordnung der schnellen Zeitkonstanten mit dem derzeitigen Kenntnisstand noch nicht erfolgen kann, wäre die Assoziation der 4 ps Zeitkonstante zum ISC bei 2-Ethylthioxanthon gut mit dem entsprechenden Wert für Xanthon von  $\approx 1$  ps vergleichbar.

Das Verhalten der Schutzgruppe T7S2OH kann als Kombination der Beobachtungen an freiem Thioxanthon in Gegenwart eines hochkonzentrierten Akzeptors für die Triplett-Energie angesehen werden: Die in beiden Experimenten starken Beschleunigungen des Zerfalls des strahlenden  ${}^1\pi\pi^*$  Zustands müssen auf Triplett-Energietransfer von dem mit diesem im Gleichgewicht stehenden  ${}^3n\pi^*$  Zustand zurückgeführt werden. Bei der Schutzgruppe ist der Akzeptor der NPOC-Teil des Moleküls (s. Abb. 4.17). Mit diesem Modell lassen sich einige bei der Untersuchung dieser Schutzgruppen gemachten Beobachtungen [35] erklären: Eine Singulett-Löschung, die keinen Einfluss auf die gesamte Reaktionsquantenausbeute hat, geht mit dem Triplett-Energietransfer vom  ${}^3n\pi^*$  Zustand einher, weil dieser mit dem strahlenden Zustand im Gleichgewicht steht. Da der  ${}^3n\pi^*$  Zustand energetisch deutlich über dem  ${}^3\pi\pi^*$  Zustand liegt, ist die Triebkraft für diese Komponente des Triplett-Energietransfers deutlich größer. Daraus resultiert eine stark erhöhte Geschwindigkeit dieses Prozesses bei gleichzeitiger verminderter Bildung des  ${}^3\pi\pi^*$  Zustands [36].



**Abbildung 4.17:** Schema zur Dynamik der durch Thioxanthon sensibilisierten Schutzgruppen. Nach dem ISC erfolgt der Triplett-Energietransfer von der Thioxanthon-Antenne (blau) auf den reaktiven Teil des Moleküls (orange) mit einem schnellen Beitrag vom  $^3n\pi^*$  Zustand sowie deutlich langsamer vom  $^3\pi\pi^*$  Zustand aus. Die dort ausgelöste Reaktion führt zur Abspaltung des geschützten Alkohols.

## 4.4 Nitrobenzaldehyde – Ergebnisse und Diskussion

### 4.4.1 Statische Fluoreszenzmessungen

Das Absorptionsspektrum von *o*-NBA zeigt mehrere breite und stark überlappende Absorptionsbanden (Abb. 4.18). Eine schwache Absorption in der roten Flanke des Spektrums erstreckt sich bis fast 400 nm. Für die Emissionsexperimente wird eine Anregungswellenlänge von 270 nm gewählt, um eine Vergleichbarkeit mit den früheren Resultaten zu gewährleisten [145]. Die mit der extrem schwachen Intensität der Emission von *o*-NBA einhergehenden Probleme sind in Kapitel 2 ausführlich diskutiert. Mit konzentrations- und intensitätsabhängigen Messungen wird sichergestellt, dass tatsächlich die Emission von *o*-NBA beobachtet wird. Dessen Fluoreszenzspektrum erstreckt sich von unter 320 nm bis jenseits von 600 nm (Abb. 4.18 a).

Die Quantenausbeute dieser Emission erfolgt durch einen Vergleich mit der Fluoreszenz von Thymidin (Abb. 4.18 a). Das Verhältnis der integrierten Emissionsspektren von *o*-NBA und Thymidin beträgt etwa 1/30. Da diese Integration in Falle von *o*-NBA nicht das gesamte Spektrum erfasst, ist dieses Verhältnis als untere Grenze der Fluoreszenzintensität von *o*-NBA anzusehen. Die Fluoreszenzquantenausbeute von Thymidin in Wasser beträgt  $\approx 1 \cdot 10^{-4}$  [42, 43]. Mit der begründeten Annahme, dass dieser Wert auch für Thymidin in Acetonitril gilt, ergibt sich für *o*-NBA eine Fluoreszenzquantenausbeute von nur  $\approx 4 \cdot 10^{-6}$ . Ein derart niedriger Wert ist bereits ein deutlicher Hinweis auf eine sehr schnelle Entvölkerung des angeregten Zustands.

#### 4 Zur ultraschnellen Dynamik photolabiler Schutzgruppen

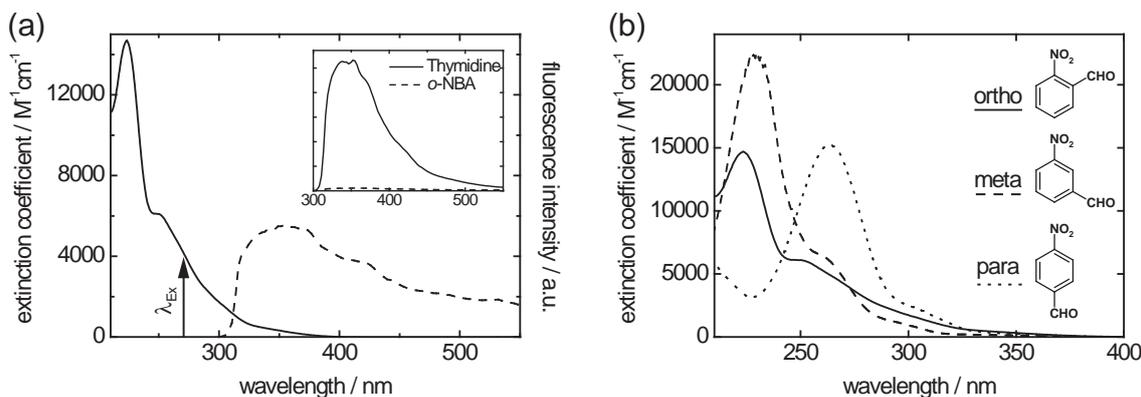
Eine Abschätzung der Fluoreszenzlebensdauer von *o*-NBA ist mit den entsprechenden Parametern der Vergleichssubstanz Thymidin möglich: Die Fluoreszenzquantenausbeute  $\phi_{fl}$  ist gegeben durch das Verhältnis der Fluoreszenzlebensdauer  $\tau_{fl}$  und der strahlenden Rate  $\tau_{rad}$

$$\phi_{fl} = \frac{\tau_{fl}}{\tau_{rad}}. \quad (4.21)$$

Für die entsprechende Ausbeute von *o*-NBA  $\phi_{fl}^{NBA}$  ergibt sich im Verhältnis zu der von Thymidin  $\phi_{fl}^T$

$$\frac{\phi_{fl}^{NBA}}{\phi_{fl}^T} = \frac{\tau_{fl}^{NBA}}{\tau_{fl}^T} \cdot \frac{\tau_{rad}^T}{\tau_{rad}^{NBA}} \approx \frac{\tau_{fl}^{NBA}}{\tau_{fl}^T} \cdot \frac{\epsilon_{NBA}}{\epsilon_T}. \quad (4.22)$$

Die ungefähre Gleichheit des mittleren und rechten Teils von Gleichung 4.22 ergibt sich aus der Proportionalität von  $1/\tau_{rad}$  zum Extinktionskoeffizienten  $\epsilon$  [100] unter der Annahme ähnlicher Breiten der Absorptionsbanden – also einer vereinfachten Strickler-Berg-Abschätzung. Mit dem Kerr-Aufbau wird für die Fluoreszenzlebensdauer von Thymidin  $\tau_{fl}^T$  in Acetonitril ein Wert von 320 fs bestimmt. Dieser steht in guter Übereinstimmung mit den für Thymidin in Wasser bestimmten 470 fs [43]. Basierend auf den Extinktionskoeffizienten  $\epsilon_{NBA} = 4000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$  und  $\epsilon_T = 10500 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$  und dem Verhältnis  $\phi_{fl}^{NBA}/\phi_{fl}^T \approx 1/30$  wird die Fluoreszenzlebensdauer  $\tau_{fl}$  von *o*-NBA auf etwa 30 fs abgeschätzt.



**Abbildung 4.18:** (a) UV-Vis Spektrum (durchgezogene Linie) und Emissionsspektrum (gestrichelt, nach Anregung bei 270 nm) von *o*-NBA in Acetonitril. Die Modulationen auf dem Fluoreszenzsignal ergeben sich teils aus der unvollkommenen spektralen Korrektur sowie durch Reste von Streulicht im Aufbau. Kleiner Graph: Vergleich der Emissionsspektren von Thymidin (durchgezogen) und *o*-NBA (gestrichelt). (b) UV-Vis Spektren aller drei NBA Isomere im Vergleich.

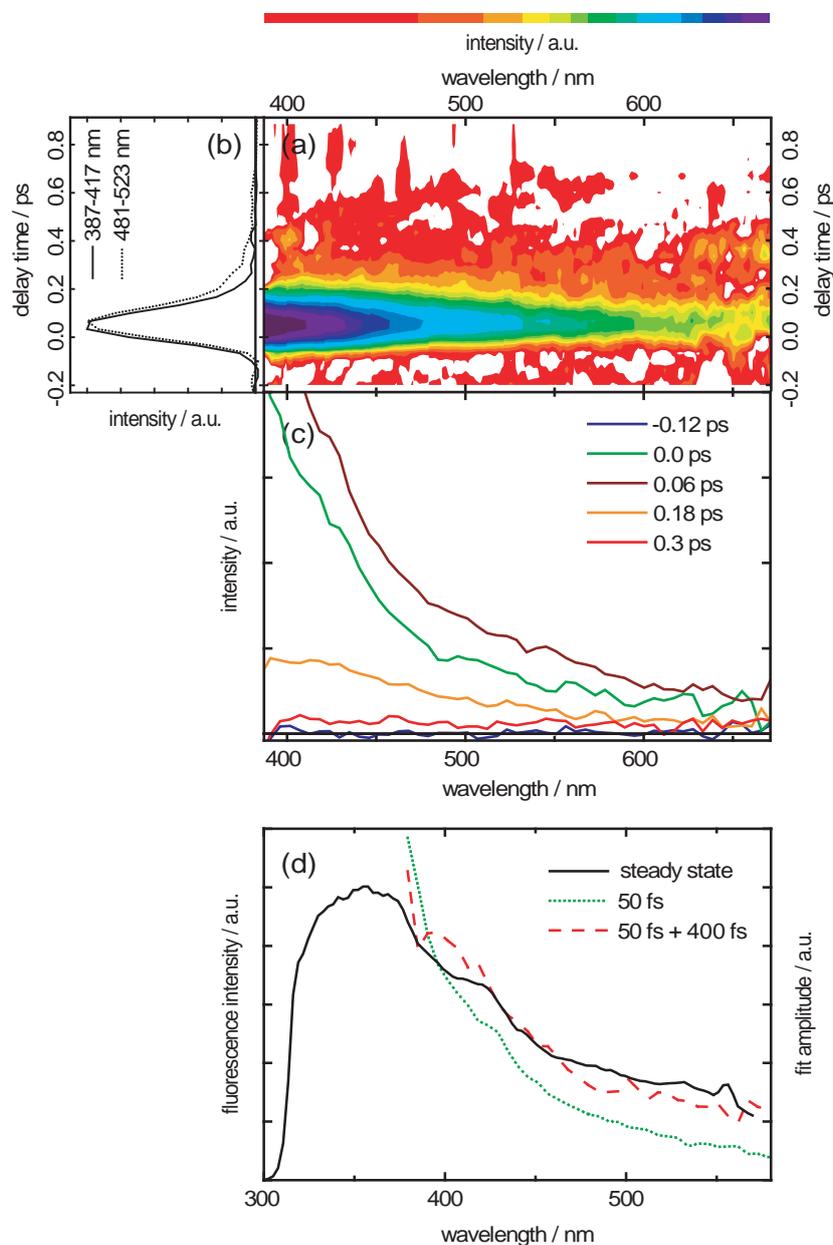
### 4.4.2 Transiente Fluoreszenzspektroskopie

Die tatsächliche Lebensdauer wird durch die Aufnahme der transienten Emission von *o*-NBA nach Anregung bei 270 nm bestimmt (Abb. 4.19). In dem Experiment werden Wellenlängen größer als 385 nm erfasst. Das Signal bei kleineren Wellenlängen wird durch Frequenz-verdreifachtes Schaltlicht überdeckt, das im Kerr-Medium entsteht und dort gestreut wird. Innerhalb etwa einer Pikosekunde zerfällt die Emission unterhalb des Detektionslimits. Die Zeitverläufe des Signals (Abb. 4.19 b) zeigen, dass sich der dominante Zerfall der Emission etwa auf der Zeitskala der Apparatefunktion ( $\approx 110$  fs) abläuft. Trotzdem kann ein weiterer sehr schwacher Beitrag ausgemacht werden, der innerhalb einiger hundert Femtosekunden zerfällt. In der Konturdarstellung der Daten ist dieser Beitrag kaum vom Rauschen zu unterscheiden. Zur besseren Darstellung sind in Abbildung 4.19 b zwei spektrale Bereiche des Signals zum einen um 400 nm und zum anderen um 500 nm gemittelt und normiert dargestellt. Nur der Zeitverlauf um 500 nm zeigt dabei einen signifikanten Beitrag dieser langsamen Komponente. Um quantitative Informationen zu erhalten, werden die Daten wie in Abschnitt 2.3 beschrieben analysiert. Eine gute Übereinstimmung von Anpassung und Daten wird bei der Verwendung von zwei exponentiellen Zerfällen mit Zeitkonstanten von  $\tau_1 = 50$  fs und  $\tau_2 = 400$  fs gefunden. Der Wert von  $\tau_1$  passt im Rahmen der gegebenen Unsicherheiten gut mit der weiter oben durchgeführten Abschätzung basierend auf der Fluoreszenzquantenausbeute überein. Das Verhältnis der Amplituden der beiden Zerfallskomponenten kann lediglich abgeschätzt werden, da das Maximum des 50 fs Beitrags spektral nicht aufgelöst ist und die 400 fs Komponente zu schwach ist, als dass ein „ordentliches“ Amplitudenspektrum extrahiert werden kann. Nichtsdestotrotz unterscheiden sich die Amplituden beider Beiträge im abgedeckten Spektralbereich um etwa zwei Größenordnungen. Zudem ist eine Gegenprobe darauf, ob die Verwendung einer langsameren Komponente tatsächlich notwendig ist, um die Daten zu beschreiben und um weitere langlebige Komponenten auszuschließen, möglich: Bei einer Summe aus exponentiellen Zerfällen ergibt sich das integrierte (statische) Signal  $S_\lambda(stat)$  aus der Summe der Amplitudenspektren  $a_{i,\lambda}$  gewichtet mit der jeweiligen Zerfallszeit  $\tau_i$ .

$$S_\lambda(stat) = \sum_{i=1}^n a_{i,\lambda} \tau_i$$

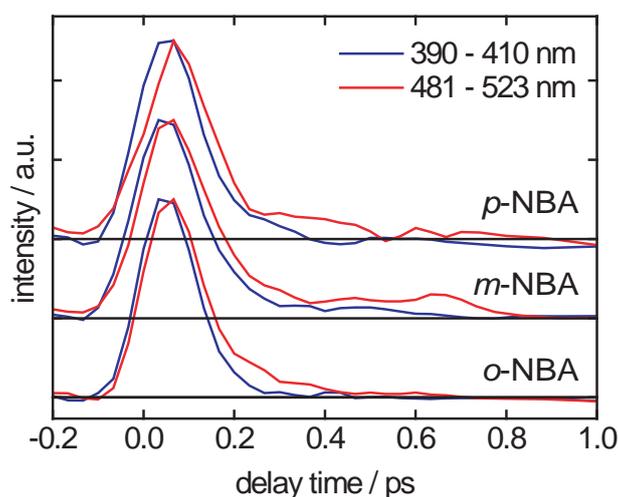
Eine entsprechende Auftragung dieser Summe mit den aus der Anpassung erhaltenen Amplitudenspektren und Zeitkonstanten gegen das statische Fluoreszenzspektrum ist in Abbildung 4.19 d dargestellt. Dabei zeigt sich, dass eine zufrieden stellende Übereinstimmung beider Spektren speziell im roten Bereich der Fluoreszenz nur bei der Berücksichtigung des Beitrags der 400 fs Komponente erhalten wird.

Zum Vergleich werden die Isomere *m*- und *p*-NBA untersucht (Abb. 4.20). Überraschenderweise ähneln die Zerfälle der Emission dieser beiden nicht-reaktiven Isomere dem des photoreaktiven *o*-NBA sehr stark: Der größte Teil des Signals zerfällt innerhalb der ersten 200 fs nach der Anregung. Und ebenso wie bei *o*-NBA werden



**Abbildung 4.19:** Femtosekunden-Fluoreszenz von *o*-NBA nach Anregung bei 270 nm. (a) Konturdarstellung der transienten Emission. (b) Zeitverläufe des Signals gemittelt zwischen 387-417 nm (durchgezogene Linie) und 481-523 nm (gepunktet). (c) Transiente Fluoreszenzspektren zu den angegebenen Verzögerungszeiten. (d) Statische Fluoreszenz (durchgezogen) im Vergleich mit den Amplitudenspektren der 50 fs Fitkomponente (gepunktet) und der Summe der 50 fs und 400 fs Fitkomponenten. Die Amplitudenspektren sind mit den entsprechenden Zeitkonstanten gewichtet.

auch bei den anderen Isomeren zusätzlich extrem schwache längerlebige Komponenten beobachtet, deren Beiträge bei größeren Wellenlängen stärker ausgeprägt sind. Analog zu Abbildung 4.19 b sind pro Isomer zwei normierte Zeitverläufe dargestellt – jeweils einer in der blauen bzw. roten Flanke des detektierten Signals. Weiterhin wird zur Verdeutlichung der längerlebigen Beiträge das Signal über einige Wellenlängen gemittelt (siehe oben); im Speziellen zwischen 387-417 nm (*o*-, *m*-NBA) sowie 391-413 nm (*p*-NBA) im blauen und zwischen 481-523 nm im roten Teil des Spektrums. Die Konturdarstellungen der Daten von *m*- und *p*-NBA sind im Anhang 4.8 gezeigt. Die globale Analyse der Daten ergibt Zeitkonstanten von  $\tau_1 = 60$  fs und  $\tau_2 = 900$  fs für *m*-NBA sowie  $\tau_1 = 80$  fs und  $\tau_2 = 1,0$  ps für *p*-NBA. Dass gerade die längeren Zeitkonstanten aufgrund der Schwäche des Signals teils mit einem erheblichen Fehler behaftet sind (Tabelle 4.2), soll nicht verschwiegen werden. Es gilt aber in beiden Fällen wie auch bei *o*-NBA, dass die Daten bei Verwendung von nur einer Zeitkonstante im roten Spektralbereich nicht hinreichend gut beschrieben werden können.



**Abbildung 4.20:** Zeitverläufe der Emissionszerfälle von *o*-, *m*- und *p*-NBA nach Anregung bei 270 nm. Die blauen Linien zeigen jeweils das zwischen 387-417 nm (*o*-, *m*-NBA) bzw. 391-413 nm (*p*-NBA) gemittelte und die roten Linien das zwischen 481-523 nm gemittelte Signal.

### 4.4.3 Transiente Absorptionsspektroskopie

Die transiente Absorption aller drei NBA Isomere wird nach Anregung bei einer Wellenlänge von 258 nm aufgenommen. Im Fall von *o*-NBA beobachtet man kurz nach der Anregung eine breite und strukturlose induzierte Absorption (Abb. 4.21

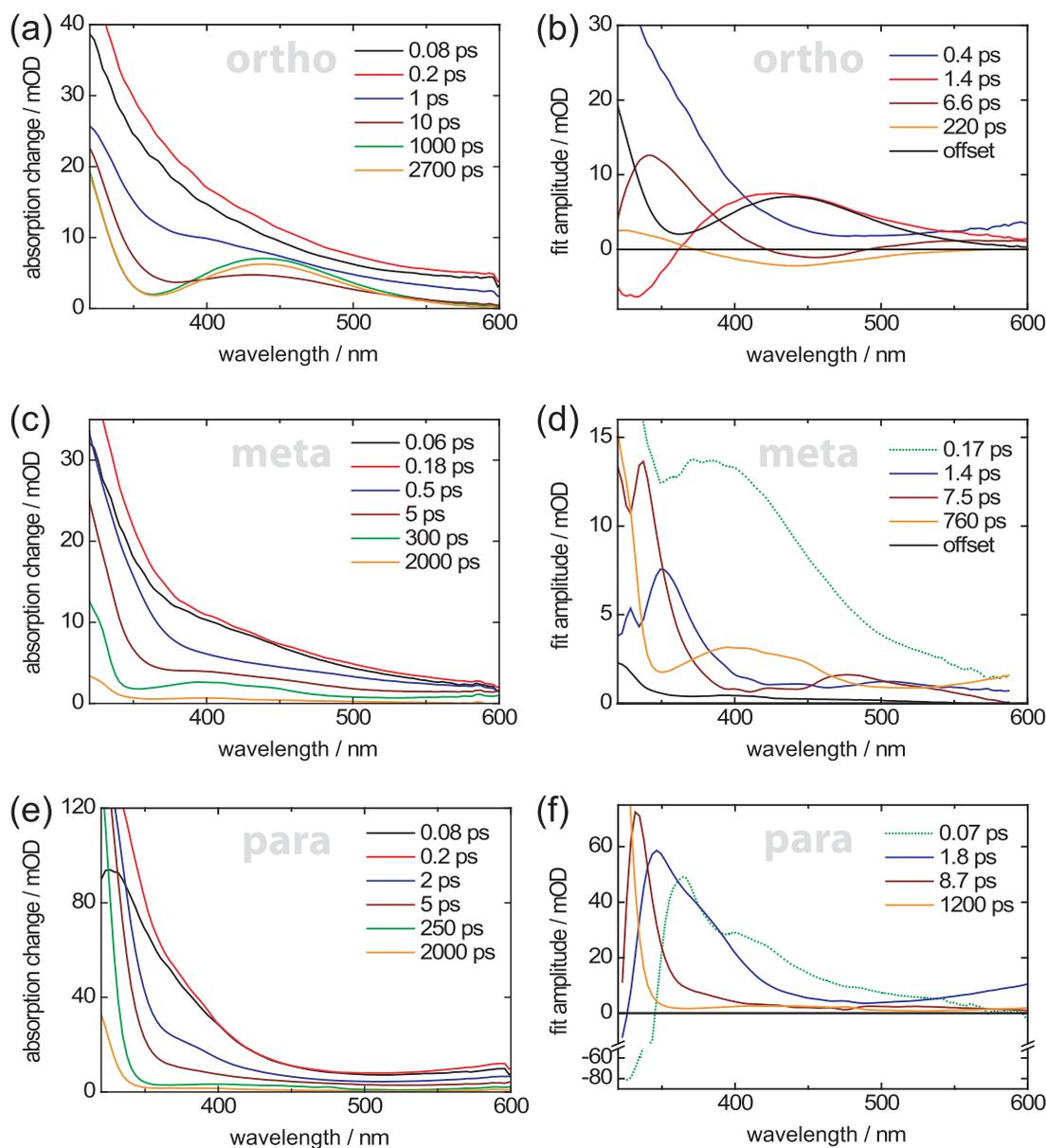
a).<sup>9</sup> Diese zerfällt im Folgenden und es bildet sich eine Absorptionsbande im Spektralbereich um 450 nm. In Übereinstimmung mit früheren Ergebnissen aus anderen Gruppen [141, 143, 144] und aus eigenem Hause [145] kann dieses Signal eindeutig dem Ketens zugeordnet werden, welches das erste Grundzustands-Intermediat der Photoreaktion von *o*-NBA darstellt (Abb. 4.7). Zwar ist die Absorption des Ketens schon nach einigen Pikosekunden präsent, wird aber zusätzlich durch langsamere Dynamiken beeinflusst: Das Signal steigt auf der 10 ps und 100 ps Zeitskala auf den maximalen Wert an und zerfällt nachfolgend im Bereich von Nanosekunden. Ausführliche Messreihen zeigen, dass dieser Zerfall stark vom Wassergehalt des Lösungsmittels abhängt und etwa 10 ns dauert, wenn lediglich Spuren von Wasser anwesend sind. Zur Parametrisierung dieser Kinetiken wird wiederum die globale Anpassroutine (Abschn. 2.3) herangezogen. Um die Stabilität dieser Analyse zu verbessern, wird der Zerfall der Absorption des Ketens nicht berücksichtigt. Dazu wird die Analyse auf eine maximale Verzögerungszeit von 1 ns beschränkt, bei der die Absorption des Ketens ihren größten Wert erreicht hat. Aus dieser Analyse ergeben sich vier Zeitkonstanten mit Werten von  $\tau_2 = 0,4$  ps,  $\tau_3 = 1,4$  ps,  $\tau_4 = 6,6$  ps und  $\tau_5 = 220$  ps sowie ein Offset und die dazugehörigen Amplitudenspektren (Abb. 4.21 b).<sup>10</sup> Die  $\tau_5 = 220$  ps Zeitkonstante beschreibt den verzögerten Anstieg der Absorption des Ketens, was aus der negativen Fitamplitude um 450 nm herum ersichtlich ist. Die Amplitudenspektren der Zeitkonstanten  $\tau_3$  und  $\tau_4$  (1,4 ps, 6,6 ps) haben beide eine sigmoidale Form und beschreiben so gemeinsam eine Blauverschiebung der frühen transienten Spektren. Der 0,4 ps Prozess ist mit einem Spektrum verknüpft, das über den gesamten Bereich hinweg positive Amplituden zeigt und zum UV-Bereich hin stark ansteigt. Der ausgeprägte Abfall der Amplituden im Bereich zwischen 400 nm und 500 nm lässt darauf schließen, dass dieser Prozess mit der Entstehung des Ketens verknüpft ist.

Ähnlich wie *o*-NBA zeigt auch *m*-NBA direkt nach der Anregung eine spektral sehr breite induzierte Absorption (Abb. 4.21 c). Dieses Signal zerfällt auf der Zeitskala von Pikosekunden. Dabei bildet sich eine Spezies mit einer deutlichen Absorptionsbande um 400 nm und einer weiteren, deren Maximum jenseits von 600 nm liegt und hier nicht aufgelöst ist (siehe auch Abb. 4.22 a). Nach einigen hundert Pikosekunden ist dieses Spektrum am stärksten ausgeprägt. Es zerfällt danach im Nanosekundenbereich und hinterlässt einen schwachen Offset bei der größten hier gemessenen Verzögerungszeit von 2 ns. Die globale Analyse der Daten liefert vier exponentielle Zerfälle mit den dazugehörigen Amplitudenspektren sowie einen schwachen Offset (Abb. 4.21 d): Die Zeitkonstante  $\tau_1 = 0,17$  ps beschreibt den Zerfall der

---

<sup>9</sup>Beim Vergleich mit den bisherigen Daten von *o*-NBA in Ethanol [145] zeigen sich besonders in den blauen und roten Randbereichen des abgefragten Spektrums Abweichungen. Genaue Untersuchungen haben ergeben, dass dies auf einen chromatischen Fehler im früheren Aufbau zurückzuführen ist. Dieser Fehler, der sich nicht auf die in [145] gezeigten Zeitverläufe auswirkt, ist im derzeitigen Aufbau eliminiert.

<sup>10</sup>Um beim späteren Vergleich der Isomere gemeinsame Prozesse denselben Indizes zuzuordnen, wird  $\tau_1$  hier bei der Nummerierung der Zeitkonstanten absichtlich ausgelassen.



**Abbildung 4.21:** Transiente Absorption von *o*-NBA (oben), *m*-NBA (Mitte) und *p*-NBA (unten) nach Anregung bei 258 nm. Die Graphen (a), (c) und (e) zeigen transiente Spektren aufgenommen zu den angegebenen Verzögerungszeiten. In den Graphen (b), (d) und (f) sind die aus der globalen Analyse erhaltenen Amplitudenspektren der entsprechenden Zeitkonstanten dargestellt. Man beachte die Achsenunterbrechung und Stauchung in Graph (f) zur besseren Darstellung der kleineren Amplituden. Die kürzesten Zeitkonstanten bei *m*- und *p*-NBA und deren Spektren (gepunktet dargestellt) sind mit größeren Unsicherheiten behaftet.

anfänglich beobachteten breiten induzierten Absorption. Es ist wichtig anzumerken, dass dieser Wert zum einen von der Größenordnung der Apparatefunktion (200 fs) ist und zum anderen die Daten um den Zeitnullpunkt herum nicht perfekt durch die Anpassung beschrieben werden. Der exakte Wert der Zeit sowie die Form des Spektrums ist also mit Unsicherheiten behaftet. Die anschließenden Prozesse haben charakteristische Zeiten von  $\tau_2 = 1,4$  ps und  $\tau_3 = 7,5$  ps. Sie werden gefolgt vom Zerfall der Spezies mit den Absorptionsbanden um 400 nm und jenseits von 600 nm, der mit  $\tau_5 = 760$  ps abläuft.<sup>11</sup> Die mit  $\tau_2$  und  $\tau_3$  assoziierten Spektren zeigen gemeinsam eine ungefähre Spiegelsymmetrie zum Spektrum von  $\tau_5$ , woraus sich ableiten lässt, dass die mit 760 ps zerfallende Spezies zumindest teilweise durch diese Prozesse gebildet wird.

Die transienten Spektren des angeregten *p*-NBA (Abb. 4.21 e) ähneln denen von *m*-NBA recht stark. Als Unterschiede zu den an *m*-NBA gemachten Beobachtungen zeigen sich bei *p*-NBA im roten Spektralbereich stärkere Beiträge der anfänglichen induzierten Absorption sowie ein verzögerter Anstieg dieses Signals im UV-Bereich. Insgesamt sind die Signale bei *p*-NBA bei Verzögerungszeiten unter 10 ps deutlich stärker. Zu späteren Zeiten wird auch hier die Spezies mit Absorptionen im Spektralbereich um 400 nm und jenseits von 600 nm identifiziert (siehe auch Abb. 4.22 a). Deren Signalstärke liegt bei etwa 3 mOD, ähnlich wie die des korrespondierenden Signals bei *m*-NBA. Auch hier zerfällt diese Spezies innerhalb von etwa einer Nanosekunde zu einem kleinen Offset bei der maximalen Verzögerungszeit. Die Daten werden durch einen globalen Fit unter der Verwendung von vier Zeitkonstanten und einem Offset gut beschrieben. Deren Werte sind  $\tau_1 = 0,07$  ps,  $\tau_2 = 1,8$  ps,  $\tau_3 = 8,7$  ps und  $\tau_5 = 1200$  ps<sup>11</sup> und die entsprechenden Amplitudenspektren in Abbildung 4.21 f dargestellt. Wieder beschreibt der mit  $\tau_5$  ablaufende Prozess den Zerfall der Spezies mit den Absorptionsbanden um 400 nm und >600 nm. Das zu  $\tau_3$  gehörige Spektrum zeigt nur positive Amplituden und ähnelt dem für  $\tau_3$  bei *m*-NBA gefundenen. Die Zeitkonstante  $\tau_2$  beschreibt hauptsächlich den Zerfall der initialen induzierten Absorption, was sich aus der starken Ähnlichkeit des entsprechenden Amplitudenspektrums mit dem bei 0,2 ps aufgenommenen transienten Spektrum (Abb. 4.21 e) ablesen lässt. Das mit  $\tau_1$  assoziierte Spektrum entspricht einem sehr schnellen Beitrag zum Zerfall dieser Absorption, besitzt aber bei den kleinsten abgefragten Wellenlängen negative Fitamplituden. Es beschreibt also den im UV-Bereich beobachteten verzögerten Anstieg des Signals. Zum Vergleich sind in Tabelle 4.2 alle aus den Emissions- und Absorptionsexperimenten an den drei Isomeren gewonnenen Zeitkonstanten zusammengestellt.

---

<sup>11</sup>Um beim späteren Vergleich der Isomere gemeinsame Prozesse denselben Indizes zuzuordnen, wird  $\tau_4$  hier bei der Nummerierung der Zeitkonstanten absichtlich ausgelassen.

#### 4.4.4 Diskussion

Die ultraschnellen Dynamiken aller drei Isomere von NBA sind mit Emissions- und Absorptionsspektroskopie vermessen worden. In den Fluoreszenzexperimenten offenbaren sich zwischen den drei Molekülen verblüffende Ähnlichkeiten: Der Hauptanteil des Signals zerfällt hier in einer Zeit von  $\tau_1 < 100$  fs. Zudem werden im roten Bereich der Fluoreszenz in allen Fällen sehr schwache längerlebige Komponenten beobachtet, die mit Zeiten von  $\tau_2 \approx 0,4 - 1,5$  ps zerfallen. Prinzipiell müssten diese Zeitkonstanten auch in den transienten Absorptionsexperimenten zu beobachten sein. Unter Berücksichtigung entsprechend großer Fehler, trifft dies für *m*- und *p*-NBA auch zu. Bei *o*-NBA wird eine Zeitkonstante von  $\tau_2 = 0,4$  ps in beiden Experimenten beobachtet. Der schnellste Prozess in der Emission mit  $\tau_1 = 50$  fs spiegelt sich hingegen nicht den Absorptionsdaten wider. Das mag daran liegen, dass die Zeitkonstanten  $\tau_1$  und  $\tau_2$  bei *o*-NBA dichter zusammen liegen als bei den andern beiden Isomeren. Zusammen mit der im Absorptionsexperiment auf 200 fs beschränkten Zeitaufösung könnte dies der Grund dafür sein, dass die beiden Prozesse von der Anpassroutine hier nicht separiert werden können. Dennoch steht basierend auf den Emissionsdaten fest, dass es in allen drei Isomeren sub-100 fs Prozesse gibt, die mit einem starken Verlust an Oszillatorstärke einhergehen. Bei *p*-NBA – dem Isomer mit der stärksten Grundzustandsabsorption (Abb. 4.18) – zeigt sich dieser Prozess sogar als ein Zerfall von stimulierter Emission. In allen drei Fällen wird dieser initiale Prozess von einer in beiden Experimenten beobachteten  $\approx 1$  ps Dynamik gefolgt, die sich als der Zerfall einer schwachen Fluoreszenz bzw. induzierten Absorption zeigt.

Eine mögliche Erklärung der frühen mit  $\tau_1$  und  $\tau_2$  assoziierten Prozesse könnte auf den Ergebnissen der Gruppe um Peon basieren, in der die ultraschnelle Fluoreszenz polycyclischer nitrierter Aromaten mit Auf-Konversion untersucht worden ist [121]. Bei diesen Molekülen wurden ähnlich wie auch hier biexponentielle Zerfälle der Emission mit Zeitkonstanten von etwa 100 fs sowie einigen Pikosekunden gemessen. Dort wurden die schnellen Komponenten einer intramolekularen Relaxa-

		<i>o</i> -NBA	<i>m</i> -NBA	<i>p</i> -NBA	Fehler / %
Emission	$\tau_1$	0,05	0,06	0,08	$\pm 15$
	$\tau_2$	0,4	0,9	1,0	$\begin{smallmatrix} +95 \\ -45 \end{smallmatrix}$
Transiente Absorption	$\tau_1$	-	0,17	0,07	$\pm 25$
	$\tau_2$	0,4	1,4	1,8	$\begin{smallmatrix} +50 \\ -25 \end{smallmatrix}$
	$\tau_3$	1,4	7,5	8,7	$\begin{smallmatrix} +30 \\ -15 \end{smallmatrix}$
	$\tau_4$	6,6	-	-	$\begin{smallmatrix} +65 \\ -35 \end{smallmatrix}$
	$\tau_5$	220	760	1200	$\pm 15$

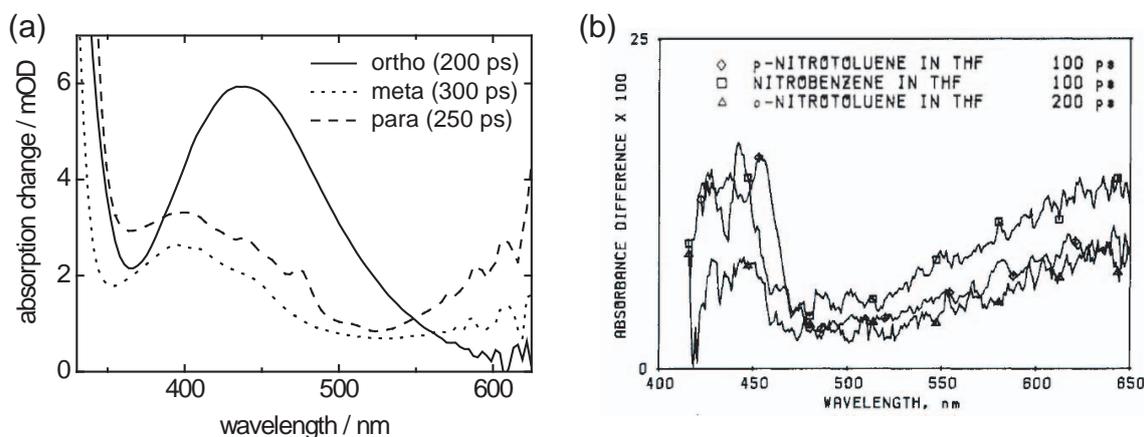
**Tabelle 4.2:** Zusammenstellung der Zeitkonstanten (in ps) mit geschätzten Fehlern aus den ultraschnellen Emissions- und Absorptionsexperimenten an den drei NBA Isomeren.

tion im ursprünglich angeregten Zustand und die langsameren Zerfälle dem ISC in Triplett-Zustände zugeschrieben. Eine schnelle Relaxation auf der 100 fs Zeitskala kann beispielsweise einer Drehung der Nitrogruppe aus der aromatischen Ebene heraus zugeordnet werden wie es schon bei verwandten Nitroaromaten (*p*-Nitroanilin) beobachtet wurde [101, 107]. Gälte dieses Modell auch für NBA, würde der mit  $\tau_1$  assoziierte Prozess einer intramolekularen Relaxation bei gleichzeitigem Verlust an Oszillatorstärke, zum Beispiel der Drehung der Nitrogruppe, zugeordnet werden. Der nachfolgende Zerfall des relaxierten angeregten Zustands würde dann mit der Zeitkonstante  $\tau_2$  erfolgen.

Dennoch müssen einige entscheidende Unterschiede zu der Studie an den nitrierten polycyclischen Aromaten herausgestellt werden: Im Gegensatz zu den Arbeiten der Gruppe Peon wird bei den NBA Isomeren nicht primär der tiefstliegende elektronisch angeregte Zustand populiert, was ein Blick auf die UV-Vis Spektren der relevanten Verbindungen schnell zeigt (Abb. 4.18 sowie [121]). Eine aktuelle Kooperation der Gruppen González (Universität Jena) und Gilch zielt mit einem gemischt theoretisch-experimentellen Ansatz auf die Zuordnung der Absorptionsbanden von *o*-NBA ab. Bisher konnte mit Hilfe von *ab initio* Methoden gezeigt werden, dass der in den vorliegenden Experimenten bei 270 nm angeregte Zustand höchstwahrscheinlich ein  $\pi\pi^*$  Zustand mit Charge-transfer Charakter ist [160]. In Übereinstimmung mit den UV-Vis Spektren sagen diese Methoden weiterhin die Existenz mehrerer energetisch tiefer liegender Zustände mit  $n\pi^*$  Charakter und erheblich kleiner Oszillatorstärke voraus. Ganz ähnliche Resultate ergaben Rechnungen am eng verwandten Nitrobenzol [161, 162], dessen Absorptionsspektrum dem der NBA Isomere sehr ähnlich ist [163]. Im Gegensatz dazu wird bei den von Peon und Mitarbeitern untersuchten Molekülen davon ausgegangen, dass der im Experiment initial bevölkerte Zustand  $\pi\pi^*$  Charakter hat und gleichzeitig der am tiefsten liegende angeregte Zustand ist [121]. Folglich fehlt diesen nitrierten polycyclischen Aromaten die Möglichkeit der Relaxation zu tiefer liegenden angeregten Zuständen, welche bei den hier untersuchten Isomeren von NBA offensichtlich existiert.

Offensichtlich sind die schnellen anfänglichen Prozesse bei den NBA Isomeren ( $\tau_1$  und  $\tau_2$ ) weit gehend unabhängig von der Position der Aldehydgruppe am aromatischen Ring relativ zur Nitrogruppe. Wieder Bezug nehmend auf die theoretische Zuordnung der angeregten Zustände von *o*-NBA [160] und Nitrobenzol [161, 162] bietet sich folgende Erklärung für die experimentell gefundenen schnellen Prozesse an: Durch die Anregung von NBA bei 270 nm wird ein optisch heller Charge-transfer Zustand bevölkert. Von diesem aus erfolgt der Übergang zu einem der energetisch darunter liegenden  $n\pi^*$  Zustände innerhalb von  $\tau_1 < 100$  fs. Im UV-Vis Spektrum (Abb. 4.18) sind diese  $n\pi^*$  Zustände für den schwachen Ausläufer der Absorption bei Wellenlängen über 300 nm verantwortlich. Der Extinktionskoeffizient  $\epsilon$  ist bei beispielsweise 350 nm etwa um einen Faktor 13 schwächer als bei der Anregungswellenlänge 270 nm. Folglich müsste der Übergang vom initial angeregten Charge-transfer Zustand auf den  $n\pi^*$  Zustand mit einem starken Verlust an Oszillatorstärke und einer Rotverschiebung der Emission einhergehen. Dies entspricht der experi-

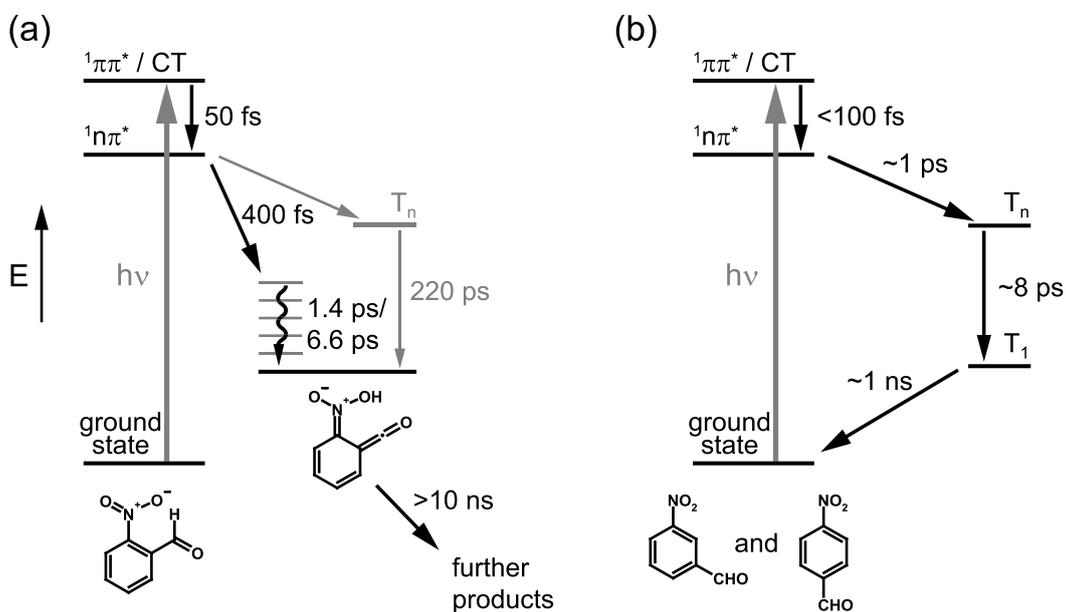
mentellen Beobachtung (Abb. 4.20): Die langsamere Komponente des Zerfalls der Fluoreszenz zeigt ein im Vergleich zur initialen Emission viel schwächeres Signal. Die Zeitkonstante  $\tau_2$  würde dann den Zerfall dieses  $n\pi^*$  Zustands beschreiben. Im Fall von *o*-NBA zeigt die transiente Absorption, dass es dieser Zustand ist, von dem aus das Keten in seinem elektronischen Grundzustand gebildet wird (Abb. 4.23 a). In Bezug auf die einleitend gestellte Frage ist es also gelungen, den Zerfall eines angeregten Zustands mit der Photochemie von *o*-NBA in Verbindung zu bringen. Zusätzlich ist ein der Bildung des Ketens vorgeschalteter Prozess gefunden worden. Interessanterweise ist dieses Relaxationsverhalten innerhalb der Singulett-Zustände praktisch identisch mit dem der nicht-reaktiven NBA-Isomere.



**Abbildung 4.22:** (a) Transiente Absorptionsspektren der drei NBA-Isomere zu angegebenen Verzögerungszeiten. (b) Aus [119] entnommene Abbildung der transienten Absorption von Nitrobenzol sowie *o*- und *p*-Nitrotoluol in Tetrahydrofuran zu angegebenen Verzögerungszeiten.

Bei einer Zuordnung der Prozesse und spektralen Signaturen, die ausschließlich in der transienten Absorption beobachtet werden, erweist es sich als günstig, mit den langsamsten Prozessen zu beginnen. Diese können zu früheren Ergebnissen in Bezug gesetzt werden. Bei *o*-NBA kann die zu späten Zeiten beobachtete Absorptionsbande um 450 nm wie bereits erwähnt durch Vergleich mit anderen Studien eindeutig dem ersten Intermediat der Photoreaktion – einem Keten im elektronischen Grundzustand – zugeordnet werden [144, 145]. Für dessen Lebensdauer wurden in Acetonitril Werte von ungefähr 20 ns berichtet, die mit dem hier verwendeten Femtosekunden-Aufbau nicht erfasst werden können. Aus den Daten zu sehr späten Verzögerungszeiten kann jedoch eine Zerfallszeit von  $\approx 10$  ns abgeschätzt werden, was in derselben Größenordnung liegt. Eine Beschleunigung im Vergleich zu den Literaturwerten kann auf Spuren von Wasser im Experiment zurückgeführt werden; schließlich wird in den vorgestellten Experimenten ein offener Lösungsmitteljet verwendet und der Probenkreislauf ist folglich keineswegs gegen Luftfeuchtigkeit geschützt. Das Amplitudenspektrum der

Zeitkonstante  $\tau_5 = 220$  ps zeigt bei den Wellenlängen der Absorption des Ketens negative Beiträge, was darauf hindeutet, dass ein Teil des Ketens durch diesen Prozess gebildet wird. Der Anteil des Ketens, der durch diesen Kanal entsteht, kann durch Vergleich der Amplituden des Spektrums von  $\tau_5$  mit dem des Offset bei 450 nm auf etwa 1/3 geschätzt werden. Obwohl sich also der Großteil der Population des Ketens bereits nach weniger als 10 ps gebildet hat (Abb. 4.21 a), deuten diese Ergebnisse auf die Existenz eines zusätzlichen „langsamen“ Reaktionswegs hin – möglicherweise über einen Triplett-Zustand. Ergebnisse von Untersuchungen, die sich genauer mit dieser Möglichkeit beschäftigen, werden derzeit publiziert [164]. Bleibt noch, eine Erklärung für die mit  $\tau_3 = 1,4$  ps und  $\tau_4 = 6,6$  ps ablaufenden Prozesse zu finden. Das Keten entsteht im elektronischen Grundzustand mit einer erheblichen Menge an überschüssiger Schwingungsenergie. Für *o*-NBA in Ethanol ist mit ultraschneller IR-Spektroskopie direkt beobachtet worden, dass das Schwingungskühlen des Ketens auf der Zeitskala von einigen Pikosekunden abläuft [145]. In der Analyse der hier vorgestellten Daten konnte bei Modellierung dieses Prozesses mit lediglich einer Zerfallszeit keine zufrieden stellende Übereinstimmung von Daten und Anpassung erreicht werden. Darin spiegelt sich nicht zuletzt die nicht-Exponentialität solcher Kühlprozesse wieder. Da die Beschreibung der Daten hier mit zwei Zeitkonstanten deutlich besser ist, werden die Zeitkonstanten  $\tau_3$  und  $\tau_4$  eben diesem Prozess zugeordnet (Abb. 4.23 a). Die Werte dieser Zeitkonstanten und deren sigmoidale Amplitudenspektren entsprechen denen, die beim Schwingungskühlen eines vergleichbaren Moleküls in Acetonitril gefunden wurden [101, 165].



**Abbildung 4.23:** Schemata der Prozesse nach Photoanregung von (a) *o*-NBA und (b) *m*-, *p*-NBA. Die ermittelten Zeitkonstanten sind den entsprechenden Prozessen zugeordnet.

Die Gemeinsamkeiten der drei NBA Isomere bezüglich der schnellen Dynamiken werden stark kontrastiert durch die offensichtlich großen Unterschiede zwischen *o*-NBA und den beiden nicht-reaktiven Isomeren was die langsameren Prozesse betrifft. Bei *m*- und *p*-NBA wird einige hundert Pikosekunden nach der Anregung eine Spezies mit Absorptionen im Wellenlängenbereich um 400 nm sowie jenseits von 600 nm beobachtet, die innerhalb von etwa 1 ns zerfällt (Abb. 4.21 c-f sowie 4.22 a). Fast identische Signaturen wurden Yip *et al.* bei transienten Absorptionsexperimenten an Nitrobenzol sowie den eng verwandten Molekülen *o*- und *p*-Nitrotoluol gefunden (Abb. 4.22 b) [119]. Diese Absorptionen zeigten Lebensdauern von etwa 700 ps und wurden mit einem  $n\pi^*$  Triplett-Zustand assoziiert. Diese Zuordnung ist später von Takezaki *et al.* in transienten Gitter-Experimenten an denselben Molekülen bestätigt worden [166]. Weiterhin berichtet diese Studie über Lebensdauern von Triplett-Zuständen, die den hier gemessenen Werten sehr ähnlich sind, und Triplett-Quantenausbeuten von ungefähr 0,8. Diesen Ergebnissen entsprechend werden bei *m*- und *p*-NBA die  $\tau_5 \approx 1$  ns Zeitkonstanten sowie die dazu gehörigen spektralen Signaturen einem Triplett-Zustand zugeordnet (Abb. 4.23 b). Die Amplitudenspektren der nächst kürzeren Zeitkonstante  $\tau_3$  zeigen besonders im sichtbaren Bereich des Spektrums eine ungefähre Spiegelsymmetrie zu diesen Triplett-Spektren. Das deutet darauf hin, dass der mit etwa 1 ns zerfallende Triplett-Zustand durch den mit  $\tau_3$  verknüpften Prozess populiert wird. Mit der Information aus den Fluoreszenzexperimenten, dass die angeregten Singulett-Zustände aber schon nach etwa einer Pikosekunde ( $\tau_2$ ) entvölkert sind, scheint es sich bei dem  $\tau_3$ -Prozess um einen Vorgang innerhalb der Triplett-Zustände zu handeln. Eine ähnliche Zeitkonstante von 6 ps beobachteten Takezaki *et al.* in einem weiteren transienten Gitter-Experiment an Nitrobenzol und ordneten sie einer Triplett-internen Konversion zu [167]. Ein solcher Prozess würde mit den hier gemachten Beobachtungen im Einklang stehen und folglich wird bei *m*- und *p*-NBA die Zeitkonstante  $\tau_3$  mit diesem assoziiert (Abb. 4.23 b). In diesem Fall wäre die Ähnlichkeit der  $\tau_4 = 6,6$  ps Zeitkonstante bei *o*-NBA mit der von  $\tau_3$  bei den nicht-reaktiven Isomeren rein zufälliger Natur. In Abbildung 4.23 sind die an den Isomeren von NBA gefundenen Zeitkonstanten und die damit assoziierten Prozesse zusammengefasst.

## 4.5 Zusammenfassung und Ausblick

Dieser Teil der Arbeit befasste sich mit der Photophysik und der Photochemie molekularer Komponenten einer photolabilen Schutzgruppe. Dabei hat sich gezeigt, dass eine Aufklärung der Dynamiken der einzelnen Komponenten zum Verständnis des Gesamtsystems unerlässlich ist. Im Speziellen wurden Xanthon, ein Derivat von Thioxanthon, eine durch Thioxanthon sensibilisierte Schutzgruppe sowie die drei Isomere von Nitrobenzaldehyd untersucht.

Xanthon macht durch eine in Wasser etwa 100 mal stärkere Fluoreszenz als in Ethanol auf sich aufmerksam. Die Untersuchungen zeigen, dass Xanthon in beiden

Lösungsmitteln nach Anregung zwar ultraschnell ( $\approx 1$  ps) in einen Triplett-Zustand übergeht, dieser aber immer noch mit dem strahlenden Singulett-Zustand im Gleichgewicht steht. Ein filigranes Wechselspiel zwischen Lösungsmittel und angeregtem Molekül beeinflusst die relative Lage der an diesem Gleichgewicht beteiligten Zustände und damit die Fluoreszenzeigenschaften. Durch eine Temperatur-aktivierte interne Konversion zwischen Triplett-Zuständen wird dieses Gleichgewicht schließlich „abgeschaltet“. Das entwickelte Modell lässt sich ohne Umwege auf Thioxanthon allein, sowie Thioxanthon eingebaut in eine photolabile Schutzgruppe übertragen. Dort ist dieses Modell von besonderer Bedeutung, da es bisherige mechanistische Verständnis die Verbindungen erweitert, in dem bisher die Koexistenz von Emission, Triplett-Energietransfer und Abspaltungseffizienz der Schutzgruppe nicht verstanden waren.

Die ultraschnellen Absorptions- und Emissionsexperimente an Nitrobenzaldehyd werfen neues Licht auf eines der klassischen Moleküle der Photochemie. Bisherige Untersuchungen zeigten, dass das photoreaktive Isomer *o*-NBA auf seinem Weg zu *o*-Nitrosobenzoesäure innerhalb von 400 fs ein erstes Intermediat – ein Keten – bildet. Die Experimente am Kerr-Schalter konnten die Entstehung dieses Ketens mit dem Zerfall eines angeregten Singulett-Zustandes assoziieren. Zudem wird davor ein nur etwa 50 fs dauernder Prozess beobachtet, der mit einem erheblichen Verlust an Oszillatorstärke einhergeht. Durch *ab initio* Rechnungen unterstützt, wird dieser Prozess mit einer der Reaktion vorausgehenden  $^1\pi\pi^* \rightarrow ^1n\pi^*$  internen Konversion assoziiert. Überraschenderweise zeigen die beiden nicht-photoreaktiven Isomere *m*- und *p*-NBA einen fast identischen biexponentiellen Zerfall der Emission. Die transiente Absorption zeigt jedoch, dass deren weiteres Schicksal nach Verlassen des Singulett-Zustandes im Übergang zu einem Triplett-Zustand liegt. Dieser ist im Vergleich zu den üblicherweise bei aromatischen Molekülen beobachteten Lebensdauern von Triplett-Zuständen extrem kurzlebig  $\approx 1$  ns.

# Abbildungsverzeichnis

1.1	Schema zu Photochemie und Fluoreszenz . . . . .	2
1.2	Schemata zum optischen Tor und transients Absorption . . . . .	3
1.3	Strukturen des untersuchten Fulgimids . . . . .	5
1.4	Die Photochemie aromatischer Nitroverbindungen gestern und heute .	6
2.1	Spektrale Empfindlichkeit sowie spektrale Korrekturen am Kerr-Schalter	13
2.2	Spektrale Korrekturen der Emissionsdaten am Fluoreszenzspektrometer	15
2.3	Schema zum Zeit-korrelierten Einzelphotonenzählen . . . . .	18
2.4	Prinzip des Kerr-Schalters . . . . .	21
2.5	Aufbau des Kerr-Experimentes . . . . .	22
2.6	Transmissionsspektren von Polarisatoren und Bandpassfiltern . . . . .	24
2.7	Apparatefunktion des Kerr-Schalters im sichtbaren und UV-Bereich .	26
2.8	Modifizierter Autokorrelator zur Bestimmung von Impulsdauern im UV-Bereich . . . . .	27
2.9	Modell transients Populationen und Spektren . . . . .	34
3.1	Schematische Darstellung des Woodward-Hoffmann-Formalismus . . . .	40
3.2	Reaktionspfade der photochemischen HT/CHD Reaktionen . . . . .	43
3.3	Schemata zum Landau-Zener-Übergang und zum konischen Schnitt .	45
3.4	Chemische Strukturen der Fulgensäure und ihrer Derivate. . . . .	47
3.5	Strukturen der Photoisomere des untersuchten <i>N</i> -Methylindolylfulgimids	48
3.6	Absorptions- und Fluoreszenzspektren der Fulgimid-Isomere . . . . .	51
3.7	Transiente Fluoreszenz des E-Isomers . . . . .	53
3.8	Transiente Absorption des E-Isomers . . . . .	55
3.9	Transiente Fluoreszenz des C-Isomers . . . . .	57
3.10	Transiente Fluoreszenz des C-Isomers – Wellenpakete . . . . .	59
3.11	Transiente Absorption des C-Isomers . . . . .	62
3.12	Reaktionsmodelle zum Fulgimid . . . . .	64
4.1	Selektives Schützen einer OH-Funktion . . . . .	68
4.2	Abspaltung einer NVOC-geschützten Aminosäure . . . . .	70
4.3	Reaktion der NPPOC-Schutzgruppe . . . . .	71
4.4	Intersystem Crossing und El-Sayed Regeln . . . . .	73
4.5	Triplet-Triplett-Energietransfer . . . . .	74
4.6	Bisheriges Modell der Prozesse von angeregtem Xanthon . . . . .	79
4.7	Reaktionsschema von <i>o</i> -NBA . . . . .	81
4.8	Absorptions- und Fluoreszenzspektren von Xanthon . . . . .	83

---

4.9	Transiente Absorption von Xanthon und Xanthonpeptid . . . . .	85
4.10	Temperatur- und zeitabhängige Fluoreszenz von Xanthon . . . . .	87
4.11	Modell der Dynamik von Xanthon mit verzögerter Fluoreszenz . . . . .	88
4.12	Zur internen Konversion in Xanthon . . . . .	89
4.13	Zur Marcus-Theorie . . . . .	94
4.14	Zur Marcus-Theorie an Xanthon . . . . .	95
4.15	Strukturen von Ethylthioxanthon und der Schutzgruppe T7S2OH . . . . .	97
4.16	Transiente Absorption der Schutzgruppe T7S2OH und Vergleichssubstanzen . . . . .	98
4.17	Schema zur Dynamik der Thioxanthon-sensibilisierten Schutzgruppen . . . . .	101
4.18	Absorptions- und Emissionsspektren von <i>o</i> -NBA . . . . .	102
4.19	Transiente Fluoreszenz von <i>o</i> -NBA . . . . .	104
4.20	Transiente Fluoreszenz von <i>o</i> -, <i>m</i> - und <i>p</i> -NBA . . . . .	105
4.21	Transiente Absorption von <i>o</i> -, <i>m</i> - und <i>p</i> -NBA . . . . .	107
4.22	Keten- bzw. Triplett-Absorptionen von <i>o</i> -, <i>m</i> - und <i>p</i> -NBA . . . . .	111
4.23	Schemata der Prozesse nach Anregung von <i>o</i> -, <i>m</i> - und <i>p</i> -NBA . . . . .	112
4.24	Aufbau zur Justage des Kerr-Aufbaus bei UV-Anregung . . . . .	131
4.25	Absorptions- und Fluoreszenzspektren von DMPNA . . . . .	132
4.26	Transiente Fluoreszenz von DMPNA . . . . .	134
4.27	Transiente Fluoreszenz von <i>m</i> - und <i>p</i> -NBA . . . . .	135

# Literaturverzeichnis

- [1] K. A. Connors. *Chemical Kinetics*. VCH Publishers, New York, 1990. 1
- [2] P. W. Atkins and J. de Paula. *Physikalische Chemie*. Wiley VCH, Weinheim, 2006. 1
- [3] R. Brückner. *Reaktionsmechanismen*. Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, Berlin, 2003. 1
- [4] M. Eigen. Die „unmeßbar“ schnellen Reaktionen (Nobel-Vortrag). *Angew. Chem.*, 80(21):892–906, 1968. 1
- [5] R. G. W. Norrish and G. Porter. Chemical reactions produced by very high light intensities. *Nature*, 164(4172):658–658, 1949. 1
- [6] G. Porter. Flash photolysis and some of its applications. *Science*, 160(3834):1299–1307, 1968. 1
- [7] J. Herrmann and B. Wilhelmi. *Laser für ultrakurze Lichtimpulse. Grundlagen und Anwendungen*. Wiley VCH, Berlin, Weinheim, New York, 1995. 1
- [8] C. Rullière. *Femtosecond Laser Pulses*. Springer Science+Business Media, New York, 2005. 1, 3
- [9] W. Demtröder. *Laserspektroskopie*. Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 2000. 1, 3
- [10] A. H. Zewail. Femtochemistry: Atomic-Scale Dynamics of the Chemical bond using ultrafast lasers - (Nobel lecture). *Angew. Chem.-Int. Edit.*, 39(15):2587–2631, 2000. 2, 3, 30, 58
- [11] N. J. Turro. *Modern Molecular Photochemistry*. University Science Books, Sausalito, California, 1991. 2, 43, 72, 74, 78, 88, 91
- [12] R. Hoffmann. Pulse, Pump & Probe. *Am. Sci.*, 87(4):308–311, 1999. 3
- [13] M. A. Duguay. The ultrafast optical Kerr shutter. *Prog. Opt.*, 14:161–193, 1976. 3, 21, 23
- [14] S. Kinoshita, H. Ozawa, Y. Kanematsu, I. Tanaka, N. Sugimoto, and S. Fujiwara. Efficient Optical Kerr Shutter for Femtosecond Time-resolved Luminescence Spectroscopy. *Rev. Sci. Instrum.*, 71:3317–3322, 2000. 3

- [15] Y. Kanematsu, H. Ozawa, I. Tanaka, and S. Kinoshita. Femtosecond optical Kerr-gate measurement of fluorescence spectra of dye solutions. *J. Lumin.*, 87-9:917–919, 2000. 3
- [16] J. Takeda, K. Nakajima, S. Kurita, S. Tomimoto, S. Saito, and T. Suemoto. Time-resolved Luminescence Spectroscopy by the Optical Kerr-Gate Method Applicable to Ultrafast Relaxation Processes. *Phys. Rev. B*, 62:10083–10087, 2000. 3, 21
- [17] B. Schmidt, S. Laimgruber, W. Zinth, and P. Gilch. A broadband Kerr shutter for femtosecond fluorescence spectroscopy. *Appl. Phys. B*, 76:809–814, 2003. 3, 12, 21, 28, 30
- [18] H. Stobbe. Die farbigen Anhydride der Butadien-beta,gamma-dicarbonsäuren; ihr Verhalten gegen Licht und Wärme. (II Abhandlung über Butadienverbindungen). *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 37:2236–2240, 1904. 4, 47
- [19] H. Stobbe. Die Farben der Fulgensäuren und Fulgide. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 38:3673–3682, 1905. 4, 47
- [20] S. E. Braslavsky. Glossary of terms used in Photochemistry 3(rd) Edition (IUPAC Recommendations 2006). *Pure Appl. Chem.*, 79(3):293–465, 2007. 4, 47
- [21] Y. Yokoyama. Fulgides for memories and switches. *Chem. Rev.*, 100(5):1717–1739, 2000. 4, 47, 50
- [22] Y. C. Liang, A. S. Dvornikov, and P. M. Rentzepis. Nonvolatile read-out molecular memory. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, 100:8109–8112, 2003. 4, 49, 50, 66
- [23] F. M. Raymo and M. Tomasulo. Optical processing with photochromic switches. *Chem.-Eur. J.*, 12(12):3186–3193, 2006. 4, 50
- [24] R. B. Woodward and R. Hoffmann. The conservation of orbital symmetry. *Angew. Chem.-Int. Edit.*, 8:781–853, 1969. 4, 37, 38, 39, 42
- [25] M. Klessinger and J. Michl. *Excited states and photochemistry of organic molecules*. VCH Publishers, Basel, Cambridge, New York, Weinheim, 1995. 4, 45, 46, 58, 64, 72, 74, 76, 91, 94
- [26] G. Ciamician and P. Silber. Chemische Lichtwirkungen. *Chem. Ber.*, 35:2040–2046, 1901. 5, 82
- [27] H. D. Roth. Twentieth century developments in photochemistry. Brief historical sketches. *Pure Appl. Chem.*, 73:395–403, 2001. 5

- [28] G. Ciamician. The photochemistry of the future. *Science*, 36:385–394, 1912. 5
- [29] R. J. Lipshutz, S. P. A. Fodor, T. R. Gingeras, and D. J. Lockhart. High density synthetic oligonucleotide arrays. *Nature Genet.*, 21:20–24, 1999. 6, 68, 69
- [30] M. C. Pirrung. How to make a DNA chip. *Angew. Chem.-Int. Edit.*, 41(8):1277–1289, 2002. 6, 68, 69
- [31] A. P. Pelliccioli and J. Wirz. Photoremovable protecting groups: reaction mechanisms and applications. *Photochem. Photobiol. Sci.*, 1(7):441–458, 2002. 6, 69, 70, 77, 80
- [32] G. Mayer and A. Heckel. Biologically active molecules with a "light switch". *Angew. Chem.-Int. Edit.*, 45(30):4900–4921, 2006. 6, 69, 77
- [33] G. C. R. Ellis-Davies. Caged compounds: photorelease technology for control of cellular chemistry and physiology. *Nat. Methods*, 4(8):619–628, 2007. 6, 69, 77
- [34] N. D. Heindel and M. A. Pfau. A profitable partnership - Giacomo Ciamician and Paul Silber. *J. Chem. Educ.*, 42(7):383–385, 1965. 6
- [35] 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. 6, 70, 80, 100
- [36] 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. 6, 35, 97, 100
- [37] H. G. Franck and J. W. Stadelhofer. *Industrial Aromatic Chemistry: Raw Materials - Processes - Products*. Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1988. 7
- [38] J. Falbe and M. Regitz. *Römpp Chemie Lexikon*. Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1995. 12
- [39] J. R. Lakowicz. *Principles of Fluorescence Spectroscopy, 3rd Ed.* Springer Science+Business Media, New York, 2006. 12, 14, 16, 17, 18, 19
- [40] I. B. Berlman. *Handbook of Fluorescence Spectra of Aromatic Molecules, Second Edition*. Academic Press, New York, London, 1971. 15
- [41] H. Lami, G. Pfeffer, and G. Laustriat. Rendements quantiques de fluorescence et durees de vie radiative de quelques solutes utilises dans les scintillateurs liquides. *J. Phys-Paris.*, 27:398–404, 1966. 16

- [42] P. R. Callis. Electronic states and luminescence of nucleic-acid systems. *Ann. Rev. Phys. Chem.*, 34:329–357, 1983. 16, 101
- [43] D. Onidas, D. Markovitsi, S. Marguet, A. Sharonov, and T. Gustavsson. Fluorescence properties of DNA nucleosides and nucleotides: A refined steady-state and femtosecond investigation. *J. Phys. Chem. B*, 106(43):11367–11374, 2002. 16, 101, 102
- [44] D. Phillips D. V. O'Connor. *Time correlated single photon counting*. Academic Press, New York, London, 1984. 17
- [45] M. Wahl and R. Erdmann. Time-correlated single photon counting in fluorescence lifetime analysis. *Photonik*, 1-2:1–8, 2000. 18
- [46] D. Block, J. Shah, and A. C. Gossard. Femtosecond Luminescence Measurements in GaAs. *Solid State Commun.*, 59:527–531, 1986. 19
- [47] R. Schanz, S. A. Kovalenko, V. Kharlanov, and N. P. Ernsting. Broad-band fluorescence up-conversion for femtosecond spectroscopy. *Appl. Phys. Lett.*, 79:566–568, 2001. 19
- [48] *Bergmann Schaefer - Lehrbuch für Experimentalphysik, Optik*. H. Niedrig, Walter de Gruyter, Berlin, New York, 1993. 20, 30
- [49] B. Schmidt. *Femtosekunden-Fluoreszenzspektroskopie photoisomerisierender Moleküle*. Dissertation, Ludwig-Maximilians-Universität München, 2004. 21, 30
- [50] T. Wilhelm, J. Piel, and E. Riedle. Sub-20-fs pulses tunable across the visible from a blue-pumped single-pass noncollinear parametric converter. *Opt. Lett.*, 22(19):1494–1496, 1997. 23, 29
- [51] 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. Sci. Instrum.*, 74:4958–4960, 2003. 23
- [52] S. Laimgruber, H. Schachenmayr, B. Schmidt, W. Zinth, and P. Gilch. A femtosecond stimulated raman spectrograph for the near ultraviolet. *Appl. Phys. B*, 85:557–564, 2006. 23, 27, 28
- [53] R. A. Kaindl, M. Wurm, K. Reimann, P. Hamm, A. M. Weiner, and M. Woerner. Generation, shaping, and characterization of intense femtosecond pulses tunable from 3 to 20  $\mu\text{m}$ . *J. Opt. Soc. Am. B*, 17:2086–2090, 2000. 23
- [54] P. Hamm, R. A. Kaindl, and J. Stenger. Noise suppression in femtosecond mid-infrared light sources. *Opt. Lett.*, 25:1798–1800, 2000. 23

- 
- [55] A. Reuther, A. Laubereau, and D. N. Nikogosyan. A simple method for the in situ analysis of femtosecond UV pulses in the pump-probe spectroscopy of solutions. *Opt. Commun.*, 141:180–184, 1997. 26
- [56] A. Dragonmir, J. G. McInerney, and D. N. Nikogosyan. Femtosecond measurements of two-photon absorption coefficients at  $\lambda=264$  nm in glasses, crystals, and liquids. *Appl. Optics*, 41(21):4365–4376, 2002. 27
- [57] S. Laimgruber. *Femtosekunden Stimulierte Raman-Spektroskopie zur Photochemie von o-Nitrobenzaldehyd*. Dissertation, Ludwig-Maximilians-Universität München, 2006. 27
- [58] E. Baigar, M. Braun, A. Peine, V. Konjaev, and W. Zinth. Convenient tunability of sub-10 fs-pulses in the visible range. In R. D. Miller, M. M. Murnane, N. F. Scherer, and A. M. Weiner, editors, *Ultrafast Phenomena XIII*, pages 152–154. Springer-Verlag Berlin, 2002. 29
- [59] E. Riedle, M. Beutler, J. Piel, S. Schenkl, S. Spörlein, and W. Zinth. Generation of 10 to 50 fs pulses tunable through all of the visible and the NIR. *Appl. Phys. B*, 71:457–465, 2000. 29
- [60] T. Cordes, D. Weinrich, S. Kempa, K. Riesselmann, S. Herre, C. Hoppmann, K. Rück-Braun, and W. Zinth. Hemithioindigo-based photoswitches as ultrafast light trigger in chromopeptides. *Chem. Phys. Lett.*, 428(1-3):167–173, 2006. 29
- [61] D. R. Lide and H. P. R. Frederikse. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 76<sup>th</sup> edition. CRC Press, Boca Raton, New York, London, Tokyo, 1996. 30
- [62] A. Samoc. Dispersion of refractive properties of solvents: Chloroform, toluene, benzene, and carbon disulfide in ultraviolet, visible, and near-infrared. *J. Appl. Phys.*, 94(9):6167–6174, 2003. 30
- [63] I. Z. Kozma, P. Krok, and E. Riedle. Direct measurement of the group-velocity mismatch and derivation of the refractive-index dispersion for a variety of solvents in the ultraviolet. *J. Opt. Soc. Am. B*, 22(7):1479–1485, 2005. 30
- [64] B. M. Garraway and K. A. Suominen. Wave-packet dynamics - new physics and chemistry in femto-time. *Rep. Prog. Phys.*, 58(4):365–419, 1995. 30, 58
- [65] T. Elsässer and W. Kaiser. Vibrational and vibronic relaxation of large polyatomic-molecules in liquids. *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 42:83–107, 1991. 30
- [66] 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. 30

- [67] M. L. Horng, J. A. Gardecki, A. Papazyan, and M. Maroncelli. Subpicosecond Measurements of Polar Solvation Dynamics: Coumarin 153 Revisited. *J. Phys. Chem.*, 99:17311–17337, 1995. 30, 92, 100
- [68] M. Glasbeek and H. Zhang. Femtosecond studies of solvation and intramolecular configurational dynamics of fluorophores in liquid solution. *Chem. Rev.*, 104:1929–1954, 2004. 30
- [69] H. G. Zachmann. *Mathematik für Chemiker*. VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, 1990. 31, 32
- [70] M. N. Berberan-Santos and J. M. G. Martinho. The integration of kinetic rate-equations by matrix-methods. *J. Chem. Educ.*, 67(5):375–379, 1990. 31
- [71] T. Cordes, B. Heinz, N. Regner, C. Hoppmann, T. E. Schrader, W. Summerer, K. Rück-Braun, and W. Zinth. Photochemical Z -> E isomerization of a hemithioindigo/hemistilbene omega-amino acid. *ChemPhysChem*, 8(11):1713–1721, 2007. 33
- [72] S. Dietrich. *Synthese und photochrome Eigenschaften funktionalisierter Indolylfulgimide*. Dissertation, Technische Universität Berlin, 2006. 34
- [73] F. Krieger, B. Fierz, O. Bieri, M. Drewello, and T. Kiefhaber. Dynamics of unfolded polypeptide chains as model for the earliest steps in protein folding. *J. Mol. Biol.*, 332:265–274, 2003. 35, 89, 100
- [74] M. J. S. Dewar. Aromaticity and pericyclic reactions. *Angew. Chem.-Int. Edit.*, 10(11):761–776, 1971. 37, 38
- [75] K. Fukui. The role of frontier orbitals in chemical-reactions (nobel lecture). *Angew. Chem.-Int. Edit.*, 21(11):801–809, 1982. 38
- [76] Y. Yamada, W. Miljkovic, P. Wehrli, B. Golding, P. Loliger, R. Keese, K. Müller, and W. Eschenmoser. A new type of corrin synthesis. *Angew. Chem.-Int. Edit.*, 8:343–348, 1969. 38, 39
- [77] A. Eschenmoser and C. E. Wintner. Natural Product Synthesis and Vitamin B12. *Science*, 196(4297):1410–1426, 1977. 39
- [78] H. Haken and H. C. Wolf. *Molekülphysik und Quantenchemie*. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 2006. 41
- [79] J. Reinhold. *Quantentheorie der Moleküle*. Teubner Studienbücher: Chemie, Stuttgart, 1994. 41
- [80] W. Th. A. M. van der Lugt and W. Oosterhoff. Symmetry Control and Photoinduced Reactions. *J. Am. Chem. Soc.*, 91(22):6042–6049, 1969. 43

- [81] F. Bernardi, M. Olivucci, and M. A. Robb. Potential Energy Surface Crossings in Organic Photochemistry. *Chem. Soc. Rev.*, 25(5):321–328, 1996. 43, 45, 46, 64
- [82] W. Fuss, W. E. Schmid, and S. A. Trushin. Time-resolved dissociative intense-laser field ionization for probing dynamics: Femtosecond photochemical ring opening of 1,3-cyclohexadiene. *J. Chem. Phys.*, 112:8347–8362, 2000. 45, 46, 66
- [83] W. Domcke, D. R. Yarkony, and H. Köppel. *Conical Intersections: Electronic Structure, Dynamics and Spectroscopy (Advanced Series in Physical Chemistry) –Vol. 15*. World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., Singapore, 2004. 45, 46
- [84] F. Bernardi, S. De, M. Olivucci, and M. A. Robb. Mechanism of Ground-State-Forbidden Photochemical Pericyclic Reactions - Evidence for Real Conical Intersections. *J. Am. Chem. Soc.*, 112(5):1737–1744, 1990. 46
- [85] P. Celani, S. Ottani, M. Olivucci, F. Bernardi, and M. A. Robb. What Happens during the Picosecond Lifetime of  $2A_1$  Cyclohexa-1,3-diene - a CAS-SCF Study of the Cyclohexadiene Hexatriene Photochemical Interconversion. *J. Am. Chem. Soc.*, 116(22):10141–10151, 1994. 46, 60, 65
- [86] S. H. Pullen, N. A. Anderson, L. A. Walker, and R. J. Sension. The ultrafast photochemical ring-opening reaction of 1,3-cyclohexadiene in cyclohexane. *J. Chem. Phys.*, 108:556–563, 1998. 46
- [87] N. Kuthirummal, F. M. Rudakov, C. L. Evans, and P. M. Weber. Spectroscopy and femtosecond dynamics of the ring opening reaction of 1,3-cyclohexadiene. *J. Chem. Phys.*, 125(13):133307–1–133307–8, 2006. 46, 66
- [88] N. A. Anderson, C. G. Durfee, M. M. Murnane, H. C. Kapteyn, and R. J. Sension. The internal conversions of trans- and cis-1,3,5-hexatriene in cyclohexane solution studied with sub-50 fs UV pulses. *Chem. Phys. Lett.*, 323:365–371, 2000. 46, 66
- [89] S. T. Repinec, R. J. Sension, A. Z. Szarka, and R. M. Hochstrasser. Femtosecond laser studies of the cis-stilbene photoisomerization reactions - the cis-stilbene to dihydrophenanthrene reaction. *J. Phys. Chem.*, 95(25):10380–10385, 1991. 46
- [90] W. Fuss, W. E. Schmid, S. A. Trushin, P. S. Billone, and W. J. Leigh. Forward and backward pericyclic photochemical reactions have intermediates in common, yet cyclobutenes break the rules. *ChemPhysChem*, 8(4):592–598, 2007. 46

- [91] F. O. Koller, W. J. Schreier, T. E. Schrader, A. Sieg, S. Malkmus, C. Schulz, S. Dietrich, K. Rück-Braun, W. Zinth, and M. Braun. Ultrafast structural dynamics of photochromic indolylfulgimides studied by vibrational spectroscopy and DFT calculations. *J. Phys. Chem. A*, 110:12769–12776, 2006. 48, 49, 54, 61
- [92] M. Handschuh, M. Seibold, H. Port, and H. C. Wolf. Dynamics of the cyclization reaction in photochromic furyl fulgides. *J. Phys. Chem. A*, 101:502–506, 1997. 48, 66
- [93] S. Malkmus. *Die photochrome Ringöffnungsreaktion der Indolylfulgide*. Dissertation, LMU München, 2007. 49, 50
- [94] H. Port, P. Gartner, M. Hennrich, I. Ramsteiner, and T. Schock. Ultrafast photochromic reactions of fulgide photoswitches. *Mol. Cryst. Liquid Cryst.*, 430:15–21, 2005. 49
- [95] S. Malkmus, F. O. Koller, B. Heinz, W. J. Schreier, T. E. Schrader, W. Zinth, C. Schulz, S. Dietrich, K. Rück-Braun, and M. Braun. Ultrafast ring opening reaction of a photochromic indolyl-fulgimide. *Chem. Phys. Lett.*, 417:266–271, 2006. 49, 61
- [96] M. A. Wolak, C. J. Thomas, N. B. Gillespie, R. R. Birge, and W. J. Lees. Tuning the optical properties of fluorinated indolylfulgimides. *J. Org. Chem.*, 68:319–326, 2003. 49, 50
- [97] A. S. Dvornikov, Y. Liang, C. S. Cruse, and P. M. Rentzepis. Spectroscopy and kinetics of a molecular memory with nondestructive readout for use in 2D and 3D storage systems. *J. Phys. Chem. B*, 108(25):8652–8658, 2004. 50
- [98] B. Schrader and W. Meier. *Raman/IR Atlas of Organic Compounds*. Verlag Chemie, Weinheim, 1975. 52
- [99] B. Heinz, S. Malkmus, S. Laimgruber, S. Dietrich, C. Schulz, K. Rück-Braun, M. Braun, W. Zinth, and P. Gilch. Comparing a photoinduced pericyclic ring opening and closure: Differences in the excited state pathways. *J. Am. Chem. Soc.*, 129(27):8577–8584, 2007. 53, 55, 57, 62
- [100] J. B. Birks. *Photophysics of Aromatic Molecules*. Wiley-Interscience, London, New York, Sydney, Toronto, 1970. 54, 58, 102, 132
- [101] 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. 54, 110, 112, 133

- 
- [102] 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. 54
- [103] A. Mokhtari, A. Chebira, and J. Chesnoy. Subpicosecond Fluorescence Dynamics of Dye Molecules. *J. Opt. Soc. Am. B*, 7:1551–1557, 1990. 58
- [104] R. J. Stanley and S. G. Boxer. Oscillations in the spontaneous fluorescence from photosynthetic reaction centers. *J. Phys. Chem.*, 99:859–863, 1995. 58, 60
- [105] S. E. Bradforth, R. Jinenez, F. Vanmourik, R. van Grondelle, and G. R. Fleming. Excitation transfer in the core light-harvesting complex (LH-1) of rhodobacter-sphaeroides - an ultrafast fluorescence depolarization and annihilation study. *J. Phys. Chem.*, 99(43):16179–16191, 1995. 58, 60
- [106] I. V. Rubtsov and K. Yoshihara. Vibrational Motion of Electron Donor-Acceptor Complexes Time-Resolved by Femtosecond Fluorescence Spectroscopy. *J. Chin. Chem. Soc.*, 47(4A):673–677, 2000. 58, 60, 63
- [107] S. A. Kovalenko, R. Schanz, V. M. Farztdinov, H. Hennig, and N. P. Ernsting. Femtosecond Relaxation of Photoexcited Para-Nitroaniline: Solvation, Charge Transfer, Internal Conversion and Cooling. *Chem. Phys. Lett.*, 323:312–322, 2000. 63, 110
- [108] B. Schmidt, C. Sobotta, S. Malkmus, S. Laimgruber, M. Braun, W. Zinth, and P. Gilch. Femtosecond fluorescence and absorption dynamics of an azobenzene with a strong push-pull substitution. *J. Phys. Chem. A*, 108:4399–4404, 2004. 63
- [109] A. Hofmann and R. de Vivie-Riedle. Quantum dynamics of photoexcited cyclohexadiene introducing reactive coordinates. *J. Chem. Phys.*, 112:5054–5059, 2000. 65, 66
- [110] D. Geppert, L. Seyfarth, and R. de Vivie-Riedle. Laser control schemes for molecular switches. *Appl. Phys. B*, 79:987–992, 2004. 65, 66
- [111] D. Geppert. *Molekulare Schalter mit Cyclohexadien als photoaktivem Zentrum: Struktur, Dynamik und Kontrolle*. Dissertation, LMU München, 2006. 65, 66
- [112] J. Voll, T. Kerscher, D. Geppert, and R. de Vivie-Riedle. Influence of static and dynamical structural changes on ultrafast processes mediated by conical intersections. *J. Photochem. Photobiol. A-Chem.*, 190(2-3):352–358, 2007. 65, 66
- [113] T. W. Greene and P. G. M. Wuts. *Greene's protective groups in organic synthesis*. John Wiley & Sons, New Jersey, 2007. 67

- [114] A. Robertson and R. Robinson. Experiments on the synthesis of anthocyanins. Part V. A synthesis of 3-beta-glucosidylpelargonidin chloride, which is believed to be identical with callistephin chloride. *J. Chem. Soc.*, 1460–1472, 1928. 67
- [115] C. G. Bochet. Photolabile protecting groups and linkers. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, (2):125–142, 2002. 70, 80
- [116] W. Patchornik, B. Amit, and R. B. Woodward. Photosensitive protecting groups. *J. Am. Chem. Soc.*, 92(21):6333–6335, 1970. 70
- [117] A. Hasan, K. P. Stengele, H. Giegrich, P. Cornwell, K. R. Isham, R. A. Sachleben, W. Pfeleiderer, and R. S. Foote. Photolabile protecting groups for nucleosides: Synthesis and photodeprotection rates. *Tetrahedron*, 53(12):4247–4264, 1997. 70
- [118] S. Buhler, I. Lagoja, H. Giegrich, K. P. Stengele, and W. Pfeleiderer. New types of very efficient photolabile protecting groups based upon the [2-(2-nitrophenyl)propoxy]carbonyl (NPPOC) moiety. *Helv. Chim. Acta*, 87(3):620–659, 2004. 70
- [119] 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. 72, 81, 82, 111, 113
- [120] 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. 72
- [121] R. Morales-Cueto, M. Esquivelzeta-Rabell, J. Saucedo-Zugazagoitia, and J. Peon. Singlet excited-state dynamics of nitropolycyclic aromatic hydrocarbons: Direct measurements by femtosecond fluorescence up-conversion. *J. Phys. Chem. A*, 111(4):552–557, 2007. 72, 80, 109, 110
- [122] M. Bixon and J. Jortner. Intramolecular radiationless transitions. *J. Chem. Phys.*, 48(2):715–726, 1968. 72
- [123] R. Englman and J. Jortner. Energy gap law for radiationless transitions in large molecules. *Mol. Phys.*, 18(2):145–164, 1970. 73
- [124] M. A. El-Sayed. Spin-orbit coupling and the radiationless processes in nitrogen heterocyclics. *J. Chem. Phys.*, 38:2834–2838, 1963. 73
- [125] M. Kasha. From Jablonski to femtoseconds. Evolution of molecular photophysics. *Acta Phys. Pol. A*, 95(1):15–36, 1999. 74
- [126] J. Engels and E. J. Schlaeger. Synthesis, structure, and reactivity of adenosine cyclic 3',5'-phosphate benzyl triesters. *J. Med. Chem.*, 20(7):907–911, 1977. 77

- [127] H. Ando, T. Furuta, R. Y. Tsien, and H. Okamoto. Photo-mediated gene activation using caged RNA/DNA in zebrafish embryos. *Nature Genet.*, 28(4):317–325, 2001. 77
- [128] H. J. Pownall and J. R. Huber. Absorption and Emission Spectra of Aromatic Ketones and Their Medium Dependence. Excited States of Xanthone. *J. Am. Chem. Soc.*, 93:6249–6436, 1971. 78, 79, 83, 91, 93, 95
- [129] A. Chakrabarti and N. Hirota. Optically detected magnetic-resonance and spectroscopic studies of lowest excited triplet-states of xanthone and related molecules in crystalline systems. *J. Phys. Chem.*, 80(27):2966 – 2973, 1976. 78, 79, 92
- [130] D. E. Damschen, C. D. Merritt, D. L. Perry, G. W. Scott, and L. D. Talley. Intersystem Crossing Kinetics of Aromatic Ketones in the Condensed Phase. *J. Phys. Chem.*, 82:2268–2272, 1978. 78, 79
- [131] B. I. Greene, R. M. Hochstrasser, and R. B. Weisman. Picosecond transient spectroscopy of molecules in solution. *J. Chem. Phys.*, 70:1247–1259, 1979. 78, 79
- [132] R. E. Connors and W. R. Christian. Origin of the Unusual Triplet-State Properties of Xanthone. *J. Phys. Chem.*, 86:1524–1528, 1982. 78, 79, 93
- [133] R. E. Connors, R. J. Sweeney, and F. Cerio. Polarized absorption and phosphorescence spectra of xanthone in stretched polyethylene films. *J. Phys. Chem.*, 91:819–822, 1987. 78, 79
- [134] J. J. Cavaleri, K. Prater, and R. M. Bowman. An investigation of the solvent dependence on the ultrafast intersystem crossing kinetics of xanthone. *Chem. Phys. Lett.*, 259:495–502, 1996. 78, 79, 84, 91
- [135] H. Satzger, B. Schmidt, C. Root, W. Zinth, B. Fierz, F. Krieger, T. Kiefhaber, and P. Gilch. Ultrafast quenching of the xanthone triplet by energy transfer: New insight into the intersystem crossing kinetics. *J. Phys. Chem. A*, 108(46):10072–10079, 2004. 78, 79, 83, 84, 85, 86, 90, 93, 96, 97, 99, 100
- [136] H. Murai, M. Minami, and Y. J. Ihaya. Time-resolved electron-spin-resonance detection of the phosphorescent states of xanthone in glassy matrices at 77-K. *J. Phys. Chem.*, 92(8):2120–2124, 1988. 78, 91, 92, 93
- [137] O. Bieri, J. Wirz, B. Hellrung, M. Schutkowski, M. Drewello, and T. Kiefhaber. The speed limit for protein folding measured by triplet-triplet energy transfer. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, 96:9597–9601, 1999. 78, 79

- [138] B. Fierz, H. Satzger, C. Root, P. Gilch, W. Zinth, and T. Kiefhaber. Loop formation in unfolded polypeptide chains on the picoseconds to microseconds time scale. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, 104(7):2163–2168, 2007. 78, 79
- [139] C. Ley, F. Morlet-Savary, P. Jacques, and J. P. Fouassier. Solvent dependence of the intersystem crossing kinetics of thioxanthone. *Chem. Phys.*, 255(2-3):335–346, 2000. 79, 91, 96, 97
- [140] T. Lai and E. C. Lim. Time-resolved fluorescence-spectra and energy-resolved decays of vibronically coupled electronic states - effects of solvent relaxation on the excited-state dynamics of thioxanthone. *Chem. Phys. Lett.*, 84(2):303–307, 1981. 79, 97
- [141] M. V. George and J. C. Scaiano. Photochemistry of *o*-nitrobenzaldehyde and related studies. *J. Phys. Chem.*, 84:492–496, 1980. 80, 81, 106
- [142] P. De Mayo and S. T. Reid. Photochemical rearrangements and related transformations. *Quarterly Rev.*, 15(4):393–417, 1961. 80
- [143] R. W. Yip and D. K. Sharma. The reactive state in the photo-rearrangement of ortho-nitrobenzaldehyde. *Res. Chem. Intermed.*, 11:109–116, 1989. 81, 106
- [144] 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. 81, 106, 111
- [145] 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(48):7901–7904, 2005. 82, 101, 106, 111, 112
- [146] E. Bamberger and F. Elger. Photochemistry of nitrified benzaldehydes. ii. *Justus Liebigs Annalen Der Chemie*, 475:288–308, 1929. 82
- [147] G. G. Wubbels, T. F. Kalthorn, D. E. Johnson, and D. Campbell. Mechanism of the water-catalyzed photo-isomerization of para-nitrobenzaldehyde. *J. Org. Chem.*, 47(24):4664–4670, 1982. 82
- [148] S. J. Strickler and R. A. Berg. Relationship between Absorption Intensity and Fluorescence Lifetime of Molecules. *J. Chem. Phys.*, 37:814–822, 1962. 84
- [149] B. Heinz, B. Schmidt, C. Root, H. Satzger, F. Milota, B. Fierz, T. Kiefhaber, W. Zinth, and P. Gilch. On the unusual fluorescence properties of xanthone in water. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 8(29):3432–3439, 2006. 84, 85, 87

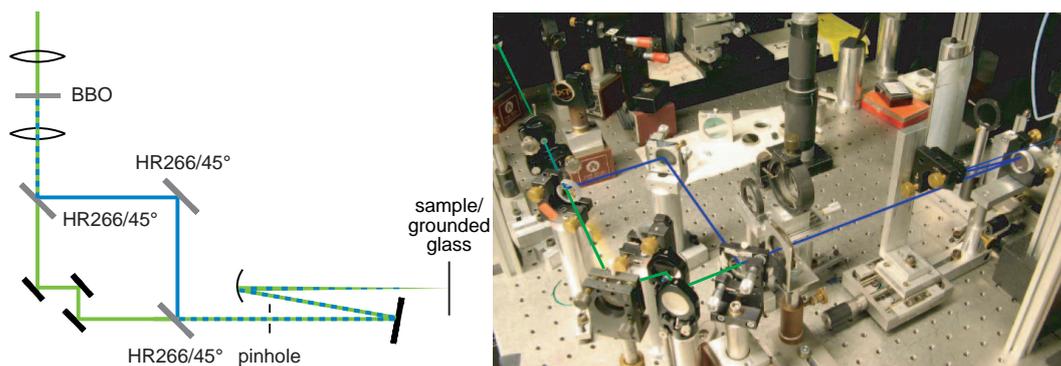
- [150] C. Ley, F. Morlet-Savary, J. P. Fouassier, and P. Jacques. The spectral shape dependence of xanthone triplet-triplet absorption on solvent polarity. *J. Photochem. Photobiol. A-Chem.*, 137:87–92, 2000. 84, 93
- [151] N. Mohtat, F. L. Cozens, and J. C. Scaiano. Multistage exit of excited xanthone from micelles. *J. Phys. Chem. B*, 102(39):7557–7562, 1998. 87
- [152] S. L. Murov, I. Carmichael, and G. L. Hug. *Handbook of Photochemistry*. Marcel Dekker, Inc., New York, Basel, Hong-Kong, 1993. 89
- [153] Y. Ohshima, T. Fujii, T. Fujita, D. Inaba, and M. Baba.  $S_1$   $^1A_2(n\pi^*)$  and  $S_2$   $^1A_1(\pi\pi^*)$  States of Jet-Cooled Xanthone. *J. Phys. Chem. A*, 107(42):8851–8855, 2003. 91
- [154] J. Kopecky. *Photochemistry. A visual Approach*. VCH, New York, Weinheim, Cambridge, 1992. 91
- [155] D. Astruc. *Triplet State ODMR Spectroscopy*. John Wiley & Sons, New York, Chichester, Brisbane, Tronto, Singapore, 1982. 92
- [156] S. Yabumoto, S. Sato, and H. Hamaguchi. Vibrational and electronic infrared absorption spectra of benzophenone in the lowest excited triplet state. *Chem. Phys. Lett.*, 416(1-3):100–103, 2005. 92
- [157] F. Morlet-Savary, C. Ley, P. Jacques, F. Wieder, and J. P. Fouassier. Time dependent solvent effects on the  $T_1$ – $T_n$  absorption spectra of thioxanthone: a picosecond investigation. *J. Photochem. Photobiol. A-Chem.*, 126:7–14, 1999. 92
- [158] R. A. Marcus. Electron-transfer reactions in chemistry - theory and experiment (nobel lecture). *Angew. Chem.-Int. Edit.*, 32(8):1111–1121, 1993. 94
- [159] R. A. Marcus. Relation between charge-transfer absorption and fluorescence spectra and the inverted region. *J. Phys. Chem.*, 93(8):3078–3086, 1989. 95
- [160] V. Leyva, I. Corral, T. Schmierer, B. Heinz, F. Feixas, A. Migani, L. Blancafort, P. Gilch, and L. Gonzalez. The electronic states of o-nitrobenzaldehyde: a combined experimental and theoretical study. *J. Phys. Chem. A*, *in press*, 2008. 110
- [161] 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. 110
- [162] 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. 110

- [163] S. Nagakura, M. Kojima, and Y. Maruyama. Electronic Spectra and Electronic Structures of Nitrobenzene and Nitromesitylene. *J. Mol. Spectrosc.*, 13(2):174–192, 1964. 110
- [164] S. Laimgruber, T. Schmierer, P. Gilch, K. Kiewisch, and J. Neugebauer. The Ketene Intermediate in the Photochemistry of ortho-Nitrobenzaldehyde. *im Druck bei Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2008. 112
- [165] Y. Kimura, M. Fukuda, O. Kajimoto, and M. Terazima. Study on the vibrational energy relaxation of p-nitroaniline, N,N-dimethyl-p-nitroaniline, and azulene by the transient grating method. *J. Chem. Phys.*, 125(19), 2006. 112, 133
- [166] 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. 113
- [167] M. Takezaki, N. Hirota, and T. Terazima. Relaxation of Nitrobenzene from Excited Singlet State. *J. Chem. Phys.*, 108:4685–4686, 1998. 113

# Anhang

## 4.6 Justage des Kerr-Schalters bei Anregung im UV-Bereich

Zur standardmäßigen Justage des Kerr-Aufbaus gehört das Auffinden des räumlichen Überlapps von Fluoreszenz- und Schaltlicht. Hierzu wird eine aufgeraute Glasscheibe an den Probenort gebracht und anstatt der Fluoreszenz gestreutes Anregungslicht auf das Kerr-Medium abgebildet. Dieses wird zur Justage durch eine Lochblende ersetzt, welche so positioniert wird, dass das gestreute Anregungslicht auf einem Schirm dahinter betrachtet werden kann. Anschließend wird das infrarote Schaltlicht so justiert, dass es die Lochblende passiert, und der räumliche Überlapp ist gefunden. Bei Anregung mit Licht im UV-Bereich ist diese Methode nun nicht mehr anwendbar. Es bestehen jedoch zwei alternative Justagewege. (i) Es kann ein Probenkreislauf mit der Lösung eines Moleküls verwendet werden, welches im UV-Bereich absorbiert und im Sichtbaren stark fluoresziert. Dies gelingt z.B. mit einer hochkonzentrierten Lösung von Coumarin 153. Ein Vorteil der Methode ist, dass der Aufbau unter tatsächlichen experimentellen Bedingungen justiert wird und nicht der Umweg über eine Streuscheibe gegangen wird. Als Nachteil muss der hohe Arbeitsaufwand zur peinlichst genau durchzuführenden Reinigung des Kreislaufs genannt werden – schon minimale Reste des Fluoreszenzfarbstoffs werden sonst im Experiment beobachtet.



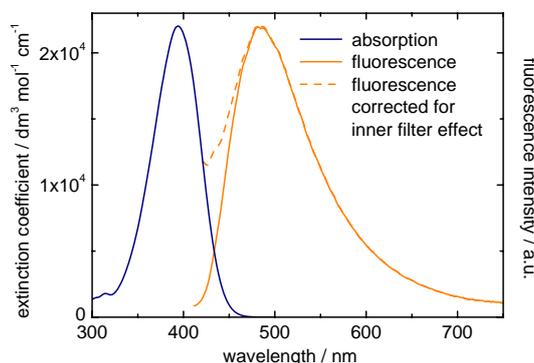
**Abbildung 4.24:** Schematischer (links) und tatsächlicher Aufbau (rechts) zur Justage des räumlichen Überlapps am Kerr-Aufbau bei Probenanregung mit UV-Licht.

(ii) Die andere Möglichkeit der Justage ist in Abbildung 4.24 skizziert. Der erste dielektrische Spiegel (HR266, 45°) nach dem BBO-Kristall, in dem die Frequenzver-

dopplung des NOPA-Lichts stattfindet, transmittiert das „reichlich vorhandene“ nicht verdoppelte Licht. Dieses geht dann einen andern Lichtweg als das UV-Licht und wird schließlich an einem anderen dielektrischen Spiegel wieder mit diesem überlagert. Für das nicht verdoppelte Licht wird dann wie gewohnt mittels der Streuscheibe der räumliche Überlapp justiert. Mit zwei Fixpunkten (z.B. einer Lochblende und dem Probenort) lässt sich anschließend der UV-Strahl kollinear auf den sichtbaren Strahl einjustieren und wird folglich auf denselben Ort im Kerr-Medium abgebildet. Wenn auch bequemer, so ist diese Variante doch mit größeren Ungenauigkeiten behaftet als die zuerst genannte. Es sei abschließend erwähnt, dass dieser Aufbau die Möglichkeit eines Zweifarben-Fluoreszenzexperimentes bietet. Bei exakter Bestimmung der Wegdifferenz beider Strahlen ließe sich eine Probe zu einem definierten Zeitpunkt nach dem ersten Puls ein weiteres Mal mit der (nicht) verdoppelten Wellenlänge anregen.

## 4.7 Messungen an N,N-Dimethyl-para-nitroanilin

Für kinetische Prozesse, deren Zeitkonstante  $\tau$  unterhalb der zeitlichen Breite der Apparatfunktion  $\tau_A$  liegen, sind diese Zeitkonstante und die zugehörige Amplitude  $A$  schlecht bestimmt. Besser bestimmt ist allerdings das Produkt  $A \cdot \tau$ , welches der Fläche unter dem Zeitverlauf der Fluoreszenz – also der zeitlich integrierten Fluoreszenz – entspricht. Ein Ansatz zur Bestimmung von  $A$  und  $\tau$  unter diesen Gegebenheiten ist folgender: Man untersucht unter gleichen experimentellen Bedingungen einen zweiten Referenz-Fluorophor, für dessen Zerfallskonstante  $\tau'$  gilt  $\tau' \gg \tau_A$ . Für diesen lassen sich dann die Amplitude  $A'$  und  $\tau'$  des Fluoreszenzzerfalls leicht ermitteln. Die Amplituden des Referenz-Fluorophors  $A'$  und der eigentlichen Probe  $A$  lassen sich über die jeweiligen Oszillatorstärken  $f'$  und  $f$  in Beziehung zueinander setzen [100]. Diese sind wiederum aus den Absorptionsspektren experimentell zugänglich. Damit lässt sich im Prinzip die Amplitude  $A$  genauer festlegen – und damit auch die Zeitkonstante  $\tau$ .

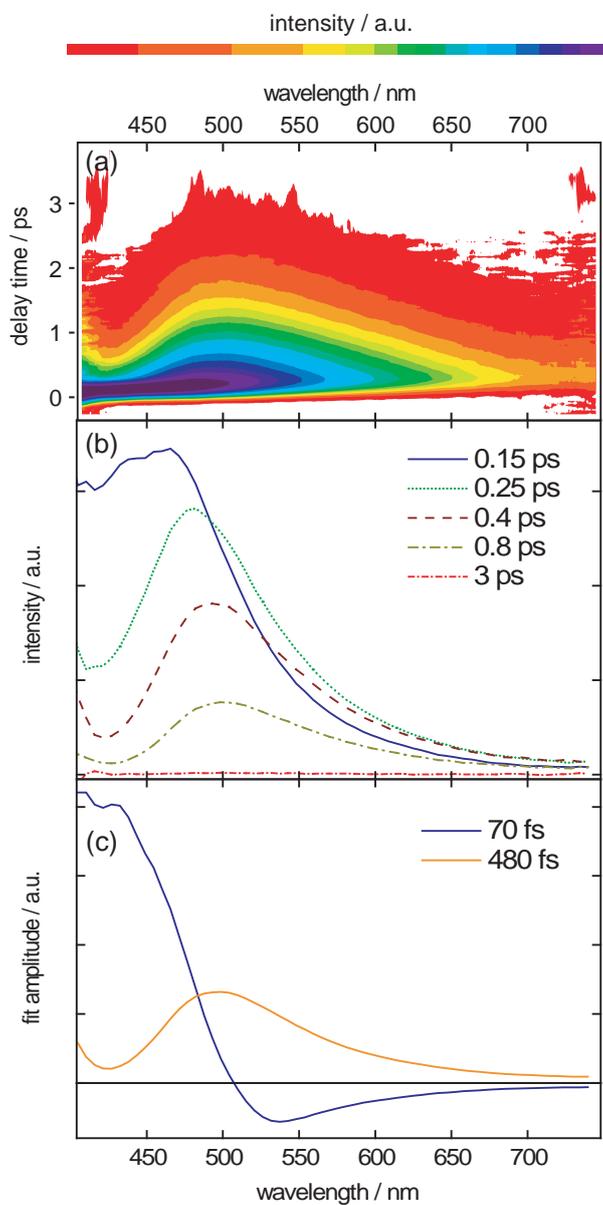


**Abbildung 4.25:** Statische UV-Vis Absorptions- (blau) und Fluoreszenzspektren (orange) von DMPNA. Das gestrichelt dargestellte Fluoreszenzspektrum wurde bezüglich der auftretenden Reabsorption korrigiert.

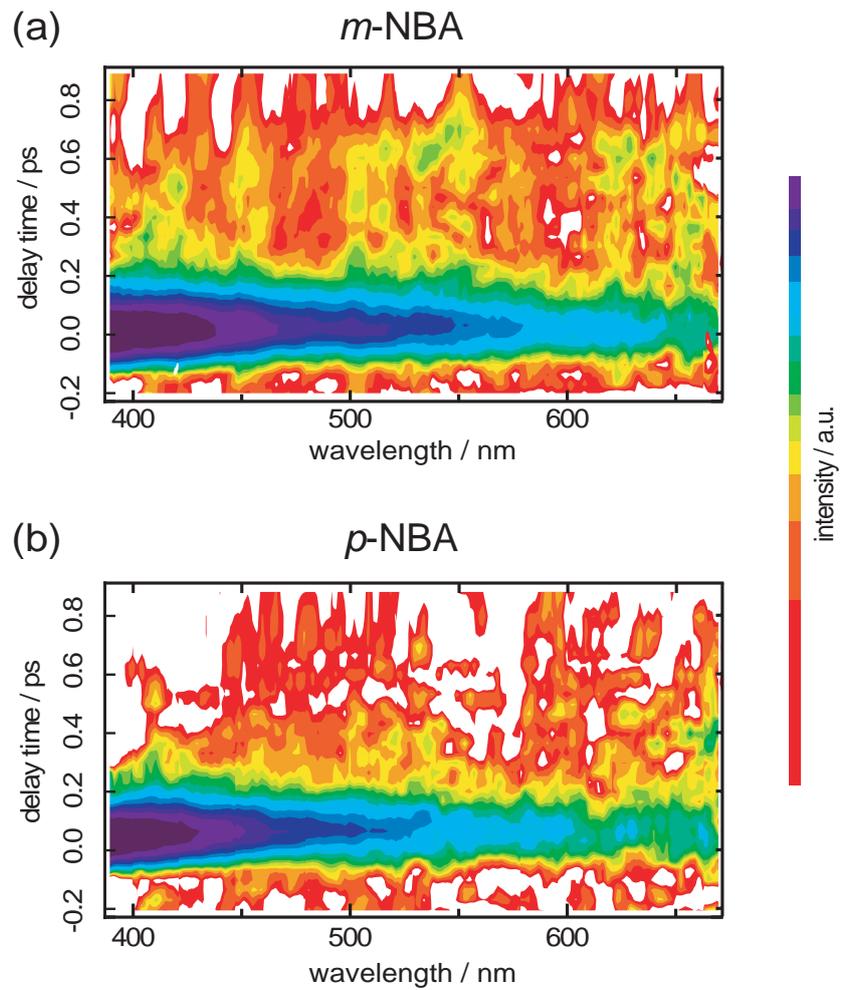
Zur genaueren Bestimmung der schnellen Komponente des Fluoreszenzzerfalls des E-Isomers des Fulgimids (s. Abschnitt 3.3.1) wird *N,N*-Dimethyl-*p*-nitroanilin (DMPNA) als Referenz-Fluorophor ausgewählt. Das Absorptionsspektrum von DMPNA in Acetonitril ( $\lambda_{max} = 392$  nm,  $\epsilon_{max} = 21500$  M<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>) ist dem der E-Form recht ähnlich (s. Abb. 4.25). Zudem ist DMPNA dafür bekannt, dass nach Absorption keine weiteren Prozesse als interne Konversion in den Grundzustand auftreten [101, 165]. Die zeitaufgelösten Fluoreszenzexperimente an DMPNA zeigen jedoch, dass zusätzlich zu dem Zerfall der Emission mit  $\sim 480$  fs auch dort ein schneller initialer Prozess im angeregten Zustand zu beobachten ist (s. Abb. 4.26). Bei diesem Prozess für den eine Zeitkonstante von 70 fs gefunden wurde, handelt es sich vermutlich um Relaxation des Moleküls im angeregten Zustand. Um zusätzliche Unsicherheiten durch Vergleich mit einem weiteren in diesem Sinne „nicht idealen“ Datensatz zu vermeiden wird dieser Vergleich aufgegeben. Die Daten sind nichtsdestotrotz hier dargestellt. Schließlich zeigt sich, dass DMPNA aufgrund seiner starken Absorption gepaart mit einer kurzen Fluoreszenzlebensdauer als sehr nützliches Test- und Justagemolekül eingesetzt werden kann.

## 4.8 Messungen an *m*- und *p*-NBA

In Abschnitt 4.4 werden die Fluoreszenzexperimente an den Molekülen *m*- und *p*-NBA vorgestellt und diskutiert. Aufgrund der großen Ähnlichkeit der Daten zu denen von *o*-NBA sind dort lediglich Zeitverläufe dargestellt. Die Konturdarstellungen der Emissionen von *m*- und *p*-NBA sind deswegen hier der Vollständigkeit halber dargestellt.



**Abbildung 4.26:** Transiente Fluoreszenz an DMPNA nach Anregung bei 387 nm. (a) Konturdarstellung der transienten Fluoreszenz. (b) Transiente Fluoreszenzspektren zu den angegebenen Verzögerungszeiten. (c) Ein globaler Fit der Daten liefert zwei Zeitkonstanten und die entsprechenden Amplitudenspektren.



**Abbildung 4.27:** Konturdarstellung der Femtosekunden-Fluoreszenz von *m*-NBA (a) und *p*-NBA (b) nach Anregung bei 270 nm.



# Lebenslauf

Björn Jürgen Heinz

Geboren am 20. Juni 1978 in Potsdam

## Universitäre und schulische Ausbildung

- 1984 - 1989 Polytechnische Oberschule 24 Potsdam
- 1989 - 1990 Orientierungsstufe Hankensbüttel
- 1990 - 1997 Gymnasium Oesede, Abitur
- 1997 - 1998 4. InstBat. 120 (Luttmersen), Grundwehrdienst
- 1998 - 2003 Ludwig-Maximilians-Universität München, Studium der Chemie  
Spezialisierungsfächer: Physikalische und theoretische Chemie  
Diplomarbeit zum Thema „Ultraschnelle Mehrphotonen-Spektroskopie  
an Carotinoiden“ am Max-Planck-Institut für Quantenoptik
- 2002 Monash University Melbourne, Forschungspraktikum in Australien
- seit 2004 Ludwig-Maximilians-Universität München, Promotion am Lehrstuhl  
für BioMolekulare Optik (Department für Physik), Übungsleiter für  
„Physik für Chemiker und Biologen“, „Physik für Lehramtsstudenten“

## Danksagung

Abschließend möchte ich die Menschen erwähnen, denen ich für Unterstützung jedweder Art auf dem Weg hierher großen Dank schulde.

Meinem Doktorvater **Peter Gilch** danke ich für die Betreuung während der letzten Jahre. Danke für alles, was ich von Dir lernen durfte, für Deine unermüdliche Unterstützung bei Fragen und Problemen, für Deine konstruktive Kritik und die freundschaftliche Zusammenarbeit.

**Prof. Dr. W. Zinth**, Ihnen gebührt besonderer Dank für die Möglichkeit, dass ich in Ihrer Gruppe unter hervorragenden Bedingungen promovieren durfte sowie für Ihren fachlichen und menschlichen Ratschluss.

**Prof. Dr. R. de Vivie-Riedle** danke ich für die schnelle Übernahme des Zweitgutachtens und die wertvollen Diskussionen über die Fulgimide.

Danke den Kooperationspartnern! Das Schutzgruppen-Projekt mit **Prof. Dr. U. E. Steiner und Dominik Wöll** (Universität Konstanz) war mir aufgrund der großen Synergie und dem, was wir voneinander lernen konnten, eine besondere Freude. **Prof. Dr. H. F. Kauffmann, Franz Milota und Jaro Sperling** (Universität Wien) haben mir die TCSPC-Messungen am Xanthon ermöglicht und damit geholfen, das fehlende Puzzlestück zu finden. Dank für die fruchtbare Zusammenarbeit an demselben Projekt gilt **Prof. Dr. T. Kiefhaber** und seinen Mitarbeitern. **Prof. Dr. K. Rück-Braun, Steffen Dietrich und Christine Schulz** (TU Berlin) danke ich für die Synthese des Fulgimids. Für Ratschläge nicht synthetischer aber theoretischer Natur zu demselben Molekül bin ich **Dorothee Geppert** tief verbunden.

Mit meinen Laborkollegen durfte ich jahrelang ein angenehmes und freundliches Miteinander erleben. An erster Stelle sind hier die „alten Hasen“ zu nennen: **Bernhard Schmidt**, der mich in die Kerr-Schalterei eingeführt hat, und **Stefan Laimgruber**, dem immer hilfsbereiten „Ingenieur des Z21“. Über jungen, aber nicht minder fähigen Nachwuchs habe ich mich besonders gefreut: **Thomas Schmierer** – meinem ehemaligen Diplomand und nun „Jung-Althasen“ – und seiner schier unendlichen Geduld habe ich den Erfolg des NBA-Projektes entscheidend mitzuverdanken. **Stefan Berner**, dem Abtrünnigen, sei für Magie am Computer und die Unterstützung bei der Messung an den Schutzgruppen gedankt. Und *last but not least*, danke ich den Damen des Labors **Evelyn Plötz, Elina Borysova und Christine Marc** für die schöne Zusammenarbeit.

Dank meiner lieben Klausschwester **Nadja Regner** und ihren Mitstreitern von der infraroten Seite **Karin Haiser, Florian Koller, Tobias Schrader und Wolfgang Schreier** für Rat zu unsichtbaren Strahlen und offene, aber gefüllte Schränke.

Bei den Kollegen aus der AG Riedle **Stefan Lochbrunner, Uli Schmidhammer**

**und Patrizia Krok** möchte ich mich für die Hilfe bei „optischen Fragen“ sowie für einen denkwürdigen Wiesn-Ausflug bedanken.

Der Besetzung der Werkstatt **Rudolf Schwarz, Alfons Stork und Christian Hausmann** gebührt Dank nicht nur für eiserne Händedrucke und wohl organisierte Lehrstuhlfeiern, sondern vor allem für ihre zuverlässigen und exakten feinmechanischen Arbeiten. **Harald Hoppe** sei gedankt für Kerr-Medien, die besser poliert waren als alles, was man bei Hellma bekommen kann (dank AFM-Aufnahmen bewiesen).

Vielen Dank an die Schaltzentrale des Lehrstuhls – das Sekretariat. Allen voran war **Alexandra Michaelis mit Marianne Widmann-Diermeier und Barbara Podolski** immer erfolgreich, mir über die Hürden der Bürokratie zu helfen. Nicht vergessen werden darf **Karl-Heinz Mantel**, der sich mit Engelsgeduld Computer-Laien wie mir angenommen hat.

Allen weiteren und nicht explizit erwähnten, aktuellen und ehemaligen Mitarbeitern des Lehrstuhls möchte ich für das kollegiale und schöne Miteinander danken, das die tägliche Arbeit so angenehm gemacht hat.

Den Lektoren Cord Elsner, Stefan Laimgruber, Stephan Malkmus und vor allem Andreas Ludowig bin ich für ihre Forstarbeiten im Zettelwald zu Dank verpflichtet.

Dir, **Stephan Malkmus**, danke ich nicht nur dafür, dass Du meine Nase in die lila Fulgimidoße getunkt hast, und für unzähligen, hochqualifizierten Rat, sondern vor allem für Deine kritischen Gedanken sowie Deine ehrliche und herzliche Art.

**Thorben Cordes**, was war es für ein Vergnügen mit Dir die Welt der Physik zu erkunden, in 'Frisco' in der Beauty Bar zu sitzen, zusammenzuarbeiten, Willy durch Kalifornien zu fahren und und und ... Danke Dir!

**Cord Elsner**, zuerst hast Du mir bei der NOPA-Justage geholfen – dann wurde es ein Selbstläufer. Ich fasse mich kurz: Danke für Deine Freundschaft!

Meinem alten Freund und Mitstreiter **Jan Sehnert** möchte ich für Ablenkung und Rat in allen Belangen danken, für home-kurbeling und die Gelegenheit, einmal mit Buddha zusammenzuwohnen. Gemeinsam mit Dir sowie **Lena Seyfarth und Lorenz Herdeis** haben wir vor Jahren das solide Fundament gebaut, auf dem diese Promotion steht. Es war und ist mir eine Ehre! **Fabian Seul**, Dir bin ich neben Deiner Freundschaft wegen vieler vortrefflicher Ausflüge in München verpflichtet, die hauptsächlich nachts stattfanden. Meinem gesamten Freundeskreis gilt mein tiefster Dank für die Unterstützung sowie die Ablenkung, dank der später wieder Konzentration möglich war.

Schließlich danke ich meiner Familie. Vor allem **meiner Mutter, meinem Bruder Frithjof und meiner Schwester Anke**, die in den letzten, schwierigen Jahren fest zusammengestanden haben. Welch Glück, Euch zu haben.