

AUFKLÄRUNG KOMPLEXER
LICHTGESTEUERTER MECHANISMEN
PHOTOSENSITIVER MOLEKÜLE

DISSERTATION

zur Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaften

vorgelegt beim Fachbereich
Biochemie, Chemie und Pharmazie
der Johann Wolfgang Goethe-Universität
in Frankfurt am Main

von

Nadine Blaise

aus Frankfurt am Main

Frankfurt am Main 2024

(D30)

Vom Fachbereich Biochemie, Chemie und Pharmazie der Johann Wolfgang
Goethe-Universität als Dissertation angenommen.

Dekan: Prof. Dr. Clemens Glaubitz

1. Gutachter: Prof. Dr. Josef Wachtveitl

2. Gutachter: Prof. Dr. Nina Morgner

Datum der Disputation: 23.05.2024

PUBLIKATIONEN

- The Slow Photo-induced CO₂ Release of *N*-Phthaloylglycine
Haselbach, W.*, Nolden, O.*, Blaise, N.*, Förster, T., Gindorf, M., Kippes, M., Rademacher, M., Jantz, M., van Wilderen, L. J. G. W., Breidenbeck, J., Wachtveitl, J., Gilch, P., *submitted*
- Isomerization dynamics of a novel *cis/trans*-only merocyanine
Blaise, N.*, Green, J. A.*, Benitez-Martin, C., Kaiser, C., Braun, M., Schaible, J. M., Andréasson, J., Burghardt, I., Wachtveitl, J., *ChemPhotoChem* **2024**, e202300327
- Enhancing the Potential of the Fused Heterocycle-Based Triarylhydrazone Photoswitches
Hegedüsová, L., Blaise, N., Pašteka, L. F., Budzák, Š., Medved, M., Filo, J., Mravec, B., Slavov, C., Wachtveitl, J., Grabarz, A. M., Cigáň, M., *Chem. Eur. J.* **2023**, 30, e202303509

KONFERENZBEITRÄGE

- Vortrag: Isomerization dynamics of a modified *cis/trans*-only merocyanine
IPTC Seminar 2023, Hirschegg, Austria.
- Poster: Isomerization dynamics of a modified *cis/trans*-only merocyanine
28th IUPAC Symposium on Photochemistry 2022, Amsterdam, Netherlands.

INHALTSVERZEICHNIS

1. Einleitung	1
2. Theoretischer Hintergrund	5
2.1. Spektroskopische Grundlagen	5
2.1.1. UV/Vis Spektroskopie	6
2.1.2. Infrarotspektroskopie	6
2.1.3. Relaxationsprozesse	8
2.2. Transiente Absorptionsspektroskopie	9
2.2.1. Nichtlineare Optik	10
2.2.2. Anrege-Abtast-Experiment	13
2.3. Quantenchemische Berechnungen	16
2.3.1. Dichtefunktionaltheorie	18
2.4. Photoregulierbare Moleküle	20
2.4.1. Organische Photoschalter	20
2.4.2. Phthalimide	22
3. Material und Methoden	25
4. Forschungsprojekte	31
4.1. Merocyanin Photoschalter	31
4.1.1. Photochemisches Verhalten von MeMC	33
4.1.2. Kurzzeitdynamik der <i>trans/cis</i> Photoisomerisierung . . .	39
4.1.3. Kurzzeitdynamik der <i>cis/trans</i> Photoisomerisierung . . .	42
4.2. Hydrazone Photoschalter	46
4.2.1. Protonentransferprozesse in Triarylhydrazonen	48
4.2.2. Untersuchung neuartiger substituierter Hydrazone . . .	74
4.3. Schwingungsdynamik eines Phthalimidderivats	82
4.3.1. IR-Kurzzeitdynamik im Carbonyl- und CO ₂ - Bereich . .	84
5. Zusammenfassung	93
A. Appendix	97
Abkürzungsverzeichnis	101

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis	103
Tabellenverzeichnis	111
Literaturverzeichnis	113
Danksagung	125
Eidesstattliche Erklärung	129
Lebenslauf	

Die elektromagnetische Strahlung der Sonne, stellt eine fundamentale Energiequelle auf unserer Erde dar. Neben ihrem sichtbaren und ultravioletten (UV) Licht, emittiert sie Infrarot (IR) Strahlung, die sich auf das Klima auswirkt. Die sogenannten Treibhausgase absorbieren die langwellige IR-Strahlung von der Erdoberfläche und strahlen sie teilweise wieder zurück zur Erde ab.^[1] Durch die Industrialisierung hat sich die Konzentration an Treibhausgasen deutlich erhöht, was zu einer zusätzlichen Erwärmung des Erdklimas führt, dem globalen Klimawandel. Um sich die Wärmeabgabe zu Nutze zu machen, wird bereits an sogenannten Rectenna und Strahlungsenergiesammlern (*Emissive Energy Harvester, EEH*) gearbeitet, deren Ziel die Stromerzeugung durch Wärmestrahlung darstellt.^[2,3] Während uns das sichtbare Licht eine visuelle Wahrnehmung unserer Umgebung erlaubt, wird die Kombination aus sichtbarem und UV Licht, von einer Vielzahl von Organismen als externer Stimulus genutzt. Die sogenannten phototrophen Organismen, wie Pflanzen, Algen oder diverse Bakterien, können Licht in chemische Energie und somit in Form von Adenosintriphosphat (ATP) umwandeln.^[4,5] Die sauerstoffhaltige Phototrophie stellt dabei die bedeutendste Form der Energieumwandlung dar, da sie durch die Produktion von Sauerstoff als Nebenprodukt der Photosynthese in Pflanzen ausgeübt wird und damit einen essenziellen Prozess für alle Lebewesen auf der Erde darstellt. Neben den biologischen Prozessen, ist in Hinblick auf den steigenden Stromverbrauch und der damit einhergehenden Erderwärmung, die Energiegewinnung durch Photovoltaikanlagen und die Nutzung von Solarzellen zielführend.

Um lichtsensitive Materialien und lichtregulierbare biologische Systeme zu entwerfen, benötigt es photochrome Moleküle, die durch Photoinduzierung eine Änderung ihrer molekularen Eigenschaften erfahren. Um solche Verbindungen jedoch gezielt einsetzen zu können, ist das Wissen über ihre Reaktionsmechanismen unabdingbar. Die Kontrolle atomarer, sowie molekularer Systeme durch Wechselwirkung mit kohärenten Lichtfeldern, bietet ein großes Potential im Bereich der laserbasierten Spektroskopie. Aufgrund ihrer hohen zeitlichen Auflösung und großer spektraler Durchstimmbbarkeit,

haben sich Femtosekundenlasersysteme in den letzten Jahrzehnten für die Untersuchung optischer Systeme bewährt.^[6-8] Die quantenmechanischen Eigenschaften des Laserlichts und seine Wechselwirkung mit Materie, ermöglichen unter anderem durch gezielte örtliche Kontrolle weitreichende Anwendungen in der Chemie, Physik und der Biologie. Insbesondere ultraschnelle Reaktionsdynamiken, wie die in der Natur bekannten Isomerisierungsreaktionen der Retinalproteine^[9] im sub-ps Bereich, können mittels fs-Spektroskopie untersucht und charakterisiert werden. Photoresponsive Moleküle, die reversible Strukturänderungen vollziehen, decken hierbei einen großen Anwendungsbereich ab. Diese sogenannten Photoschalter sind von steigendem Interesse, da sie eine gezielte Regulierung erlauben und ein breites Spektrum an potentiellen Modifikationen ermöglichen. Allerdings werden in Bezug auf ihre Zuverlässigkeit, Effizienz, Adressierbarkeit und thermische Stabilität hohe Anforderungen gestellt. Neben dem bekanntesten Vertreter dieser Molekülklasse dem Azobenzol, das bereits in etlichen Bereichen Anwendung findet,^[10-12] steigt das Interesse an Merocyaninen, die unter anderem aufgrund ihrer hohen Quantenausbeuten als organische Solarzellen fungieren.^[13,14] Zudem besitzen Hydrazonphotoschalter wegen ihrer großen Substitutionsmöglichkeiten und ihrer ausgezeichneten Schalteffizienz, hohes Ansehen in Bezug auf optoelektronische Fragestellungen. Insbesondere die ausgeprägte thermische Stabilität ihres metastabilen Zustands von hunderten bis tausenden von Jahren^[15] zeichnet sie als exzellente Kandidaten für die Datenspeicherung aus. Die Variation ihrer Stator und Rotoreinheiten beeinflussen zudem ihre Reaktionsdynamik erheblich, wobei sie zusätzlich zu ihrer Isomerisierung über einen Protonentransfer eine Hydrazon-Azobenzol Tautomerie durchlaufen können.

In dieser Arbeit wurden die lichtinduzierte Reaktionsdynamik von Isomerisierungsreaktionen bis hin zu intramolekularen Protonentransferprozessen untersucht. Dabei wurden die photochemischen Eigenschaften eines modifizierten Merocyanins analysiert, dessen Ringschluss zur Spiropyranform gehemmt ist und somit andere physikalische Merkmale aufweist. Des Weiteren wurde ein tieferer Einblick in die Isomerisierungsreaktionen von fünf unterschiedlich modifizierten Hydrazonderivaten gewonnen und deren sterische Einflüsse auf die Photodynamik, sowie deren Lösungsmittelabhängigkeit näher untersucht. Neben der Isomerisierung konnten zudem intramole-

kulare Protonentransferprozesse und deren Einfluss auf die Reaktionsdynamik vorgestellt werden. Abschließend wurden die Schwingungsdynamiken eines Phthalimidderivats im Carbonylbereich, sowie dessen Decarboxylierung untersucht. Die zeitaufgelöste UV/Vis/IR Spektroskopie war hierbei die zentrale Methode, um die vielfältigen Reaktionsmechanismen aufzuklären, da sie die Echtzeitinformationen über sterische Aspekte und die Umgebung der Verbindung liefert.

THEORETISCHER HINTERGRUND

2.1. SPEKTROSKOPISCHE GRUNDLAGEN

Die optische Spektroskopie befasst sich mit der Untersuchung der Wechselwirkung von elektromagnetischer Strahlung mit Materie. Wenn Licht mit Materie interagiert, ist die Absorption einer bestimmten Energiemenge, das heißt die Aufnahme eines Photons einer bestimmten Wellenlänge möglich. Der Übergang von einem diskreten Energieniveau zu einem anderen und die sich daraus ergebene Energiedifferenz ΔE zwischen den Zuständen, wird in Form von elektromagnetischer Strahlung emittiert beziehungsweise absorbiert. Die notwendige Energie ΔE des Photons wird dabei durch die Bohrsche Frequenzbedingung beschränkt, wobei h die Planck-Konstante und ν die Frequenz des Photons beschreibt.

$$\Delta E = h\nu \quad (2.1)$$

In Folge einer Absorption findet ein elektronischer Übergang eines Elektrons vom Grundzustand in einen höheren elektronischen Zustand statt. Diese elektronischen Übergänge werden durch UV und sichtbare Strahlung induziert, während Schwingungs- und Rotationsübergänge durch IR- und Mikrowellenstrahlung erfolgen. Nach erfolgter Absorption ändert sich die Strahlungsleistung des transmittierten Lichts. Diesen Zusammenhang zwischen der Absorption A in Abhängigkeit der Konzentration c , dem Lichtweg d durch das absorbierende Medium und dem stoffspezifischen molaren Extinktionskoeffizienten wird durch das für allgemeine Absorptionsprozesse gültige Gesetz von Lambert Beer beschrieben.^[16]

$$A = -\lg T = -\lg \frac{I}{I_0} = \epsilon \cdot c \cdot d \quad (2.2)$$

Die Gültigkeit dieses Gesetzes beschränkt sich auf homogene Lösungen mit niedriger Konzentration, da es sonst zu Aggregation, Änderungen des Brechungsindex, oder zu elektrostatischen Wechselwirkungen kommen kann.

2.1.1. UV/VIS SPEKTROSKOPIE

Die UV/Vis Spektroskopie erfasst einen Wellenlängenbereich von 200 nm bis 800 nm, bei dem elektronische Übergänge zwischen Molekülen untersucht werden können. Die photochemischen Prozesse durch elektronische Anregung eines Moleküls werden durch das höchste besetzte (HOMO) und das niedrigste unbesetzte (LUMO) Molekülorbital bestimmt. Da die elektronischen Anregungen in einem Molekül von den Übergangswahrscheinlichkeiten abhängt, ist derjenige energetische Übergang am wahrscheinlichsten, der die größte räumliche Überlappung der Orbitale aufweist. Ein optischer Übergang ist daher nur dann möglich, wenn das Übergangsdipolmoment μ_{AE} ungleich Null ist und die Energie des wechselwirkenden Photons, der Differenz beider beteiligter Energieniveaus entspricht.

$$\mu_{AE} = \int \psi_E^* \mu \psi_A d\tau \quad (2.3)$$

Dabei stellen ψ_E^* und ψ_A die elektronischen Wellenfunktionen beider Zustände dar. Ist der elektrische Feldvektor und das Übergangsdipolmoment eines Moleküls parallel orientiert, ist die Wahrscheinlichkeit eines optischen Übergangs durch linear polarisiertes Licht maximal. Bei einer senkrechten Anordnung des Übergangsdipolmoments mit dem Feldvektor, ist kein elektronischer Übergang durch das Molekül möglich.

2.1.2. INFRAROTSPEKTROSKOPIE

Die Infrarotspektroskopie im Bereich von $400\text{-}12500\text{ cm}^{-1}$ ermöglicht die Betrachtung von Schwingungsübergängen eines Moleküls. Eine IR-Aktivität ist nur dann gegeben, wenn die Schwingung mit der Änderung des molekularen Dipolmoments einhergeht. Um die harmonischen Schwingungen in einem zweiatomigen Molekül zu verdeutlichen, wird sich dem harmonischen Oszillator bedient. Dieser basiert auf dem Hook'schen Gesetz und führt zu einer Grundschwingungsfrequenz ν mit einer Kraftkonstante k und der reduzierten Masse μ .

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (2.4)$$

Die Schwingungsquantenzahl v kann nur diskrete Energiewerte annehmen. Dabei gilt für die Übergänge in der harmonischen Näherung die Auswahlregel ($\Delta v = \pm 1$).

$$E = (v + \frac{1}{2})h\nu \quad (2.5)$$

Die Einbeziehung der Dissoziation eines Moleküls ist mit der harmonischen Näherung nicht gegeben, weshalb das anharmonische Potential hinzugezogen werden muss. Dieses Morse-Potential besitzt im Gegensatz zur harmonischen Näherung keine äquidistanten Energieabstände, weshalb es eine genauere Lösung der Energieniveaus bietet.

$$V(r) = D_e [1 - e^{\alpha(r-r_e)}]^2, \alpha = \sqrt{\frac{k_e}{2D_e}} \quad (2.6)$$

D_e beschreibt die Dissoziationsenergie, während r_e den Kernabstand bei der geringsten potentiellen Energie D_e angibt, sowie einer Konstante α , die den Quotient aus der Kraftkonstante im Minimum k_e und der Dissoziationsenergie beschreibt. Die Energieniveaus sind nicht mehr äquidistant und es ergibt sich für die Übergänge $\Delta v = \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$ was zu zusätzlichen Overtönen im Infrarotspektrum führt.

$$E(v) = (v + \frac{1}{2})h\nu - (v + \frac{1}{2})^2 x_e h\nu \quad (2.7)$$

x_e beschreibt die anharmonische Konstante $x_e = \frac{h\nu}{4D_e}$, deren Energiedifferenz mit steigender Energie abnimmt.

Die Anregung mit elektromagnetischer Strahlung induziert eine strukturelle Veränderung eines Moleküls, die eine Unterscheidung verschiedener Schwingungen ermöglicht. Dies erlaubt die Aussage über Struktur und Zusammensetzung von Materialien. Schwingungen entlang der Molekülachse werden als Streckschwingungen bezeichnet, während sich bei Deformationsschwingungen die Bindungswinkel eines Moleküls ändern. Darüber hinaus spielt die Symmetrie eines Moleküls eine große Rolle, da Schwingungen in symmetrische und asymmetrische Schwingungen unterteilt werden. Die Anzahl der sogenannten Normalmoden ist abhängig von der Anzahl der Atome in einem Molekül. Ein Molekül mit N Atomen besitzt $3N$ Freiheitsgrade. Werden lineare $3N-5$ und nicht-lineare Moleküle $3N-6$ betrachtet, beschrei-

ben die Freiheitsgrade 5 und 6 die Translation und Rotation des Moleküls. Die Unterscheidung bestimmter Schwingungsmoden ist vor allem oberhalb von 1500 cm^{-1} möglich. Besonders die Carbonyl-Streckschwingungen im Bereich von $\sim 1600\text{-}1800\text{ cm}^{-1}$ zeigen aufgrund ihrer stark polaren Gruppe und der unterschiedlichen Elektronegativität intensive Infrarotbanden. Der Einfluss unterschiedlicher Substituenten auf die Carbonyl-Streckmoden ist hoch, weshalb sie zusätzliche Informationen über ihre Umgebung und Molekülgeometrie zulässt.^[17]

2.1.3. RELAXATIONSPROZESSE

Die Anregung eines Moleküls nach erfolgreicher Absorption eines Photons, erfolgt in der Regel aus dem niedrigsten Energieniveau, dem elektronischen Grundzustand S_0 . Nach Anregung eines Elektrons aus dem S_0 -Zustand wird ein höheres elektronisches Energieniveau besetzt. Die absorbierte Energie kann über strahlende oder strahlungslose Relaxationsprozesse freigesetzt werden. Diese Prozesse werden mit Hilfe des Jablonski-Diagramms (Abb. 2.1) veranschaulicht.^[18,19] Im Singulettzustand befinden sich alle Elektronen in gepaarten Zuständen mit antiparallelem Spin. Nach Anregung eines Moleküls wird ein Elektron in einen höheren Singulettzustand S_1 oder S_2 angehoben. Dieser Prozess erfolgt im Attosekundenbereich (10^{-18} s) und stellt die Absorption (blau) dar. Nach Population eines höheren angeregten Singulettzustands, hier S_2 , kann die Energie durch interne Umwandlung (engl. *internal conversion*) (IC) innerhalb von $10^{-14}\text{-}10^{-11}\text{ s}$ in einen heißen Schwingungszustand eines tieferen Singulettzustands abgegeben werden, der anschließend über eine strahlungslose Schwingungsrelaxation (engl. *vibrational relaxation*) (VR) in den tiefsten Singulettzustand S_1 relaxiert.

Vom S_1 -Zustand ist entweder eine zweite strahlungslose Schwingungsrelaxation in den S_0 möglich, oder das Molekül besitzt die Fähigkeit zu fluoreszieren und die Repopulation des Grundzustands erfolgt radiativ nach Verlassen des S_1 nach der Kasha-Regel.^[20] Aufgrund der Tatsache, dass die Fluoreszenz in der Regel aus dem S_1 -Zustand stattfindet, ist sie unabhängig von der Anregungswellenlänge. Die spektrale Differenz zwischen Absorptions- und Emissionsspektrum wird als Stokes-Verschiebung bezeichnet, die typischerweise eine bathochrome Verschiebung zur Absorption aufweist.^[19] Die

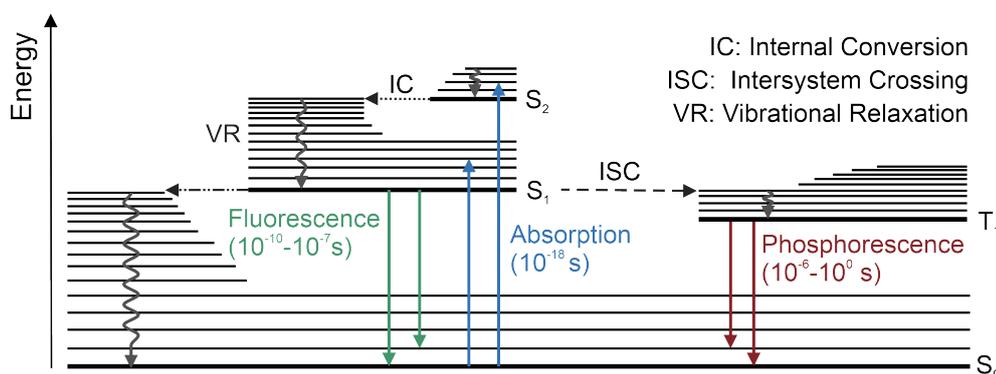


Abbildung 2.1. Photochemische Relaxationsprozesse eines angeregten Moleküls zusammengefasst in einem Jablonski Diagramm. Vertikale Pfeile indizieren radiative Reaktionspfade, wie die Absorption (blau), Fluoreszenz (grün) und Phosphoreszenz (rot), während graue und gestrichelte Pfeile die nicht-radiativen Schwingungsrelaxationen verdeutlichen.

Fluoreszenz findet auf der Nanosekunden-Zeitskala (ns) statt. Mit der Besetzung des S_1 -Zustands ist auch eine strahlungslose Interkombination (engl. *intersystem crossing*) (ISC) über eine Spininversion möglich, die zu einem Triplettzustand führt. Triplettzustände besitzen ungepaarte Elektronen mit gleichen Spins, weshalb dieser Zustand instabiler ist als Singulettzustände. Mit Verlassen des tiefsten Triplett-niveaus T_1 findet der langsamste Prozess aller Relaxationen statt, der in einem Zeitbereich von Millisekunden bis zu Minuten stattfinden kann und als Phosphoreszenz bezeichnet wird.

2.2. TRANSIENTE ABSORPTIONSSPEKTROSKOPIE

Über die klassische Absorptionsspektroskopie wird eine Probe mittels Licht verschiedener Wellenlängen untersucht. Die Absorption bestimmter Wellenlängen hängt dabei von den möglichen elektronischen Übergängen der Substanz ab. Diese Methode lässt allerdings nur die Untersuchung der Übergänge aus dem Grundzustand zu. Die transiente Absorptionsspektroskopie ermöglicht die Charakterisierung angeregter Zustände eines Moleküls. Um solche Experimente zu realisieren, werden sogenannte Anrege-Abtast-Experimente verwendet. Das zu untersuchende System wird durch einen kurzen intensiven Laserpuls in einen angeregten Zustand versetzt, während ein zweiter, zeitlich verzögerter Laserpuls ebenfalls die Probe passiert. Nach erfolgter Anregung wird somit die Antwort des Systems gemessen. Photoinduzierte Isomerisierungen finden auf einer Zeitskala im sub-ps-Zeitbereich

statt. Um solche ultraschnellen Prozesse über die Laserspektroskopie zu untersuchen, benötigt es durchstimmbare Anregungspulse und somit eine große Variabilität der Wellenlängen. Dies ermöglicht die sogenannte nicht-lineare Optik, die bei Anrege-Abtast-Experimenten (Abschnitt 2.2.2) zum Einsatz kommt. Nichtlineare Prozesse ermöglichen jedoch nicht nur die Generierung von Wellenlängen im UV/Vis-Spektralbereich, sondern auch im nah-oder mittleren IR-Bereich und erlauben damit zusätzliche Informationen über Molekülschwingungen auf der fs- bis ns-Zeitskala.

2.2.1. NICHTLINEARE OPTIK

In der linearen Optik besteht eine Proportionalität zwischen der dielektrischen Polarisation \vec{P} und dem elektrischen Feldvektor \vec{E} mit ϵ_0 als elektrischer Konstante und der Suszeptibilität $\chi^{(1)}$ erster Ordnung.^[21]

$$\vec{P}(\vec{E}) = \epsilon_0 \cdot \chi^{(1)} \cdot \vec{E} \quad (2.8)$$

Die Suszeptibilität erfasst dabei die optischen Materialeigenschaften und die Kopplung zwischen Licht und Materie. Der elektrische Feldvektor \vec{E} wird durch die Amplitude des elektrischen Feldes \vec{E}_0 beschrieben. Nichtlineare optische Effekte treten nur in Medien auf, die nichtlineare Suszeptibilitäten aufweisen, also $\geq \chi^{(2)}$ Prozesse. Dieser nichtlineare Zusammenhang kann mit einer Taylor-Reihe beschrieben^[22] werden, in der $\chi^{(n)}$ die Suszeptibilität eines Mediums als Tensor n-ter Ordnung angegeben wird.^[21,23]

$$\vec{P}(\vec{E}) = \epsilon_0 \left[(\chi^{(1)} \cdot \vec{E}) + (\chi^{(2)} \cdot \vec{E}^2) + (\chi^{(3)} \cdot \vec{E}^3) + \dots \right] \quad (2.9)$$

Die Erzeugung von unterschiedlichen Anregungswellenlängen basiert in der Regel auf $\chi^{(2)}$ Prozessen, bei denen zwei elektromagnetische Wellen in ein Medium geführt und überlagert werden. Der elektrische Feldvektor (Gl. 2.10)

$$\vec{E}(t) = \vec{E}_0 \cos(\omega t - \vec{k} \cdot \vec{z}) \quad (2.10)$$

kann mit \vec{E}_0 als die Amplitude des elektrischen Feldes, \vec{z} die Ausbreitungsrichtung, \vec{k} den Wellenvektor und ω die Wellenfrequenz beschrieben werden. In Verbindung mit dem elektrischen Feldvektor (Gl. 2.10) kann der

Prozess zweiter Ordnung angegeben werden (Gl. 2.11).

$$\vec{P}(t)^{(2)} = \epsilon_0 \chi^{(2)} \left[\vec{E}_1 \cos(\omega_1 t) + \vec{E}_2 \cos(\omega_2 t) \right]^2 \quad (2.11)$$

Dabei beschreibt Gl. 2.12a die Erzeugung der Frequenzverdopplung (engl. *second harmonic generation*) (SHG).

$$\vec{P}(t)^{(2)} = \frac{\epsilon_0 \chi^{(2)}}{2} \vec{E}_1^2 \cos(2\omega_1 t) + \frac{\epsilon_0 \chi^{(2)}}{2} \vec{E}_2^2 \cos(2\omega_2 t) + \quad (2.12a)$$

$$\epsilon_0 \chi^{(2)} \vec{E}_1 \vec{E}_2 \cos(\omega_1 t + \omega_2 t) + \quad (2.12b)$$

$$\epsilon_0 \chi^{(2)} \vec{E}_1 \vec{E}_2 \cos(\omega_1 t - \omega_2 t) \quad (2.12c)$$

Gl. 2.12b gibt die Summenfrequenzerzeugung (engl. *sum frequency generation*) (SFG) an und Gl. 2.12c beschreibt die Differenzfrequenzerzeugung (engl. *difference frequency generation*) (DFG). Eine korrekte Phasenanpassungsbedingung ist essenziell, um die gewünschten Frequenzkonversionsprozesse zu erhalten. Die Erzeugung der nichtlinearen Prozesse zweiter Ordnung bedarf eines nichtlinearen doppelbrechenden Mediums, wie β -Bariumborat (BBO) oder Lithiumtriborat (LBO), deren Brechungsindex von der Strahlintensität abhängt. Dabei hängt ein erfolgreicher Konversionsprozess von der richtigen Orientierung des Kristalls, sowie dem Kristallwinkel ab und die Anpassung der Polarisation der verwendeten Lichtpulse muss aufeinander abgestimmt sein.

Neben den $\chi^{(2)}$ -Prozessen kommen auch Konversionen dritter Ordnung ($\chi^{(3)}$) zum Einsatz, mit Hilfe derer aus einem schmalen Fundamentalpuls ein breiter Puls erzeugt wird. Ein typischer $\chi^{(3)}$ -Prozess wird bei der Weißlichterzeugung (Superkontinuum) beobachtet. Dafür werden Festkörper, wie z.B. CaF_2 mit einer Dicke von einigen Millimetern eingesetzt. Die hohe Intensität des kurzen Laserpulses führt zu einer Veränderung des Brechungsindex eines Mediums, was als Selbstphasenmodulation bezeichnet wird.^[24] Für die Erzeugung eines Superkontinuums ist neben der Selbstphasenmodulation das Phänomen der Selbstfokussierung essenziell, bei der ein räumlich begrenzter Lichtpuls durch das Medium selbst fokussiert wird.^[25,26] Wird von einem gaußförmigen Puls ausgegangen, dessen Flanken aufgrund der niedrigeren Intensität einen kleineren Brechungsindex aufweisen, wird der Puls in der räumlichen Domäne fokussiert und gleichzeitig zeitlich verbreitert.

Dieses Phänomen wird als Kerr-Effekt bezeichnet.^[27]

Werden zwei verschiedene Lichtpulse in einem doppelbrechenden Kristall räumlich und zeitlich überlagert und die oben genannten Bedingungen sind erfüllt, kann in einem $\chi^{(2)}$ -Prozess eine dritte Frequenz erzeugt werden.

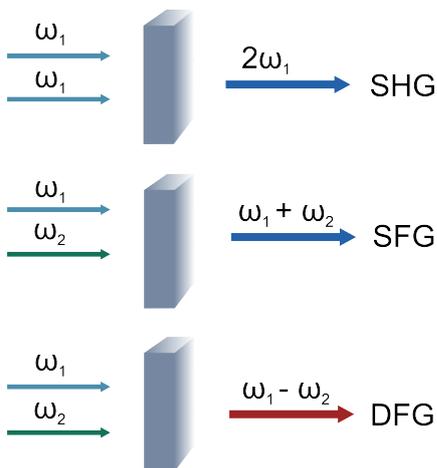


Abbildung 2.2. Schematische Darstellung des Energieübertrags von ω_1 , ω_2 , sowie ω_3 als neue Frequenz von SHG, SFG und DFG. Die verschiedenen Pfeilfarben geben die unterschiedlichen Frequenzen an.

Konvertieren zwei Pulse mit der gleichen Frequenz, wird ein Strahl mit der doppelten Frequenz 2ω erzeugt (Abb. 2.2, oben SHG). Dabei entsteht in der Regel ein Laserpuls im UV-Bereich. Die Erzeugung von variablen Wellenlängen im UV-Bereich (300-440 nm) kann durch die SFG (Abb. 2.2 Mitte) realisiert werden, bei der ein sichtbarer Puls mit der Laserfundamentalen in einem BBO-Kristall überlagert werden. Neben der Erzeugung von Laserpulsen im UV/Vis-Bereich sind auch niederenergetische Pulse im nah- und mittleren IR-Bereich möglich, die mit Hilfe der DFG (Abb. 2.2 unten) generiert werden. Mittels eines abstimmbaren nichtlinearen optisch parametrischen Verstärkers (engl. *non linear optical parametric amplifier*) (NOPA) können Laserpulse im Vis-Bereich erzeugt und verstärkt werden (Abb. 2.3).

Zunächst wird die Laserfundamentale durch einen Strahlteiler in einen Pumpuls und einen Seedpuls unterteilt. Der Pumpuls ist der hochenergetische Strahl und wird durch einen ersten BBO-Kristall geführt, in dem ein SHG-Prozess stattfindet. Nach erfolgreicher SHG-Erzeugung wird der Pumpuls in einen zweiten BBO fokussiert, in dem zwei niederfrequente Pulse erzeugt werden. Dieser Prozess wird optisch parametrische Verstärkung (engl. *optical parametric amplifier*) (OPA) genannt.^[28] Bei diesen zusätzlichen Pulsen handelt es sich um einen Vis- und einen IR-Puls. Der SHG-Puls wird dabei unter einem Winkel in den BBO-Kristall geführt, der von der erzeugten Anregungswellenlänge (Signal) abhängt. Der Seedpuls wird über eine Verzögerungsstrecke gelenkt und Weißlicht wird in einem Saphir-Fenster erzeugt. Dieser Strahl wird anschließend ebenfalls in den zweiten BBO-Kristall fokussiert und mit dem Pumpuls im BBO überlagert. Ist die örtliche und zeitliche Überlage-

rung beider Pulse gegeben, wird der Seedpuls durch den Pumpstrahl verstärkt.

Die zeitliche Überlagerung spielt eine essenzielle Rolle, da sie nicht nur eine grundsätzliche Notwendigkeit für einen erfolgreichen Konversionsprozess darstellt, sondern auch für eine Selektion des spektralen Verstärkungsbereichs genutzt wird.

Da die Spektralanteile des Weißlichtkontinuums aufgrund der Gruppengeschwindigkeitsdispersion zeitlich voneinander getrennt sind, kann die zeitliche Verschiebung

des Pulses relativ zum Pumpstrahl zueinander eingestellt werden. Die örtliche Überlagerung beider eintreffenden Pulse führt zur Verstärkung der gewünschten Anregungswellenlänge. Die Verwendung eines spektral breiten Superkontinuums ermöglicht die Flexibilität durchstimmbarer Anregungswellenlängen.

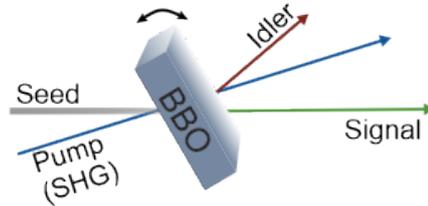


Abbildung 2.3. Schematische Darstellung der Erzeugung der Anregungswellenlänge (Signal) mittels NOPA-Prozess und der zusätzlichen Pulse des Idlers und der SHG.

2.2.2. ANREGE-ABTAST-EXPERIMENT

Eine vielversprechende Methode ultraschnelle photoinduzierte Reaktionen zu beobachten, stellen Anrege-Abtast-Experimente dar.^[29,30] Die kurze Pulsbreite und die damit einhergehende gute Zeitauflösung ermöglicht unter anderem die Untersuchung der Isomerisierungsreaktionen von Photoschaltern. Die für solche Experimente benötigten Laserpulse werden mit Hilfe eines handelsüblichen Ti^{3+} -dotierten Saphir (Ti:Sa)-Lasers erzeugt. Die Laserfundamentale wird zuerst in zwei Strahlen unterschiedlicher Intensität zerlegt. Der Laserpuls mit der höheren Leistung wird als Anregepuls verwendet, während der leistungsärmere Strahl als Abtastpuls dient. Letzterer wird über eine Verzögerungsstrecke geleitet und mittels eines CaF_2 -Fensters wird daraus Weißlicht generiert. Das erzeugte Superkontinuum wird anschließend über einen Strahlteiler in zwei Laserstrahlen aufgespalten, wobei ein Strahl in die zu untersuchende Substanz fokussiert wird und der andere Strahl als Referenz genutzt wird. Die Referenzdetektion dient zur Reduzierung des Signal-zu-Rausch-Verhältnisses jeder Messung. Beide Strahlen wer-

2. THEORETISCHER HINTERGRUND

den jeweils in ein Gitterspektrometer geführt. Die Erzeugung von Lichtpulsen im sichtbaren Spektralbereich wird durch einen NOPA realisiert, dessen Funktionsweise in Abschnitt 2.2.1 beschrieben wurde. Nach zeitlicher und örtlicher Überlagerung des Superkontinuums mit dem Anregepuls in einem BBO-Kristall, können Wellenlängen im Bereich von 450-800 nm erreicht werden. Um Anregungswellenlängen im UV-Bereich zu generieren, wird die SFG genutzt. Dazu werden Teile des NOPA-Pulses und der Fundamentalen benötigt, die ebenfalls in einem BBO-Kristall überlagert werden. Die Überlagerung für einen erfolgreichen SFG-Prozess ist abhängig vom Phasenanpassungswinkel und des Winkels zwischen beiden einfallenden Strahlen. Durch bestimmte Winkelanpassungen des Kristalls und der zeitlichen Überlagerung beider Pulse, kann die gewünschte Wellenlänge eingestellt werden. Da eine kurze Zeitauflösung die Detektion von ultraschnellen Dynamiken im fs-Bereich ermöglicht, sind Pulslängen von <100 fs wünschenswert. Um solche kurzen Pulsdauern zu generieren, wird ein Prismenkompressor benötigt.

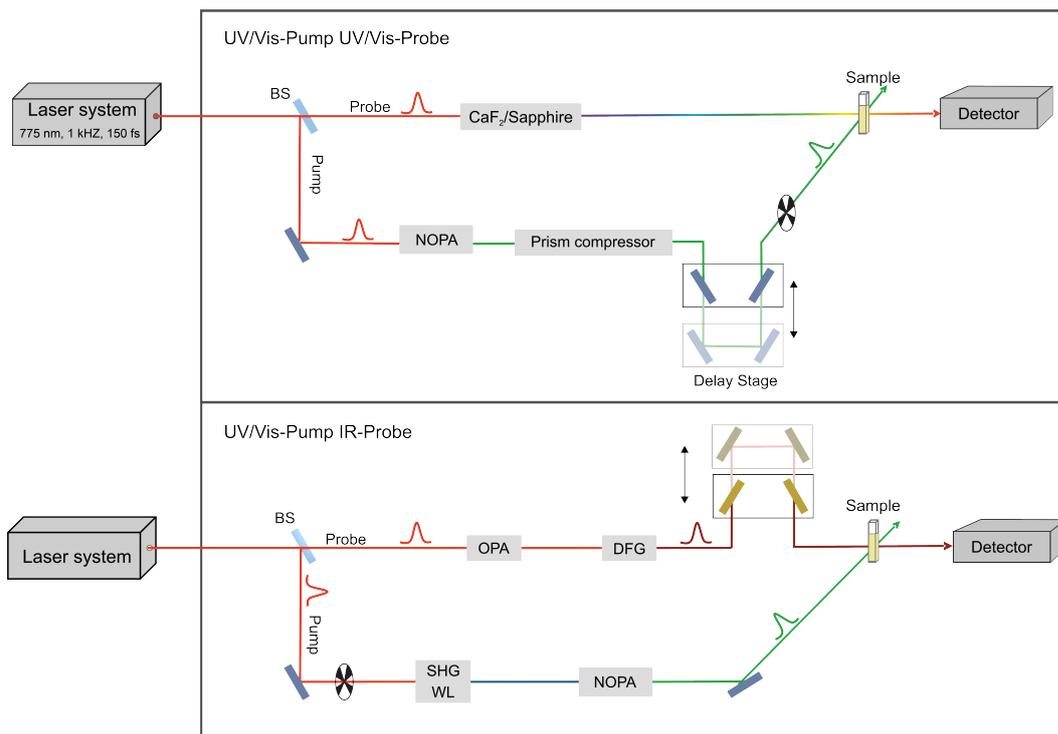


Abbildung 2.4. Schematischer Aufbau eines Anrege (pump)-Abtast (probe)-Experiments im UV/Vis-Bereich (oben) mit einem nichtkollinearen optisch parametrischen Verstärker (NOPA) mit anschließendem Prismenkompressor, sowie die Darstellung eines UV/Vis-Anrege-IR-Abtast-Experiments mit einem optisch parametrischen Verstärker und anschließender DFG. BS indiziert einen Strahlteiler.

Dieser korrigiert den sogenannten Chirp eines Pulses, welcher beim Durchlaufen dispersiver Medien entsteht.^[31] Dabei wird der mit dem NOPA erzeugte Vis-Puls durch ein erstes Prisma gebrochen und der dispergierte Strahl wird über zwei Spiegel reflektiert, bis er anschließend auf ein zweites Prisma trifft. Das zweite Prisma erzeugt eine negative Dispersion. Der Grad der negativen Dispersion wird durch den Abstand zwischen Prismen und Optiken bestimmt und sollte je nach Wellenlänge variiert werden. Die abschließende räumliche Überlagerung wird durch den selben Rückweg des Strahls realisiert. Nach erfolgreicher Kompression wird der Anregepuls über eine elektronische Verzögerungsstrecke geführt und abschließend in die zu untersuchende Substanz fokussiert. Vor dem Passieren der Probe wird die Polarisation zwischen dem Anrege- und Abtastpuls auf den Wert des magischen Winkels (54.7°) eingestellt, um mögliche Anisotropieeffekte zu vermeiden. Um Anrege-Abtast-Experimente im IR-Bereich durchzuführen, wird ein zweistufiger OPA mit einer anschließenden DFG-Erzeugung eingesetzt. Nach kollinear Einkopplung des Pump- und Seedpulses in einen BBO-Kristall, findet eine Frequenzumsetzung statt, bei der ein Signal- und Idlerpuls entsteht. Der Signalpuls stellt den höherenergetischen Strahl im Bereich von 1.2-1.45 μm dar, während der Idlerpuls im Bereich von 1.68-2.2 μm liegt. In einer zweiten Stufe wird der höherenergetische Seedpuls mit der Fundamentalen in einem BBO-Kristall überlagert und verstärkt. Daraus resultieren zwei hochverstärkte nah-IR-Pulse, welche kollinear in einen Silberthiogallatkristall (AgGaS_2) fokussiert werden. Dieser Kristall führt zur DFG in dem ein niederfrequenter Strahl im mittleren IR-Bereich (3-10 μm) als Abtastpuls erzeugt wird. Die Detektion dieses Experiments erfolgt mit einem stickstoffgekühlten Quecksilber-Cadmium-Tellurid (engl. *mercury cadmium telluride*) (MCT) Detektor.

Um die angeregten Zustände und den Grundzustand einer Substanz messen zu können, werden Chopperräder eingesetzt. Diese sorgen für die Überlagerung und die Separation der Pulssequenzen, wobei zwei Chopperräder im Anrege- und eins im Abtastpfad stehen. Aufgrund der Repetitionsrate des Lasers (1 kHz) werden die Chopper mit einer Frequenz von etwa 333 Hz betrieben, sodass jeder dritte Puls geblockt wird und sich drei mögliche Kombinationen ergeben. Dabei kann eine Kombination zur Detektion nicht-angeregter Substanz führen, indem der Anregepuls geblockt wird, was einer

Transmissionsmessung ($I_{\text{Probe}}/I_{\text{Ref}}$) gleichkommt. Die Korrektur dieses Verhältnisses wird durch die Differenz der Hintergrundintensitäten ($I_{\text{Probe,dunkel}}$) und ($I_{\text{Ref,dunkel}}$) durchgeführt. Darüber hinaus kann wie der Anregepuls auch nur der Abtastpuls blockiert werden, was zur Detektion des Streulichts des Anregepulses ($I_{\text{Probe,ang}}$) und der Referenz ($I_{\text{Ref,r}}$) führt. Die letzte Kombination stellt die Messung der Absorptionsänderung (ΔA) dar, bei der kein Puls blockiert wird. Gl. 2.13 ergibt sich aus der Differenz des Streulichts der Anregung ($I_{\text{Probe,r}}$) und der Absorptionsänderung.

$$\Delta A = -\log \left(\frac{I_{\text{Probe,ang}} - I_{\text{Probe,r}}}{I_{\text{Ref,ang}} - I_{\text{Ref,r}}} \cdot \frac{I_{\text{Ref}} - I_{\text{Ref,dunkel}}}{I_{\text{Probe}} - I_{\text{Probe,dunkel}}} \right) \quad (2.13)$$

Die Aufnahme der unterschiedlichen Signale ergibt ein zeitaufgelöstes Differenzspektrum, das negative und positive Beiträge beinhaltet. Durch die selektive Anregung der Probe wird ein Teil der Moleküle (5-10%) in einen höheren Zustand S_n versetzt, was sich als Absorption des angeregten Zustands (engl. *excited-state absorption*) (ESA) und somit als positive Differenzabsorption äußert. Allerdings zeigt auch die Bildung möglicher Photoprodukte nach Verlassen des angeregten Zustands eine positive Signatur. Da sich nach erfolgter Anregung mehr Moleküle im angeregten Zustand als im Grundzustand befinden, wird ein negatives Differenzsignal, das Grundzustandsbleichen (engl. *ground-state bleach*) (GSB) aufgezeichnet. Die Wiederbesetzung des Grundzustands führt folglich zu einer Abnahme des negativen Signals. Nach Anregung kann durch den Abtastpuls auch eine stimulierte Emission (engl. *stimulated emission*) (SE) induziert werden, die sich ebenfalls als negativer Differenzbeitrag äußert.

2.3. QUANTENCHEMISCHE BERECHNUNGEN

Die zeitabhängige Schrödinger-Gleichung bildet die Grundlage der Quantenmechanik. Sie beschreibt die Bewegung eines Teilchens in einem sich ändernden Potential, wobei Ψ die Wellenfunktion des Teilchens darstellt, also dessen Zustand.

$$i\hbar \frac{d}{dt} \Psi(t) = \hat{H} \Psi(t) \quad (2.14)$$

\hat{H} gibt den Hamiltonoperator an, der die Energie des Teilchens beschreibt,

während t für die Zeit steht. Wird von einem zeitunabhängigen Hamiltonoperator ausgegangen und unter Verwendung eines Separationsansatzes kann die zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung formuliert werden:

$$\hat{H}\Psi(t) = \hat{E}\Psi(t) \quad (2.15)$$

Die zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung beschreibt die Bewegung eines Teilchens in einem statischen Potential, in der \hat{E} die Eigenenergie des Teilchens beschreibt. Um die zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung zu lösen, benötigt es eine Wellenfunktion, die die Zustandsinformation des Quantensystems enthält. Dabei können unterschiedliche Methoden herangezogen werden, wie die algebraische und die numerische Methode. Der nichtrelativistische Hamiltonoperator \hat{H} wird durch die kinetische Energie \hat{T} und die potentiellen Energie \hat{V} der Elektronen e und Atomkerne K beschrieben.

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} = \hat{T}_e + \hat{T}_K + \hat{V}_{eK} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{KK} \quad (2.16)$$

$$= -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \frac{1}{2} \sum_{A=1}^N \frac{\nabla_A^2}{m_A} - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_i R_A} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>1}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A=1}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (2.17)$$

Dabei beschreiben die Indizes \hat{V}_{ee} , \hat{V}_{KK} die Elektron-Elektron- und Kern-Kern-Abstoßung, während \hat{V}_{eK} die Elektron-Kern-Anziehung angibt. Der Nabla-Operator wird als ∇ dargestellt, m_A gibt die Masse des Atomkerns an, Z beschreibt die Kernladungszahl und R , sowie r geben die Abstände untereinander an. Mittels der Born-Oppenheimer-Näherung kann die Schrödinger-Gleichung vereinfacht werden. Die Näherung besagt, dass sich die Kerne eines Moleküls langsamer bewegen als die Elektronen, weshalb Erstere als ortsfest angenommen werden können und somit $\hat{T}_K \approx 0$ und \hat{V}_{KK} als konstant angenommen wird. Da die Einflüsse der Kinetik auf den Hamiltonoperator nicht mehr existent sind, kann ein sogenannter elektronischer Hamiltonian \hat{H}_e gebildet werden.

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{V}_{eK} + \hat{V}_{ee} \quad (2.18)$$

Mit Hilfe des elektronischen Hamiltonian kann eine elektronische Schrödinger-Gleichung aufgestellt werden, zusammen mit der elektronischen Wellenfunktion Ψ_e und der elektronischen Energie \hat{E}_e .

$$\hat{H}_e \Psi_e = \hat{E}_e \Psi_e \quad (2.19)$$

Die sogenannte Kern-Schrödinger-Gleichung kann anschließend durch die erhaltenen Energieeigenwerte berechnet werden, bei der eine Potentialfläche als Summe der Energieeigenwerte und der potentielle Energie der Kerne erhalten werden kann.

2.3.1. DICHTEFUNKTIONALTHEORIE

Die Dichtefunktionaltheorie (DFT) entwickelt von Kohn und Hohenberg, ermöglicht die Berechnung der Eigenschaften von Molekülen und Atomen die auf der ortsabhängigen Elektronendichte beruhen, wie die Energieniveaus und Bindungsenergien oder die Struktur von Molekülen.^[32] Mit der DFT-Methode wird die Schrödinger-Gleichung als Funktion der Elektronendichte gelöst und nicht mehr in Abhängigkeit der Wellenfunktion angewendet, was einer Vereinfachung gleichkommt .

$$\rho_s(r) = \sum_i^N \sum_s |\Psi(r, s)|^2 = \rho(r) \quad (2.20)$$

Zudem zeigt die Elektronendichte im Gegensatz zur Wellenfunktion keine Abhängigkeit zur Anzahl der Elektronen in einem System, was diese Methode vereinfacht. Daher wird jede Elektronenkoordinate bis auf eine integriert, weswegen die Elektronendichte nur noch drei Dimensionen aufweist.^[33] Darüber hinaus wird davon ausgegangen, dass die Elektronenkorrelation bereits im Funktional enthalten wäre, welches die Information zwischen der Elektronendichte und der Energie beschreibt. Das exakte Funktional ist allerdings unbekannt, weshalb sich Näherungen bedient wird. Das Funktional wird in der Regel als Summe der kinetischen Energie der Elektronen T_e , der Elektron-Kern-Anziehung E_{eK} und der Elektron-Elektron-Wechselwirkung E_{ee} definiert.

$$E = T_e[\rho] + E_{eK}[\rho] + E_{ee}[\rho] \quad (2.21)$$

Dabei gibt die Summe aus $T_e[\rho] + E_{ee}[\rho]$ den Hohenberg-Kohn-Operator an. Das zweite Theorem von Hohenberg und Kohn basiert auf einem Variations-

prinzip, bei dem die Grundzustandsenergie eines Systems nur dann gegeben ist, wenn die niedrigste Energie des Funktionals erreicht wurde. Neben der vorgestellten DFT-Methode gibt es die zusätzliche zeitabhängige Dichtefunktionaltheorie (engl. *time-dependent density functional theory*) (TDDFT).^[34] Diese Methode basiert ebenfalls auf dem Hohenberg-Kohn-Theorem, jedoch wird die Elektronendichte als Funktion der Zeit betrachtet und die Elektronendichte mit Hilfe der Kohn-Sham-Orbitale $\Psi_i(r)$ beschrieben.^[35]

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^N \sum_s |\psi_i(r, s)|^2 \quad (2.22)$$

Die Einbeziehung der Orbitale ermöglicht wie in der Wellenfunktionstheorie, eine Korrelation zwischen der Energie und der Anzahl der Elektronen im System. Die Berechnung der Gesamtenergie eines Systems wird anhand der Kohn-Sham-Theorie mittels nichtwechselwirkender Elektronen formuliert. Dabei beschreibt $J(\rho)$ die effektive Coulomb-Wechselwirkung und $E_{xc}(\rho)$ das Austausch-Korrelations-Funktional.

$$E(\rho) = E_{Ke}(\rho) + T_s(\rho) + J(\rho) + E_{xc}(\rho) \quad (2.23)$$

Dieses enthält die Energien, die zur Gesamtenergie des Systems beitragen und durch Wechselwirkungen der Elektronen verursacht werden. Das Lösen dieses Funktionals ist jedoch nicht möglich, weshalb es als Näherung betrachtet wird. Um für das Austausch-Korrelations-Funktional allerdings eine annähernde Lösung zu finden, werden verschiedene Ansätze realisiert. Bei der LDA^[35] (engl. *local density approximation*) handelt es sich um das einfachste Funktional. Für molekulare Systeme ist dieses am schlechtesten geeignet, da die Elektronendichte mit einem homogenen Elektronengas gleichgesetzt wird. Die zweite Annahme stellen die GGA (engl. *generalized gradient approximation*) Funktionale dar, die zusätzlich die Elektronendichte mit einbezieht. Die dritte Annahme sind die meta-GGA-Funktionale, die höhere Ableitungen der Elektronendichte verwenden und somit ein realistischeres Bild des Systems beschreiben. Die realistischste Beschreibung von molekularen Systemen wird durch Hybrid-Funktionale realisiert, die nur teilweise die Austauschkorrelationsenergie über DFT mit einbeziehen, während die Austauschenergie über die Hartree-Fock-Theorie beschrieben wird.

2.4. PHOTOREGULIERBARE MOLEKÜLE

2.4.1. ORGANISCHE PHOTOSCHALTER

Photoschalter sind organische Moleküle, die reversibel ineinander konvertierbar und mittels Licht in eine oder mehrere isomeren Formen überführt werden können.^[36] Es gibt eine Vielzahl an photochromen Verbindungen, die sich in der Art ihrer Reaktion, Konformation und somit ihrer photochemischen Eigenschaften unterscheiden. Bezüglich ihrer Rückreaktion wird häufig zwischen zwei Photoschalterklassen, T-Typ oder P-Typ, unterschieden. Bildet sich die instabile Form thermisch in seine stabile Ausgangsform zurück, wird von einem T-Typ Photoschalter gesprochen. Findet die Rückreaktion allerdings ausschließlich photochemisch durch Belichtung einer bestimmten Wellenlänge statt, ist vom P-Typ die Rede.^[37] Hinsichtlich der photoinduzierten Reaktionen wird zwischen zwei Hauptmechanismen unterschieden. Nach Anregung der thermisch stabilen Form kann eine Konvertierung in die weniger stabile Struktur durch eine *cis/trans*-Isomerisierung erfolgen. Bekannte Vertreter dieser Klasse stellen die Azobenzole^[38-40] und Stilbene^[38,41] dar (Abb. 2.5). UV-Licht induziert dabei die Überführung des thermodynamisch stabilen *trans*-Isomers in seine weniger stabile *cis*-Form und führt zu einer Konformationsänderung. Die Rückisomerisierung kann hingegen mit sichtbarem Licht erfolgen oder das instabile *cis*-Isomer wird über eine thermische Relaxation in die *trans*-Struktur überführt. Neben *cis/trans*-Photoschaltern gibt es ebenso *E/Z*-Isomerisierungen zwischen einer stabilen und einer instabilen Form. Zu dieser Klasse gehören Hydrazone,^[42,43] die sich, wie auch Azobenzole mit UV-Anregung in ihre instabile *Z*-Form überführen lassen. Eine intramolekulare Wasserstoffbrückenbindung im *Z*-Isomer ermöglicht die Steuerung der Rückisomerisierung in Abhängigkeit ihrer Stabilisation.^[44] Die Rückkonversion kann mit sichtbarem Licht, thermisch oder durch pH-Wert Änderung erreicht werden.^[42,45] Nähere Informationen zu Hydrazonen werden in Abschnitt 4.2 vorgestellt. Eine zusätzliche auftretende Reaktion unter Photoschaltern ist die perizyklische Reaktion. Dabei erfährt das System nach Lichtinduzierung und erfolgter Elektrozyklisierung, eine ausgeprägte Änderung ihrer Struktur. Eine sogenannte Ringöffnungsreaktion wird durch sichtbares Licht eingeleitet,

während die Ringschlussreaktion mit UV-Anregung oder thermisch erfolgt. Fulgide, ^[46-48] Fulgimide, ^[49,50] Diarylethene ^[51,52] und Spiropyrane ^[53-58] (Abb. 2.5) sind typische Moleküle, die eine solche Reaktion eingehen. Unter den genannten Verbindungen stellen die Spiropyrane aufgrund ihrer drastischen Dipoländerung, ^[59-61] die bemerkenswerteste Gruppe dar. Die Ringöffnungsreaktion resultiert in einer offenen meist planaren Konformation, die als zwitterionisches Merocyanin vorliegt. Die offene Struktur besitzt ein delokalisiertes π -Elektronensystem und kann zudem als *push-pull*-System agieren, was zu einer signifikanten Änderung der photophysikalischen Eigenschaften führt. In der geschlossenen Spiropyranform liegen die Indol- und Chromeneinheit senkrecht zueinander. Abhängig von der Struktur der Merocyanine können sie neben des Ringschlusses auch *cis/trans*-Isomerisierungen ^[62] durchlaufen oder als Photosäuren ^[63,64] verwendet werden. Eine reversible *cis/trans*-Isomerisierung eines Merocyanins wird in Abschnitt 4.1 vorgestellt. Die strukturellen Änderungen und die damit einhergehenden unterschiedlichen photochemischen Eigenschaften können gezielt genutzt werden, wenn es um den Einbau in biologische oder optoelektronische Systeme geht.

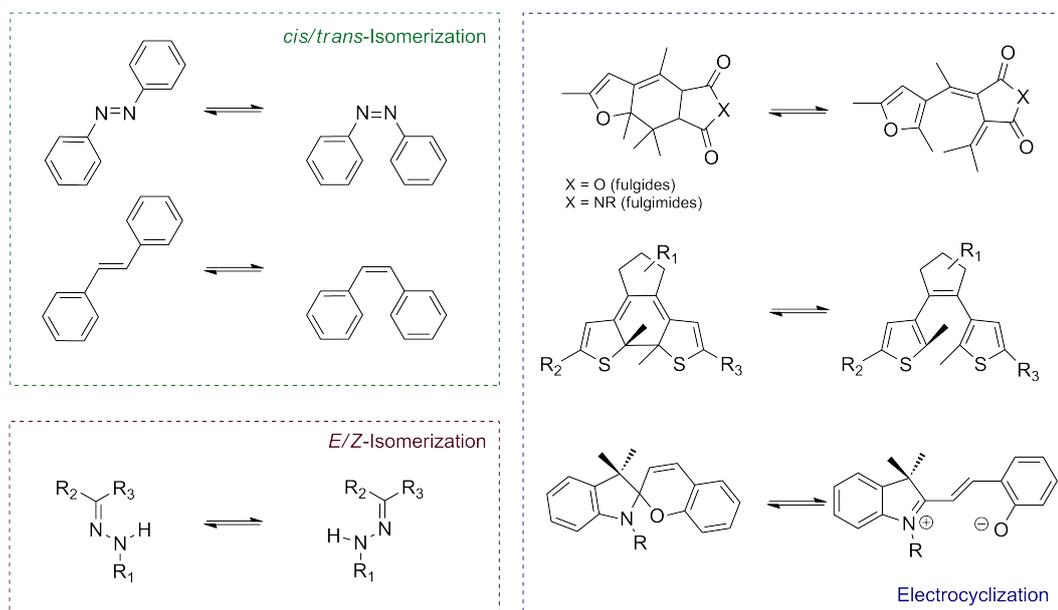


Abbildung 2.5. Zusammenstellung verschiedener organischer Photoschalter, unterteilt in ihre unterschiedlichen Reaktionsmechanismen.

In biologischen Systemen sind diese Schalter bereits vielseitig eingesetzt worden, wie zum Beispiel als Linker in DNA-Oligomeren im Phosphat- Rückgrat, ^[65-69] im Rückgrat von Peptiden, ^[70,71] oder als photoschaltbare Inhibitoren. ^[72,73] Neben den biologischen Anwendungen können organische Photoschalter auch bei der Daten- oder Energiespeicherung als photoschaltbare Materialien verwendet werden. ^[74,75] Die gezielte Steuerung ihrer Konformation durch Licht macht sie zu flexiblen und vielversprechenden Kandidaten in etlichen Forschungsgebieten. Durch die Möglichkeit des Einbaus in makromolekulare Systeme, können sie durch ihre Änderung der Eigenschaften ein System erheblich beeinflussen. Ihre räumliche und zeitliche Steuerung ermöglicht den Einsatz bei biologischen Fragestellungen und ihre Verwendung in der Optoelektronik.

2.4.2. PHTHALIMIDE

Die Molekülklasse der Phthalimide besteht aus einem Indolingerüst mit doppelter Carbonylfunktion, sowie der Substitutionsposition am Imid-Stickstoff (Abb. 2.6).

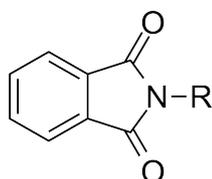


Abbildung 2.6. Strukturelle Darstellung eines Phthalimid-Moleküls und möglicher Erweiterung, gekennzeichnet mit R.

Die ladungsverändernden Effekte beider Carbonylgruppen sorgen für eine geringere Elektronendichte im Chromophor. Ihr Absorptionsspektrum liegt im UV-Bereich, wo die $n\pi^*$ -Bande bei ~ 300 nm lokalisiert ist und die $\pi\pi^*$ -Bande eine Absorption bei 220 nm besitzt. Phthalimide weisen eine geringe Fluoreszenz auf ($\phi_{flu} < 1 \cdot 10^{-3}$) ^[76] und zeigen eine enorme Sensitivität bezüglich

der Protizität des Lösungsmittels und möglicher Wasserstoffbrückenbindungen. ^[77] Zudem weisen sie Phosphoreszenz bei ~ 450 nm auf, die in desoxygeniertem Solvens mit einer Triplettlebensdauer von 2-10 s einhergeht. ^[76] Eine lichtinduzierte Anregung dieser Moleküle führt zu einer Vielzahl möglicher Reaktionen. Liegen geeignete H-Donoren vor, kann durch beide Carbonylfunktionen eine H-Aufnahme erfolgen, was eine H-Abstraktion zur Folge hat. Ist ein kovalent gebundener Elektronendonator am Stickstoff des Imidge-rüsts vorhanden, kann aufgrund des elektronenarmen Charakters des Phta-

limids^[78] ein intramolekularer photoinduzierter Elektronentransfer stattfinden.^[79] Dies führt zur Bildung von (Cyclo-) Additions-, Reduktions- und Spaltungsprodukten.^[80] Darüber hinaus können sie durch Lichteinwirkung einen photochemischen Zugang zu regioselektiven Synthesen liefern.^[81-83] Ihre Variabilität durch Einsatz funktioneller Gruppen ermöglicht vielversprechende Applikationen. Ihre biologische Aktivität und entzündungshemmende, wie antimikrobielle Wirkung ermöglicht dieser Substanzklasse, eine Verwendung in zahlreichen biologischen Applikationen.^[84,85] Zusätzlich finden sie als Farbstoffedukte^[86,87] und in organischen Solarzellen^[88] Anwendung. Strukturelle Merkmale, wie die Wasserstoffbrückenbindungsdomäne, eine Elektronendonorguppe und die hydrophobe Aryleinheit, ermöglichen weitreichende Anwendungsgebiete in der Medizin und Pharmazie.

MATERIAL UND METHODEN

PROBEN

Das methylierte Merocyanin (MeMC) wurde von Carlos Benitez-Martin aus der Arbeitsgruppe von J. Andréasson in der Universität Chalmers aus Göteborg synthetisiert und aufgereinigt. Alle in dieser Arbeit vorgestellten Hydrazonderivate wurden von der Arbeitsgruppe M. Cigán bereitgestellt. Das *N*-Phthaloylglycin (97%) war kommerziell von Merck KGaA (P40506-25G) erhältlich .

QUANTENCHEMISCHE BERECHNUNGEN

Alle im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Potentialenergieflächen und Geometrieoptimierungen wurden mit dem Programm Gaussian 16^[89] realisiert. Die kalkulierten UV/Vis Absorptionsspektren wurden unter Verwendung des Theorieniveaus B3LYP/6-31G*^[90] berechnet. Für die Einzelscans, die zu den Potentialenergieflächen führen, wurden die Funktionale B3LYP^[90] und ω B97XD,^[91,92] sowie der Basissatz cc-pVDZ^[93,94] verwendet. Dabei wurde der Grundzustand, sowie drei angeregte Triplettzustände unter Verwendung des polarisierbaren Kontinuumsmodells^[95] (engl. *Polarizable Continuum Model* (PCM)) über TD-DFT berechnet.

UV/VIS ABSORPTIONSSPEKTROMETER

Die stationären Absorptionsspektren und Langzeitmessungen wurden mit kommerziell erhältlichen Absorptionsspektrometern Specord S100 und S600 des Herstellers AnalytikJena aufgenommen. Temperaturabhängige Experimente wurden mit einem Thermostaten der Firma ThermoFischer durchgeführt. Die Absorptionsspektren wurden im Wellenlängenbereich von 200-1025 nm aufgenommen. Für den UV-Bereich (200-350 nm) wurde eine Deuteriumlampe als Strahlungsquelle verwendet. Eine Halogenlampe wurde für den sichtbaren Wellenlängenbereich (340-1025 nm) benutzt. Für alle Absorptionmessungen wurden 10x10 mm Quarzglasküvetten der Firma Hellma Analytics 110-QS verwendet. Die Belichtungsexperimente erfolgten mit unterschiedlichen LEDs (300 nm, 365 nm, 385 nm, 420 nm, 455 nm,

530 nm) der Firma Thorlabs. Die Bestimmung der Quantenausbeuten erfolgte mit dem Spectrophotometer V-670 (JASCO) orthogonal über eine Quarzglasfaser (Hamamatsu). Die Lichtintensitäten der genutzten LEDs wurden mit einem Optometer (P9710, Gigahertz-Optik) aufgenommen. Alle Experimente wurden unter ständigem Rühren durchgeführt.

FTIR

Das stationäre IR-Experiment wurde mit einem Fourier-Transformations-Infrarotspektrometer (FTIR) Bruker Tensor 27 aufgenommen. Die Belichtung der Probe erfolgte wie in den UV/Vis Experimenten mit einer LED der Firma Thorlabs. Für die Messung wurde ein MCT-Detektor verwendet und die Probenkammer wurde konstant mit Stickstoff gespült. Die Probenpräparation erfolgte mit zwei CaF₂ Fenstern, die mit einem 50 µm dicken Teflon-Spacer und einer Paste zur Abdichtung, eingesetzt wurden.

BLITZLICHTPHOTOLYSE

Die Messungen der transienten Blitzlichtphotolyse erfolgte mit einem Nd:YAG Laser Spotlight 600 der Firma Innolas GmbH. Dieser dient als Pumpquelle für einen optischen parametrischen Oszillator (OPO) der Firma GWU Lasertechnik. Die Erzeugung der Anregungswellenlänge (420 nm) erfolgte im OPO durch Frequenzverdopplung. Eine Xenon-Lampe (Hamamatsu) wurde als Weißlichtquelle verwendet, während der Detektor einen Photomultiplier (Photosensor H6780-02) der Firma Hamamatsu darstellte. Zwei USB-Oszilloskope (5244B und 5244D) von PicoTech wurden für eine bessere Zeitauflösung verwendet und um die gemessenen Daten zu mitteln. Die Proben wurden abwechselnd nach jedem Scan mit einer 365 nm LED (Thorlabs) belichtet, um das Ausgangsmolekül zu reakkumulieren. Die Anregungsenergie am Probenort betrug ~ 2.5 mJ und es wurde eine 2x10 mm Quarzglasküvette (Hellma Analytics) verwendet.

FLUORESZENZSPEKTREN

Die Messung der Emissionsspektren erfolgte mit einem Spectrofluorometer FP-8500 der Firma JASCO. Während der Experimente wurden Quarzglasküvetten (2x10 mm) verwendet, wobei der Lichtweg 10 mm betrug. Die Spek-

tren des *cis*-MeMC nach 300 nm Anregung wurden im Wellenlängenbereich von 300-500 nm aufgenommen, während das *trans*-MeMC nach Anregung mit 400 nm und einer Detektion zwischen 350-700 nm gemessen wurde. Die Schrittweite der Experimente betrug 1 nm, die Scanrate 200 nm/min und eine Zeitkonstante von 0.2 s wurde gewählt. Um eine Reabsorption der Proben zu minimieren, wurde die Extinktion jeder Probe auf 0.1 OD eingestellt. Die Emissionsspektren wurden wie folgt korrigiert:

Untergrundkorrektur: Die gemessenen Emissionsspektren werden von einem unspezifischen Messsignal, dem Untergrund, überlagert. Die Bestimmung dieses Untergrunds wird berechnet, indem die durchschnittliche Intensität in einem gewissen Bereich des Spektrums bestimmt wird. Hierfür wird ein Spektralbereich verwendet, der kein Probensignal (I_{mess}) aufweist. Abschließend wird der Untergrund (I_u) von den gemessenen Daten subtrahiert, was als I_{kor1} beschrieben wird.

$$I_{kor1}(\lambda) = I_{mess} - I_u \quad (3.1)$$

Anregungskorrektur: Da das Anregungslicht innerhalb der Probe den 10 mm Lichtweg durchquert und daher an Intensität verliert, muss eine Anregungskorrektur herangezogen werden, um die Verringerung der Intensität der Anregungsquelle durch Absorption der untersuchten Probe zu korrigieren. Die Absorption bei der genutzten Anregungswellenlänge wird durch $A(\lambda_{exc})$ beschrieben, während die Länge der Strecke zwischen Küvettenwand und Küvettenmitte in Richtung der Anregungswellenlänge mit x ausgedrückt wird. Um die Absorption der Anregung zu korrigieren, wird das bereits untergrundkorrigierte Fluoreszenzsignal (I_{kor1}) verwendet.

$$I_{kor2}(\lambda) = \frac{I_{kor1}(\lambda)}{10^{-A(\lambda_{exc})x}} \quad (3.2)$$

Detektorempfindlichkeit: Da die Detektorempfindlichkeit wellenlängenabhängig ist, muss eine entsprechende Korrektur durchgeführt werden. Dazu wird das bisherige korrigierte Fluoreszenzsignal (I_{kor2}) verwendet und

durch eine Korrekturkurve (D) dividiert.

$$I_{korrr3}(\lambda) = \frac{I_{korrr2}(\lambda)}{D(\lambda)} \quad (3.3)$$

Reabsorptionskorrektur: Da die emittierten Photonen vor der Detektion von weiteren nicht angeregten Molekülen in Lösung absorbiert werden können, muss eine Korrektur der Reabsorption durchgeführt werden. Die Absorption bei der Emissionswellenlänge wird durch λ_{em} beschrieben. Die Länge der Strecke zwischen Küvettenmitte und Küvettenwand in Richtung der Emissionswellenlänge wird durch y ausgedrückt.

$$I_{korrr4}(\lambda) = \frac{I_{korrr3}(\lambda)}{10^{-A(\lambda_{em})y}} \quad (3.4)$$

QUANTENAUSBEUTEN

Die Quantenausbeuten (QY) einer photoinduzierten Reaktion ist definiert als das Verhältnis der Anzahl der umgesetzten Moleküle N_{rkt} und der Anzahl, der absorbierten Photonen durch die Probe N_{abs} .

$$\phi = \frac{N_{rkt}}{N_{abs}} \quad (3.5)$$

Um N_{rkt} zu bestimmen, kann die Absorptionsänderung in Abhängigkeit einer bestimmten Wellenlänge verfolgt werden. Die Differenz zwischen vor und nach Belichtung der Probe, stellt die Konzentrationsänderung dar, da der Extinktionskoeffizient ϵ und die Weglänge durch die Probe d nicht verändert werden.

$$N_{rkt} = \frac{V \cdot N_A \cdot \Delta A}{\epsilon \cdot d} \quad (3.6)$$

Das eingesetzte Volumen V der Probe und die Absorptionsdifferenz wird mit ΔA beschrieben. N_{abs} ist abhängig von der Gesamtzahl der eingestrahelten Photonen, sowie der absorbierten Photonen und der Bestrahlungszeit t . Die Anzahl der eingestrahelten Photonen wird durch das Verhältnis der Lichtleistung P durch die Energie eines Photons bei verwendeter Anregungswellenlänge E_{hv} dividiert. Die Anzahl der absorbierten Teilchen beruht auf

der Anfangsabsorption A_0 bei der verwendeten Anregungswellenlänge.

$$N_{abs} = \frac{P \cdot (1 - 10^{-A_0}) \cdot t}{E_{h\nu}} = \frac{P \cdot (1 - 10^{-A_0}) \cdot t \cdot \lambda}{h \cdot c} \quad (3.7)$$

Mittels Gleichung Gl.(3.6) und Gl.(3.7) kann eine endgültiger Ausdruck zur Berechnung der QY aufgestellt werden.

$$\phi = \frac{V \cdot h \cdot c \cdot N_A \cdot \Delta A}{P \cdot (1 - 10^{-A_0}) \cdot d \cdot \epsilon(\lambda_{det}) \cdot t \cdot \lambda_{exc}} \quad (3.8)$$

DATENANALYSE

Die Datenanalyse der zeitaufgelösten Experimente erfolgte mit dem Auswertungsprogramm *OPTIMUS*.^[96] Dazu wurde eine globale Lebenszeitanalyse (engl. *global lifetime analysis*) (GLA) durchgeführt, bei der die Daten mit einer Reihe von Exponentialfunktionen beschrieben werden. Nach Analyse werden die Ergebnisse als Zerfallsassoziierte Spektren (engl. *decay-associated spectra*) (DAS) und Evolutionsassoziierte Differenzspektren (engl. *evolution-associated difference spectra*) (EADS) dargestellt. Teilweise wurde eine zusätzliche Lebenszeitverteilungsanalyse (engl. *lifetime distribution analysis*) (LDA) durchgeführt, die eine Konturlebensdauerdichtekarte (LDM) ergibt und im Gegensatz zur GLA modellunabhängig ist.

In diesem Kapitel wird näher auf die Ergebnisse der in dieser Doktorarbeit absolvierten Projekte eingegangen. In Abschnitt 4.1 wird ein Merocyanin-Photoschalter vorgestellt, dessen gezielte interne Modifikation die typische Ringschlussreaktion zum Spiropyran (SP) verhindert und der somit ausschließlich als *trans/cis*-Photoschalter fungiert. Weitere organische photochrome Moleküle, wie die Klasse der Hydrazone, weisen vielseitige Substitutionsmöglichkeiten auf, die zu einer hohen Flexibilität ihres photochemischen Verhaltens führen und somit große Anwendungsbereiche erlauben. Insbesondere aufgrund ihrer intramolekularen Wasserstoffbrückenbindung, können sich die Reaktionsdynamiken dieser Moleküle grundlegend ändern. Es wurden fünf unterschiedlich substituierte Hydrazonderivate untersucht, deren Reaktionseigenschaften in Abschnitt 4.2 und 4.3 erläutert werden. Darüber hinaus wird die Schwingungsdynamik eines Phthalimid-Derivats behandelt, dessen photoinduzierte Decarboxylierung mittels zeitaufgelöster Infrarot (IR)-Spektroskopie untersucht wurde und somit Rückschlüsse auf dessen Reaktionsmechanismus gezogen werden konnten (Abschnitt 4.3).

4.1. MEROCYANIN PHOTOSCHALTER

Merocyanin (MC) Photoschalter gehören zu der Gruppe der funktionellen Farbstoffe und finden breite Anwendung in der Optoelektronik,^[97] der Photokontrolle biologischer Strukturen,^[39,98] sowie beim Einsatz farbstoffsensibilisierter Solarzellen.^[99] Ihre Struktur besteht aus einer Donor- und Akzeptoreinheit, die durch eine Methinbrücke miteinander verknüpft sind. Diese Besonderheit verleiht ihnen den Charakter eines *push-pull* Systems. Infolge dessen sind zwei Resonanzstrukturen zwitterionisch oder neutral möglich. Dies macht sie empfindlich in Bezug auf die Polarität ihrer Umgebung, was einen erheblichen Einfluss auf ihren molekularen Charakter hat, wie beispielsweise die Änderung ihrer Geometrie, die Ladungverschiebung entlang des Molekülgerüsts und letzten Endes auch die photochemischen Eigenschaften. Neben der typischen perizyklischen Reaktion zurück zu den geschlossenen Spiropyranen, können sie auch *cis/trans*-

Isomerisierungen vollziehen. Durch Anregung mit Licht durchlaufen die zentralen Bindungen der Methinkette eine Rotation, die die Bildung von mehreren MC-Konfigurationen ermöglicht. Über Letztere berichteten bereits Ernsting *et al.*^[100] und etablierten acht ($2^3 = 8$) mögliche MC-Isomere, die aufgrund des partiellen Doppelbindungscharakters der zentralen Kohlenstoffkette möglich sind.

Die Geometrie der jeweiligen MC-Isomere unterscheidet sich in ihren Dihedralwinkeln (α , β , γ). Um die Unterscheidung dieser Isomere zu gewährleisten, wird jede Konfiguration durch eine Reihe von C (*cis*) oder T (*trans*) Isomeren beschrieben. Damit ergeben sich jeweils vier *trans*-(TTT, TTC, CTT, CTC) und vier *cis*-(CCC-CCT-TCC-TCT) Isomere. Aus geometrischen Gründen weisen allerdings nur die Isomere mit einem zentralen T-Fragment eine hohe Stabilität auf und gelten daher als thermodynamisch stabil. Die *cis*-Isomere hingegen, sind thermodynamisch instabil, da ihre sterische Hinderung zu einer höheren Grundzustandsenergie führt. Daher bildet sich das *cis*-Isomer über eine thermische Rückreaktion zur *trans*-Form zurück. Je nach Substitution des Phenolatsauerstoffs und der Chromeneinheit, kann ihre Photoreaktion bewusst gesteuert werden, was sich auf die Bildung ihrer Konfigurationsisomere und den Reaktionsmechanismus auswirkt.

Eine Methylierung des Phenolatsauerstoffs ergab ein Merocyanin bei dem die üblicherweise stattfindende Ringschlussreaktion zum Spiropyran unterbunden ist. Die Synthese des Methylmerocyanin (MeMC) wurde von Dr. Carlos Benitez-Martin (Arbeitsgruppe Prof. J. Andréasson) durchgeführt. Es wurde der Einfluss dieser einfachen Modifikation auf die photophysikalischen Eigenschaften des MeMC untersucht und Lösungsmittelstudien durchgeführt, um Wechselwirkungen zwischen der Probe mit der Umgebung zu untersuchen. Außerdem wurden zeitaufgelöste Studien durchgeführt, um die Reaktionsdynamik dieses Photoschalters zu charakterisieren und aufzuklären. Um die Neutralität des Systems zu gewährleisten, wurde Iodid als Gegenion eingesetzt (Abb. 4.1).

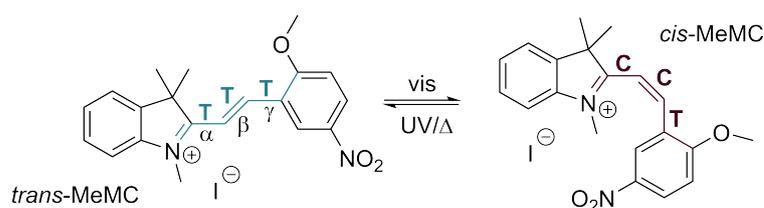


Abbildung 4.1. Schematische Darstellung der photoinduzierten und thermischen Isomerisierung des Me-TTT(*trans*)/CCT(*cis*)-MC.

Um die Frage der endgültigen Formation beider MeMC-Isomere im elektronischen Grundzustand zu klären, werden Dichtefunktionaltheorie (DFT)-Berechnungen und die 2D-NMR- Spektroskopie (Appendix A.1) mit einbezogen. Die Berechnungen und das NMR-spektroskopische Experiment ergaben, dass die Formen TTT (*trans*) und CCT (*cis*) die niedrigsten relativen Grundzustandsenergien aufweisen.^[101] Aufgrund der großen Anzahl möglicher MC-Isomere, ist jedoch eine Vorhersage bezüglich der photoinduzierten Reaktionsdynamiken und deren am Prozess beteiligten Moleküle komplex, weshalb diese bis heute nicht vollständig aufgeklärt sind. Im Folgenden werden zunächst die photochemischen Eigenschaften beleuchtet, bevor die Aufklärung beider Isomerisierungsmechanismen der *trans/cis* und *cis/trans* Reaktion mittels zeitaufgelöster Spektroskopie erfolgt. Mit Hilfe quantenchemischer Berechnungen seitens Dr. James Green in der Arbeitsgruppe von Prof. Irene Burghardt konnten die experimentellen Ergebnisse untermauert werden.^[101] Durch eindimensionale Scans im Grund- und angeregten Zustand (S_1) der energieärmsten Isomere, wurde die Energieänderung in Abhängigkeit ihrer unterschiedlichen Dihedralwinkel um die zentrale Methinbrücke berechnet und somit Aufschluss über potentielle Reaktionspfade erhalten.

4.1.1. PHOTOCHEMISCHES VERHALTEN VON MEMC

PHOTOPHYSIKALISCHE EIGENSCHAFTEN

Die Absorption offener Merocyanine liegt wegen ihres stark delokalisierten π -Elektronensystems meistens im sichtbaren Wellenlängenbereich.^[58,64,102] Das MeMC hingegen weist zwei Absorptionsbanden im UV-Bereich auf. Durch Substitution des Phenolatsauerstoffs und der einhergehenden vermindernden Konjugation des Systems, erfahren die Absorptionsbanden eine hyp-

sochrome Verschiebung, die üblicherweise bei protonierten MC-Derivaten beobachtet wird (Abb. 4.2).^[53,58] Damit besitzt das TTT eine dominante Absorptionsbande bei 400 nm und eine zweite höherenergetische Absorption bei 300 nm, während das CCT ebenfalls eine Hauptabsorption bei 300 nm, mit einer zusätzlichen Schulter um 360 nm aufweist (Abb. 4.2). Die Charakterisierung der photophysikalischen Eigenschaften des MeMC in verschiedenen protischen, sowie aprotischen Lösungsmitteln (Ethanol (EtOH), Acetonitril (MeCN) und EtOH/Wasser (H₂O) (1:1)), erfolgte ausschließlich mit Wellenlängen von 300 nm und 420 nm. Im Gegensatz zum aprotisch-polaren Lösungsmittel MeCN weist der MeMC-Photoschalter in EtOH und EtOH/H₂O eine leichte bathochrome Verschiebung um etwa 5 nm auf (Abb. 4.2 A).

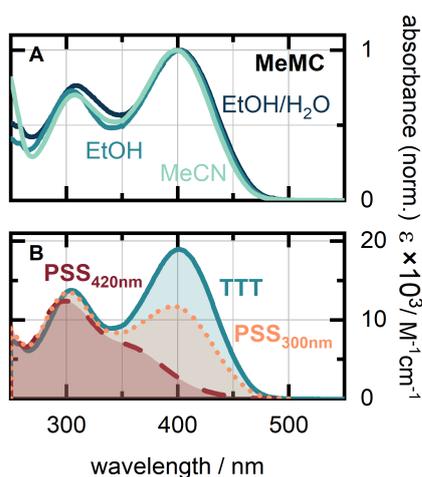


Abbildung 4.2. A) Vergleich der Absorptionsspektren in EtOH/H₂O (blau), EtOH (türkis) und MeCN (grün), B) UV/vis Absorptionsspektren von Me-TTT-MC und Me-CCT-MC bei Belichtungen mit 300 nm (PSS_{300nm}) und 420 nm (PSS_{420nm}) in EtOH.

tenausbeuten ϕ sind von entscheidender Bedeutung, da sie die Effizienz einer Photokonversion angeben. Interessanterweise unterscheiden sie sich je nach Photoreaktion erheblich (Tab. 4.1). Die Quantenausbeuten der *trans/cis*-Photokonversion weisen in allen untersuchten Lösungsmitteln starke Ähnlichkeiten auf und fallen tendenziell höher aus als bei literaturbekannten MCs.^[53,64] Die *cis/trans*-Rückreaktion hingegen weist eine ge-

Damit ist ersichtlich, dass das Lösungsmittel keinen signifikanten Einfluss auf den Grundzustand des MeMC hat. Die Photoanregung des thermisch stabilen TTT-Isomers, bewirkt ein drastische Abnahme der Absorptionsbande bei 400 nm um etwa 84%. Da allerdings eine zusätzliche Schulter des CCT bei etwa 360 nm zugegen ist, stellt sich ein photostationärer Zustand (engl. *photo-stationary state*) (PSS) nach Belichtung mit 420 nm (PSS_{420nm}) ein, bei dem beide Isomere gleichzeitig vorliegen. Aufgrund der ausgeprägten Überlagerung beider Spektren im UV-Bereich, ist keine separate Anregung von *cis* nach *trans* möglich. Daher liegt der photostationäre Zustand dieser Photokonversion bei etwa 54% (PSS_{300 nm}). Die Quan-

ringere Quantenausbeute auf, was mit der überaus großen und spektralen Überlagerung des TTT zusammenhängt. Des Weiteren ist eine ausgeprägte Lösungsmittelabhängigkeit zu erkennen, die auf die Geometrie des CCT zurückzuführen ist und gleichzeitig mit der Protizität insbesondere des Wassers begründet werden kann. Intermolekulare Wasserstoffbrücken zwischen

Tabelle 4.1. Spektroskopische Parameter von MeMC in MeCN, EtOH und EtOH/H₂O. Quantenausbeuten ϕ , sowie der photostationäre Zustand (PSS) nach Photoanregung mit 300 nm (PSS_{300nm}) und 420 nm (PSS_{420nm}). Die jeweiligen PSS geben den prozentualen Anteil des gebildeten Photoprodukts wider.

	MeCN	EtOH	EtOH/H ₂ O
$\phi_{TTT \rightarrow CCT}$	59%	62%	68%
$\phi_{CCT \rightarrow TTT}$	46%	20%	18%
PSS _{300nm}	48%	61%	53%
PSS _{420nm}	75%	87%	84%

Solvens und Molekül schränken die Freiheitsgrade im CCT ein und somit auch die Rotation zum TTT, was sich in einer Erhöhung der Barriere zum Photoprodukt äußert. Um eine effiziente Photokontrolle zu gewährleisten, ist neben den Quantenausbeuten und dem Schaltverhalten, die Photostabilität von enormer Bedeutung.

Um dieses Verhalten zu untersuchen, wurden Messzyklen über einen Zeitraum von einer Stunde bidirektional mit einer Belichtung mit 300 nm und 420 nm aufgenommen. Dabei erwies sich das MeMC in aprotischen MeCN als äußerst instabil und zeigte nach 25 Zyklen eine UV-induzierte Photodegradation um 60% (Abb. 4.3 A). In EtOH ist ebenfalls ein Zerfall zu erkennen, der jedoch langsamer verläuft und bei dem nach 50 Zyklen noch 52% MeMC präsent sind (Abb.4.3 B). Allerdings ist hier ein Zusammenhang zwischen der Protizität der Lösungsmittel und der Photostabilität zu erkennen, was auf eine Interaktion des EtOH mit dem MeMC

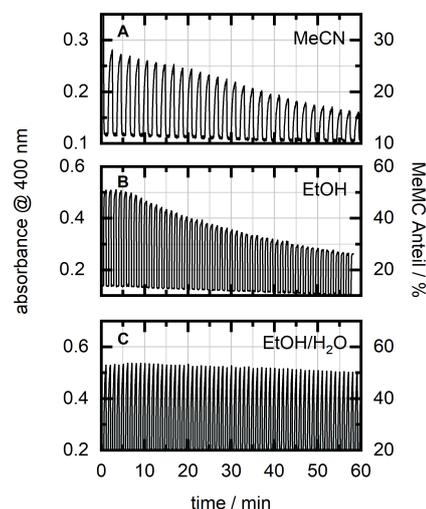


Abbildung 4.3. Photostabilitätsstudien des MeMC in MeCN (A), in EtOH (B) und in EtOH/H₂O (C) nach alternierender Belichtungen.

hinweist. Auffallend ist auch der Verlauf in EtOH/H₂O, bei dem keinerlei Photolabilität beobachtet wird (Abb. 4.3 C). Es ist bekannt, dass die starke Polarität von H₂O stabilisierend auf zwitterionische MCs wirkt, da eine intermolekulare Koordination der Wassermoleküle an das MeMC stattfindet.^[58,103] In zwitterionischen MC-Isomeren findet die Anlagerung der polaren H₂O Moleküle, sowohl über die Indol-, als auch die Chromeneinheit statt. Durch die meist in para-Stellung substituierte elektronenziehende Nitrogruppe und dem negativ geladenen Phenolsauerstoff, findet eine Koordination der H-Atome zwischen diesen Sauerstoffatomen statt, was eine Stabilisierung begünstigt.^[104] Die zusätzliche Methylgruppe am Phenolatsauerstoff (Abb. 4.1) hat keinen negativen Einfluss auf die Stabilität des Moleküls, was auf dieselben Lösungsmittelinteraktionen hinweist wie es in zwitterionischen MC-Derivaten üblich ist.^[105,106]

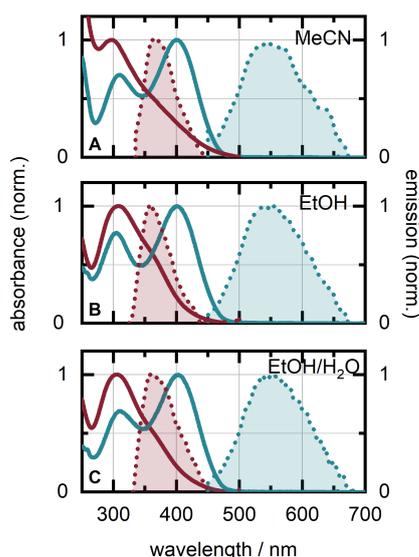


Abbildung 4.4. Absorptionsspektren (durchgezogene Linie) und Emissionsspektren (gepunktete Linie) des MeMC in MeCN (A), in EtOH (B) und in EtOH/H₂O (C) nach separater Anregung des TTT (blau) und CCT (rot) MeMC.

zue beobachten ist. Die Zusammensetzung der Verbindung änderte sich während der Messzeit, da aufgrund des ausgeprägten spektralen Überlapps des CCT und TTT, sowie der hohen Quantenausbeuten (Tab. 4.1), auch die *trans/cis*-Isomerisierung angeregt wird. Die Emissionsspektren des CCT zeigen im Vergleich zum TTT eine hypsochrome und damit geringere Stokesverschiebung, die in allen Lösungsmitteln etwa ~70 nm beträgt.

Neben den hervorragenden Schalteigenschaften besitzt das MeMC die Fähigkeit zu fluoreszieren, was eine zusätzliche Applikation als molekularer Fluorophor ermöglicht (Abb. 4.4). Die rotverschobene Fluoreszenz des TTT zeigt eine spektral breite Emissionsbande im Bereich von 450-680 nm, die durch das Lösungsmittel nicht beeinflusst wird (Abb. 4.4). Das CCT hingegen besitzt eine schmalere Emissionsbande mit einem Maximum bei 370 nm, wobei hier eine geringere Stokesverschiebung zu beobachten ist. Die Zusammensetzung der Verbindung änderte sich während der Messzeit, da aufgrund des ausgeprägten spektralen Überlapps des CCT und TTT, sowie der hohen Quantenausbeuten (Tab. 4.1), auch die *trans/cis*-Isomerisierung angeregt wird. Die Emissionsspektren des CCT zeigen im Vergleich zum TTT eine hypsochrome und damit geringere Stokesverschiebung, die in allen Lösungsmitteln etwa ~70 nm beträgt.

THERMISCHE RÜCKISOMERISIERUNG

Neben den lichtinduzierten Reaktionen, kann sich das weniger stabile CCT-Isomer auch über eine thermische Konversion zur TTT Form zurückbilden. Nach vorheriger Belichtung des TTT und der damit einhergehenden Maximierung der CCT-Konzentration, kann die thermische Rückreaktion zurück zum TTT analysiert werden.

Bei Raumtemperatur weist das MeMC im Vergleich zu üblichen MCs^[58,64] eine auffällig langsame Rückisomerisierung in MeCN und EtOH auf, die erst nach einer Stunde vollständig abgeschlossen ist (Abb. 4.5). Der Verlauf der jeweiligen Messkurven in beiden Lösungsmitteln weist eine enorme Ähnlichkeit auf, was auf eine solvensunabhängige Kinetik hinweist. Zudem ist kein signifikanter Unterschied der Aktivierungsenergien E_A beider Relaxationen zu beobachten. Sie unterschieden sich lediglich um 2 kJ/mol, wobei die Konversion in EtOH die Langsamere der beiden ist (Tab. 4.2). Zusätzlich wurde die Temperaturabhängigkeit des thermischen Verhaltens bis zu 45 °C untersucht. Die Ergebnisse ergaben mit Temperaturzunahme erwartungsgemäß eine beschleunigte Rückkonversion zum TTT.

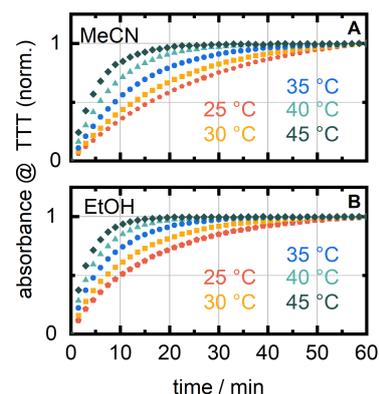


Abbildung 4.5. Thermische Rückreaktion des MeMC in MeCN (A) und EtOH (B) aufgetragen gegen die Zeit.

Tabelle 4.2. Kinetische Parameter des MeMC in MeCN, EtOH und EtOH/H₂O. Geschwindigkeitskonstanten $k_{25^\circ\text{C}}$ der thermischen CCT \rightarrow TTT Reaktion und der entsprechenden Aktivierungsenergien E_A .

	MeCN	EtOH	EtOH/H ₂ O
E_A /kJ mol ⁻¹	63	61	78
$k_{25^\circ\text{C}}$ / s ⁻¹	$5.8 \cdot 10^{-4}$	$6.9 \cdot 10^{-4}$	$3.0 \cdot 10^{-4}$

Eine vollständige Relaxation bei 45 °C zum TTT stellt sich in MeCN innerhalb von etwa 20 min ein, während sie in EtOH bereits nach 15 min zu beobachten ist. Nach einer Stunde ist keine Zersetzung des MeMC zu erkennen, was auf die Thermostabilität der Probe zurückzuführen ist. Es ist bekannt, dass die thermische Rückreaktion zwitterionischer und protonierter Merocyanine eine Lösungsmittelabhängigkeit aufweist, die von der

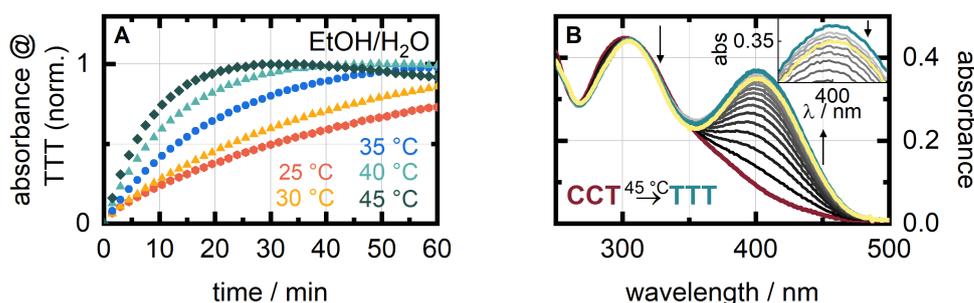


Abbildung 4.6. Thermische Rückreaktion des CCT zum TTT in EtOH/H₂O gegen die Zeit (A), sowie Absorptionsspektren der Rückkonversion von CCT (rot) zu TTT (blau) über die Zeit und eintretender Hydrolyse (gelbes Spektrum) nach etwa 30 min bei 45 °C (B).

Polarität des Solvens abhängt.^[107] Daher wurde ergänzend zu den bisherigen Messungen das thermische Verhalten des MeMC in EtOH/H₂O untersucht (Abb.4.6). Die von Natur aus starke Polarität des Wassers erhöht die Energiebarriere des Übergangszustands zurück zum TTT. Folglich unterscheidet sich die Aktivierungsenergie bei 25 C im Vergleich zur reinen EtOH-Lösung um etwa 17 kJ/mol, während die Werte in MeCN und EtOH nicht signifikant variieren. Die thermische Rückkonversion zum TTT in EtOH/H₂O verläuft wesentlich langsamer als in purem EtOH oder MeCN (Abb.4.5). Durch das Erwärmen der Probe in EtOH/H₂O auf 45 C, ist ein Abklingen des MeMC festzustellen, was sich im Verlauf der Messung (Abb.4.6 A) zeigt. Die nach thermischer Konversion gebildete TTT-Absorptionsbande bei 400 nm zeigt nach 30 min eine Abnahme ihrer Absorption (Abb.4.6 B).

Die Verwendung von H₂O in Bezug auf MCs kann Hydrolysereaktionen hervorrufen (Abb. 4.7). Dieser irreversible Prozess erfolgt durch die Zugabe von H₂O, welches mittels eines nukleophilen Angriffs an der Kohlenstoffkette der MC Moleküle angreift und durch eine Retro-Aldol-Kondensationsreaktion die Reaktionsprodukte erzeugt.^[57,58,102]

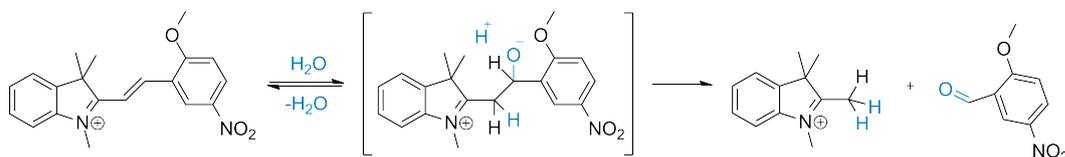


Abbildung 4.7. Hydrolysereaktion und einhergehende Reaktionsprodukte des MeMC und seines Intermediats (Mitte) nach nukleophilem Angriff von Wasser. Abbildung ist angelehnt an.^[102]

Tatsächlich zeigt das MeMC eine Stabilisierung in protischen Lösungsmitteln, insbesondere durch H₂O. Somit bewirkt die Methoxygruppe durch

ihre elektronenschiebende Wirkung eine Stabilisierung des Systems.^[108] Eine Erwärmung des Systems fördert allerdings eine Hydrolysereaktion (Abb. 4.7).

4.1.2. KURZZEITDYNAMIK DER *trans/cis* PHOTOISOMERISIERUNG

Für die Anwendung von MCs ist es essenziell, ihre Dynamik unmittelbar nach Photoanregung in verschiedenen Lösungsmitteln zu kennen. Da das Schaltverhalten wie in Abschnitt 4.1.1 gezeigt, signifikant vom jeweiligen Lösungsmittel abhängt, ist davon auszugehen, dass sich dies bereits auf der ultraschnellen Zeitskala äußert. Um den Lösungsmiteleinfluss und die Reaktionsdynamik des MeMC im angeregten Zustand untersuchen zu können, erfolgte die *trans/cis*-Photoreaktion mit einem vis-Anregungspuls. Da idealerweise nur eine Spezies angeregt werden soll, wurde eine Anregungswellenlänge von 420 nm verwendet, bei der das CCT-Isomer nur eine minimale Absorption aufweist (Abb. 4.2). Um eine Akkumulation des CCT-Isomers während der Messzeit zu verhindern, wurde das MeMC mit 300 nm rückbeleuchtet.

Die transienten Absorptions (TA)-Daten (Abb. 4.8) werden jeweils von vier Signalen dominiert, wobei eine positive Signatur bei 400 nm durch die negative Bande, ebenfalls bei 400 nm kompensiert wird.

Die negativen Beiträge können dem GSB-Signal bei 400 nm und einer spektral breiten SE-Bande um die 570 nm (vgl. Abb. 4.4) zugeordnet werden, während die positiven Beiträge bei 400 nm und 470 nm ESA-Banden darstellen. Alle vier Signaturen sind nach direkter Anregung präsent und können daher der Dynamik des TTT zugewiesen werden. Es fällt auf, dass die ultraschnellen Reaktionsdynamiken keine signifikanten Unterschiede in beiden Lösungsmitteln aufweisen (Abb. 4.8 A,C), weshalb sie im Folgenden zusammen diskutiert werden. Ein ultraschneller Zerfall beider ESA-Banden, der durch die positiven Amplituden bei 400 nm und 500 nm beschrieben wird, tritt innerhalb <1 ps auf (Abb. 4.8 B,D). Infolge des ausgeprägten GSB-Beitrags, kann Erstere nur durch die positive Amplitude im DAS (Abb. 4.8 B,D) und den LDMs (Abb. 4.9) bei 400 nm beschrieben werden.

Der anschließende Zerfall der dominanten ESA- und SE-Bande bei 500 nm und 570 nm, wird durch die spektral breite positive Amplitude repräsen-

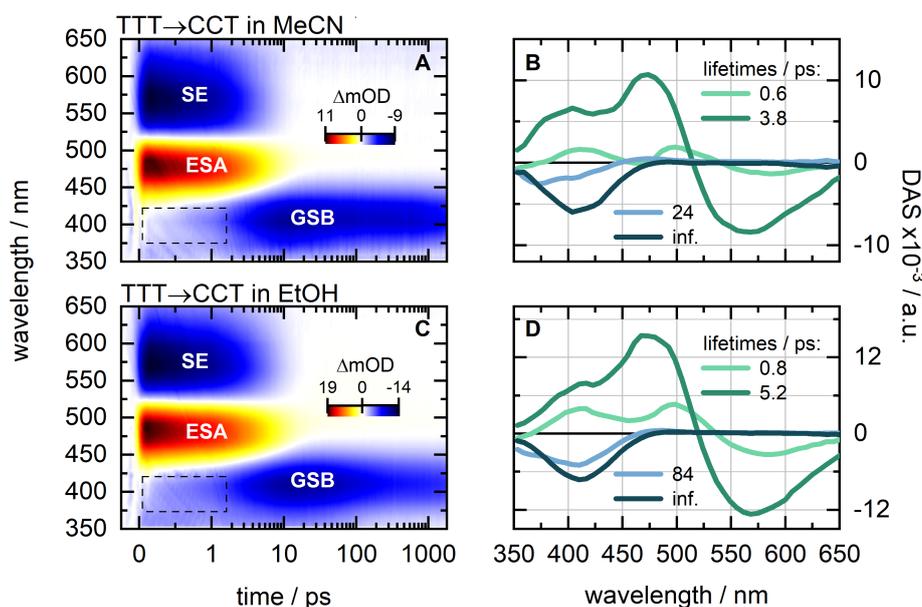


Abbildung 4.8. Transiente Absorptionsdaten der TTT → CCT Photoreaktion in MeCN (A) und EtOH (C) bei einer Anregungswellenlänge von 420 nm inklusiver Markierung der in der Karte nicht sichtbaren Komponente. B) und D) zeigen die zu den TA-Daten zugehörigen zerfallsassozierten Spektren.

tiert (Abb. 4.8 B,D). Beide Beiträge zerfallen mit der zweiten Lebensdauer (3.8/5.2 ps) und können aus diesem Grund dem selben angeregten Zustand zugeordnet werden. Die spektrale Übereinstimmung der SE-Signatur mit der Fluoreszenzbande des reinen TTT (Abb. 4.4), lässt auf den Zerfall des S_1 -Zustands nach der Kasha-Regel^[20] schließen. Theoretische Studien zeigten, dass die Isomerisierung zwischen zwei MC-Isomeren über eine konische Durchschneidung (engl. *conical intersection*)(CI) verlaufen. Da MC-Derivate aufgrund ihres *push-pull* Systems eine starke Lösungsmittelabhängigkeit zeigen und strukturelle Konformationsänderungen mit Photoanregung einhergeht, unterscheiden sich die Dipolmomente des angeregten Zustands vom Grundzustand. Weitere Ergebnisse zeigten, dass der Übergangszustand der Isomerisierungsreaktionen stabilisiert wird, was zu einem symmetrischen CI führt.^[109] Daher findet über die CI eine Depopulation des S_1 - Zustands statt. Unmittelbar nach der Anregung findet also eine erste Rotation um die mittlere Bindung der Methinbrücke statt, was auf eine reduzierte Energiebarriere des β -Dihedralwinkels im angeregten Zustand zurückzuführen ist. Dies äußert sich in der strukturellen Änderung im ange-

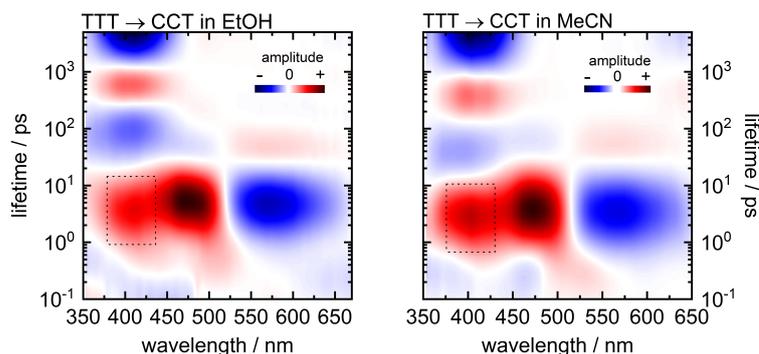


Abbildung 4.9. Lebensdauerdichtekarten (LDM) der TTT \rightarrow CCT Isomerisierung in EtOH und MeCN bei einer Anregung von 420 nm, sowie eine zusätzliche positive Signatur bei 400 nm (markierter Bereich).

regten Zustand, in dem die zweite Resonanzstruktur gebildet wird.^[103] Nach einem energetischen Abwärtspfad findet die Bildung eines heißen Grundzustands S_0^* statt, der von einem instabilen heißen Grundzustandsisomer TCT begleitet wird. Die Einbeziehung der ermittelten Quantenausbeuten gibt Aufschluss über die Effizienz der Photoreaktion, ausgehend vom CI. Das bedeutet, dass etwa 60% der TTT-Moleküle in Richtung S_0^* -Zustand relaxieren und die cisoide TCT Form gebildet wird, während 40% zurück zum TTT Grundzustand abkühlen. Dieser Kühlprozess wird durch die dritte Lebensdauer beschrieben und äußert sich in der Wiederherstellung der GSB-Bande bei 400 nm (Abb. 4.8 B,D). Diese Relaxation zurück zum S_0 -Zustand ist allerdings nur in MeCN (24 ps) durch die Blauverschiebung des Spektrums zu beobachten. In EtOH (84 ps) ist lediglich die anfängliche Wiederherstellung des GSB-Beitrags zu erkennen. Die ausgeprägte Intensität dieser Signatur lässt aufgrund der dominanten negativen Bande, keine Produktabsorption des CCT bis 400 nm erkennen. Diese Formation kann allerdings nicht ausgeschlossen werden, da sich deren Absorption teilweise außerhalb des Messfensters befindet.

4.1.3. KURZZEITDYNAMIK DER *cis/trans* PHOTOISOMERISIERUNG

Bevor die Rückisomerisierung mittels zeitaufgelöster Spektroskopie untersucht werden konnte, musste die höchste Konzentration des CCT Isomers durch vorherige Belichtung mit 420 nm erreicht werden. Die Rückkonversion von CCT zu TTT erfolgte anschließend mit einem 300 nm Anregungspuls und einer Gegenbelichtung mit 420 nm. Die stationären Absorptionsspektren (Abb. 4.2) zeigten bereits eine drastische Überlagerung beider isomeren Formen, weshalb eine unabhängige Anregung nicht möglich war und daher nur eine Mischpopulation gemessen werden konnte.

Im Vergleich zur *trans/cis*-Isomerisierung wird die entgegengesetzte Photoreaktion von jeweils sechs Beiträgen charakterisiert (Abb. 4.10). Zwei negative Signaturen bei 350 nm (SE1) und 570 nm (SE2), sowie vier positive Banden, die sich teilweise über den gesamten Messbereich erstrecken.

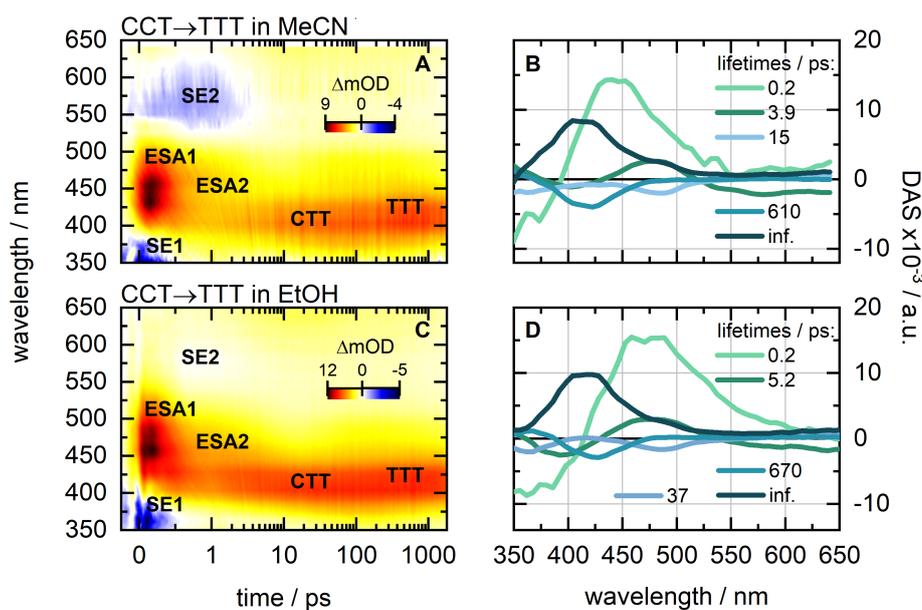


Abbildung 4.10. Transiente Absorptionsdaten der CCT → TTT Photoreaktion bei einer Anregung von 300 nm in MeCN (oben) und EtOH (unten) und deren zerfallsassoziierten Spektren (B,D).

Zwei dieser Beiträge lassen sich ESA-Banden bei 450 nm (ESA1) und 400 nm (ESA2) zuordnen, während die anderen beiden positiven Signale das Intermediat CTT und das Photoprodukt TTT darstellen. Die erste Lebensdauer (0.2 ps) beschreibt den ultraschnellen Zerfall, der direkt nach Anregung

vorhandenen ESA1- und SE1-Banden aus der Franck-Condon Region des CCT Isomers in beiden Lösungsmitteln. Das Abklingen beider Signaturen wird durch die positiven und negativen Amplituden in der DAS (Abb. 4.10 B,D) beschrieben. Da eine separate Anregung des CCT Isomers aufgrund der starken Überlagerung der Absorptionsbanden nicht möglich ist (Abb. 4.2), sind zusätzliche Beiträge des TTT Isomers zu beobachten (Abb. 4.10 A,C). Die simultane Anregung beider Grundzustandsisomere wird durch zeitliche Überlagerung der ESA1, ESA2, SE1 und SE2-Banden bestätigt. Darüber hinaus sind die gleichen Reaktionsdynamiken des TTT \rightarrow CCT Isomerisierungsmechanismus ersichtlich (Abb. 4.8), die sich im Zerfall der ESA2- und SE2-Banden mit der zweiten Lebenszeit (3.9 und 5.2 ps) äußern und von einer breiten positiven Bande bei 400 nm begleitet werden (Abb. 4.10 B,D). Analog zur TTT \rightarrow CCT Konversion erfolgt auch die CCT \rightarrow TTT Konversion über einen CI. Fortlaufend bildet sich nach Passieren dieses CI ein heißer S_0^* -Zustand mit einem heißen transoiden Grundzustandsisomer (CTT). Die Bildung dieses Intermediats zeigt sich in der negativen Amplitude der DAS bei 480 nm (Abb. 4.10 B,D). Eine zusätzliche Lebensdauer von >600 ps impliziert die abschließende Isomerisierung ausgehend vom transoiden Isomer zum Photoprodukt (Abb. 4.10 B,D). Im Gegensatz zur TTT \rightarrow CCT Reaktion wird der heiße S_0^* -Zustand nur von etwa 30% der Moleküle bevölkert, während rund 70% zurück zum Ausgangsisomer CCT relaxieren. Die verbleibende, spektral ausgeprägte, positive Amplitude bei 400 nm, impliziert die Bildung des Photoprodukts TTT (Abb. 4.10).

Fazit

Zusammenfassend konnte ein MC-Derivat charakterisiert werden, das durch einfache Methylierung seines Phenolatsauerstoffs als *cis-trans*-Photoschalter fungiert. Durch die Modifizierung weist es keinen zwitterionischen Charakter auf, was seine photophysikalischen Eigenschaften im Vergleich zu anderen MCs grundlegend verändert. Seine hohen Quantenausbeuten, insbesondere der TTT \rightarrow CCT Reaktion, seine effizienten Photokonversionen und die enorme Photostabilität in EtOH/H₂O zeichnet ihn als exzellenten Photoschalter aus. Darüber hinaus konnte gezeigt werden, dass die Stabilität des MeMC mit zunehmender Protizität des Lösungsmittels zunimmt (Abb. 4.3). Ebenso zeigt das MeMC eine hohe Resistenz gegenüber Hydrolysereaktionen, im

Vergleich zu zwitterionischen Merocyaninen (Abb. 4.6). Diese Eigenschaft ist ein großer Vorteil, wenn es um den Einbau in biologische Systeme geht, da Nebenprodukte vermieden werden. Daher ist ein tieferer Einblick in die Photochemie solcher modifizierter Merocyanine hilfreich, um sich ihre Eigenschaft zu Nutze zu machen und idealerweise gezielt zu verwenden, um verschiedene DNA-basierte Prozesse oder lichtselektive RNA-Bindungssysteme zu kreieren, die nur an ein Photoisomer binden und somit selektiv gesteuert werden können. Die statischen Studien zeigten bereits, dass aufgrund thermischer Relaxation, notwendigerweise keine schädliche UV-Strahlung für die Rückreaktion von CCT \rightarrow TTT verwendet werden muss. Um beispielsweise eine photopharmazeutische Anwendung dieses Photoschalters zu realisieren, muss der Einfluss des Methylsubstituenten auf die Photodynamik des MeMC analysiert werden. Dies wurde durch zeitaufgelöste Messungen beider Isomerisierungsreaktionen unternommen. Die Anregung beider Grundzustandsisomere TTT und CCT und das Verlassen des höheren angeregten Zustands S_n , führt in einen höheren Schwingungszustand S_1^* , der im sub-ps Bereich abkühlt (Abb. 4.11).

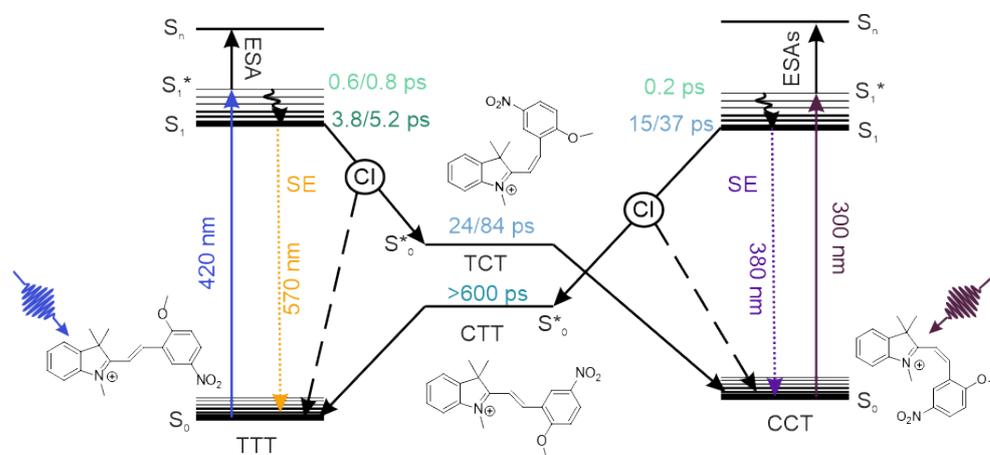


Abbildung 4.11. Schematische Darstellung der Reaktionspfade beider Photoisomerisierungen des MeMC. Schwarze Pfeile indizieren die Richtung der jeweiligen Konversionsprozesse in den Grundzustand beider Isomere TTT und CCT, farbige Pfeile illustrieren die Anregungswellenlänge in den angeregten Zustand und die stimulierte Emission (SE) in den Grundzustand der Ausgangsmoleküle.

Quantenchemische Berechnungen von Dr. James Green ergaben, dass vor dem Durchlaufen der CI, eine erste Rotation um die mittlere Bindung der Methinbrücke beider Isomere im angeregten Zustand stattfindet, bevor

der heiße Grundzustand gebildet wird. Mit der Population des S_0^* -Zustands geht die Formation einer *cisoiden* und *transoiden* Struktur einher (TCT und CTT), die auf heiße Grundzustandsintermediate zurückzuführen sind. Eine nachfolgende Rotation um den α -Dihedralwinkel des MeMC nach Depopulation dieses Zustands führt zu einer Relaxation in den Grundzustand des Photoprodukts, jedoch auch zu ihren jeweiligen Ausgangsisomeren zurück. Die Methylgruppe bewirkt einen verstärkten Ladungstransfer innerhalb des MeMC, was im Gegensatz zu zwitterionischen Merocyaninen, eine ausgeprägte Rotation um den β -Dihedralwinkel nach Photoanregung ermöglicht. Der Relaxationsprozess zurück in den Grundzustand beider Isomere erfolgt abschließend über eine Drehung des α -Dihedralwinkels der Methinkette, was die sterische Hinderung des Methylsubstituenten bewirkt.

4.2. HYDRAZON PHOTOSCHALTER

Die ausgesprochen hohe Diversität des Hydrazongerüsts (C=N-NH) mit seinem nukleophilen Stickstoffatomen, einem aziden NH-Proton und dem nukleophilen, sowie elektrophilen Kohlenstoffatom (Abb. 4.12), konnte bereits in der Vergangenheit für eine Vielzahl an Applikationen, z.B. in der Ionensensorik, der dynamischen kovalenten Chemie oder der Metallchelatierung eingesetzt werden.^[110]

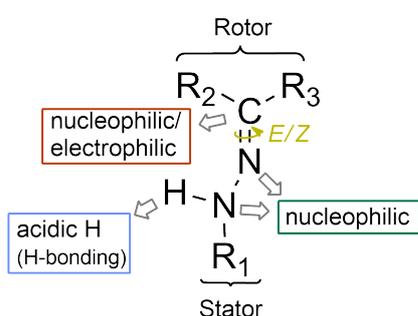


Abbildung 4.12. Struktur des Hydrazongerüsts und dessen funktionelle Vielseitigkeit.

Neben ihrer genannten Variabilität weisen sie zudem hohe Photokonversionen, eine hohe Photostabilität, abstimmbare Absorptionsbanden und eine schaltbare Fluoreszenz auf. Weiterhin können Hydrazone eine lange thermische Halbwertszeit aufweisen. Aus diesen Gründen reicht ihre Anwendung von der Nutzung als Farbstoffe,^[111] über medizinische^[112-116] und supramolekulare Chemie,^[117,118] bis hin zu optoelektronischen Fragestellungen.^[119] Ihre C=N-Doppelbindung ermöglicht eine *E/Z*-Isomerisierung und folglich eine Nutzung als molekularer Schalter. Je nach Substitution ihrer Stator- und Rotor-einheiten, verläuft ihre Rückkonversion entweder über die Rotation der Imin-Gruppe^[120] oder eine Stickstoffinversion.^[121] Sie können photochemisch (P-Typ) oder thermisch (T-Typ) in ihre thermodynamisch stabile Form überführt werden. Die *E*-Konfiguration stellt dabei typischerweise das stabilere der beiden Isomere dar, während die instabilere *Z*-Form lediglich über eine intramolekulare H-Bindung stabilisiert wird, die wiederum zu einer kinetischen Stabilisation führt. Wegen ihrer photophysikalischen Eigenschaften fungieren sie auch als pH-aktivierbare Schalter. Durch Säurekatalyse konnte die thermische Relaxationsrate gravierend beschleunigt werden.^[122] Des Weiteren konnte ihre Fluoreszenz durch Protonierung/Deprotonierung, aber auch durch reine Photoinduzierung,^[110] gezielt gesteuert werden. Um den Einfluss unterschiedlicher funktioneller Gruppen sowohl auf die photochemischen, als auch die photophysikalischen Eigenschaften zu untersuchen, haben Aprahamian *et al.* die Rotor- und Statoreinheiten mit elektronenzie-

henden und elektronenschiebenden Gruppen ausgestattet.^[15,123] Ihre Ketoesterhydrazone konnten sie durch Ersatz eines Pyridinrings durch einen Phenylsubstituenten an der Rotoreinheit variieren (Abb. 4.13 A), wodurch sie Hydrazonderivate mit einer Halbwertszeit von >2700 Jahren herstellen konnten.^[15,124] Überdies demonstrierten sie eine signifikante Verschiebung der Absorptionsbanden, in Abhängigkeit ihres Substitutionsmusters. Die Anbringung des Phenylrings führte außerdem zu einer ausgezeichneten bistabilen Photoschaltung.^[123] Aufbauend auf dieser Arbeit erweiterten Mravec *et al.* Benzoylpyridinhydrazone mit elektronenziehenden Gruppen, insbesondere NO₂-Substituenten (Abb. 4.13 B). Interessanterweise zeigten diese Derivate, abhängig von ihren Phenylsubstituenten, P- als auch T-photochromes Verhalten.^[125] Durch Säurezugabe konnte die thermische Konversion des Z-Isomers erheblich beschleunigt werden. Zudem etablierten sie neue Pyridin/Chinolin Hydrazone (Abb. 4.13 C), die aufgrund ihrer erhöhten Elektronendichte im sichtbaren Wellenlängenbereich absorbieren und ihre thermische Stabilität beibehalten.^[44]

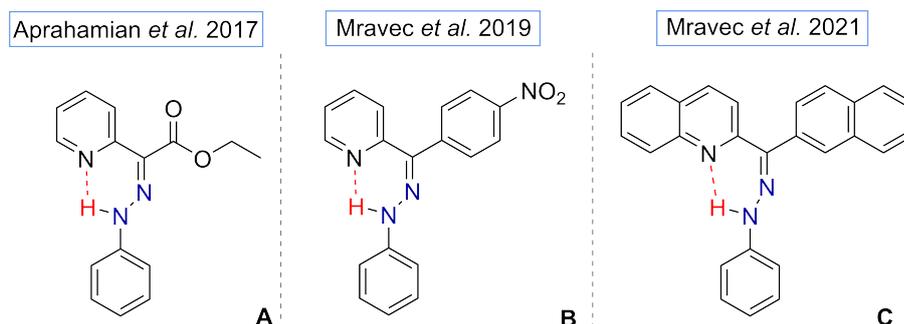


Abbildung 4.13. Strukturelle Entwicklung des Hydrazonegerüsts. A) Aprahamian 2017, B) Mravec 2019 und C) Mravec 2021.

Neben der *E/Z*-Isomerisierung zweier Hydrazone, können Veränderungen ihrer funktionellen Gruppen unterschiedliche tautomere Formen, wie die Azobenzol-Form hervorrufen. Diese Azobenzol-Hydrazone-Tautomerie wird durch inter- und intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen gefördert, wobei hauptsächlich Temperatur und pH-Wert Änderungen die Tautomerisierung auslösen.^[126] Das Azobenzol-Hydrazone-Gleichgewicht zeigt eine starke Lösungsmittelabhängigkeit in polarer Umgebung. Ausgeprägte Wasserstoffbrückenbindungen, sowie Dipol-Dipol-Wechselwirkungen konnten zwischen den jeweiligen Tautomeren und ihrem Solvens nachgewiesen wer-

den.^[127,128] Darüber hinaus entscheidet die Polarität des Lösungsmittels über das quantitative Gleichgewicht beider Konformationen.

Die im Folgenden vorgestellten Hydrazonderivate wurden von der Arbeitsgruppe M. Cigáň hergestellt und ihre photochemischen Eigenschaften untersucht. Einige photophysikalischen Daten wurden durch Kollaborationspartner generiert, was an gegebener Stelle zitiert wird. In dieser Arbeit liegt der Fokus daher hauptsächlich auf den Kurzzeiddynamiken dieser Photoschalter, um den Einfluss ihrer Substituenten, sowie der Umgebung auf ihre Reaktionsmechanismen aufzuklären.

4.2.1. PROTONENTRANSFERPROZESSE IN TRIARYLHYDRAZONEN

Die Einführung einer dritten Aryleinheit sorgt für eine ausgeprägte Optimierung des Systems hinsichtlich der photochemischen Eigenschaften, da eine größere Kombination aus Ringsystemen mit unterschiedlichen Elektronendonoren und Akzeptoren zur Verfügung steht. Cigáň *et al.* konnten nachweisen, dass die Art der Ringsysteme in Hydrazonen einen erheblichen Einfluss auf die Stärke ihrer internen H-Bindung, sowohl im Grund-, wie auch angeregten Zustand hat. Darüber hinaus wurden in Abhängigkeit der Arylsysteme unterschiedliche Reaktionsdynamiken, insbesondere bei der $Z \rightarrow E$ Isomerisierung beobachtet.^[44] Diese erwies sich in triarylsubstituierten-Derivaten als weniger effizient ($\phi < 1\%$), was auf konkurrierende Pfade im angeregten Zustand zurückzuführen war. Vor allem Derivate mit einem Chinolin-Akzeptor wiesen einen Protonentransfer innerhalb des Moleküls auf, der die Isomerisierung hemmte. Mit der Zielsetzung, die interne H-Bindung zu schwächen und somit die $Z \rightarrow E$ Reaktion zu optimieren, wurden drei weitere Hydrazonderivate mit verschiedenen sterisch anspruchsvollen Ringsystemen eingeführt, deren Rotor unter anderem aus einer Chinolin- oder Benzothiazoleinheit besteht. Darüber hinaus sollte die thermische Stabilität der metastabilen Form signifikant erhöht werden, um potentielle Anwendungsmöglichkeiten, zum Beispiel in der Optoelektronik oder zur Speicherung von Solarenergie, zu erweitern.

CHINOLIN-NAPHTHALIN HYDRAZON (H_{CN})

Der hier untersuchte Hydrazon Photoschalter (H_{CN}) trägt neben seines Phenylstators (grau), eine Chinolineinheit (C, grün), die mit einem zusätzlichen Naphthalinsubstituenten (N, blau) als Rotor fungiert (Abb. 4.14).

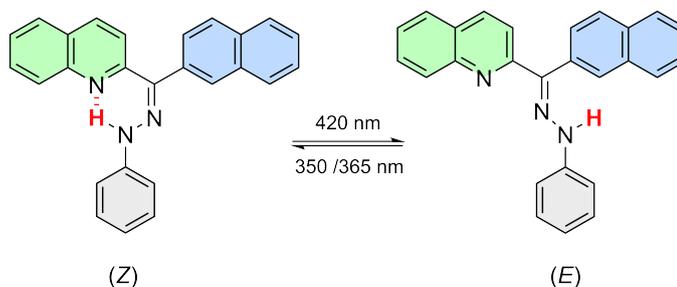


Abbildung 4.14. Lichtinduzierte Isomerisierung der $E \rightarrow Z$ Reaktion mit 350/365 nm und der $Z \rightarrow E$ Reaktion mit 420 nm Belichtung des Chinolin (grün) und Naphthalin (blau) substituierten Hydrazons mit seinem Phenylstator (grau).

Die Naphthalingruppe sorgt für eine zusätzliche Erweiterung der π -Konjugation und damit zu einer bathochromen Verschiebung der Absorptionsbanden, insbesondere des E -Isomers (Abb. 4.15, PSS_{420nm}).

Es wurde bereits verdeutlicht, dass Hydrazone mit Chinolinakzeptoren höhere Extinktionskoeffizienten besitzen, die Separation ihrer Absorptionsbanden höher ausfällt und sich deren thermische Stabilität inerten gegenüber Elektronendonoren erweitert.^[44] Des Weiteren weist neben den zusätzlich untersuchten Hydrazonverbindungen, dieses Derivat die höchsten Quantenausbeuten für die $Z \rightarrow E$ Isomerisierung im aprotisch-polaren Toluol auf (2.1%).^[44] Durch die Einführung einer weniger basischen Chinolinkomponente, erhoffte man sich eine Steigerung der Effizienz dieser Photokonversion und damit gleichzeitig einer Verringerung der Stärke der H-Bindung. Es konnte bereits gezeigt werden, dass nach Photoanregung von Chinolinderivaten ihre Basizität zunimmt und sie somit als Photobasen fun-

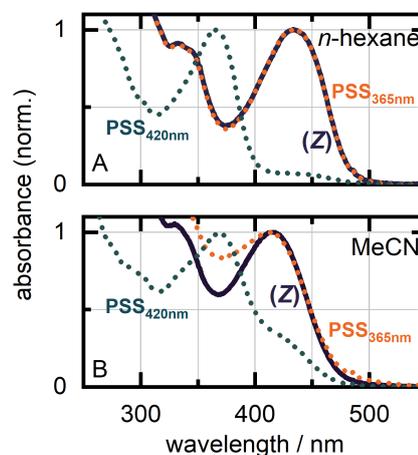


Abbildung 4.15. Absorptionsspektren des Chinolin-substituierten Hydrazons in n -Hexan (A) und MeCN (B) mit den korrespondierenden PSS nach 420 nm (grün) und 365 nm (orange) Belichtung.

gieren.^[129-132] Die Erhöhung ihrer Basizität im angeregten Zustand begünstigt die Ausbildung von intramolekularen Wasserstoffbrückenbindungen, die mit einer drastischen Änderung des Dipolmoments und einer Geometrieänderung einhergehen.^[133] Die umgekehrte Photoreaktion zeigte eine moderate Effizienz von 6.8%. Das thermodynamisch stabile *Z*-Isomer weist im unpolaren *n*-Hexan eine Absorption bei etwa 430 nm auf, während das polare MeCN für eine hypsochrome Verschiebung um 16 nm sorgt (Abb. 4.15 B). Die vollständige Photokonversion von *Z* → *E* in Folge einer 420 nm Belichtung ist in beiden Lösungsmitteln nicht möglich, was die spektral breiten Schultern im Bereich von 400-460 nm illustrieren. Die dreifach niedrigere Quantenausbeute der *Z* → *E* Konversion in Toluol^[44] geht mit einer stabileren intramolekularen Wasserstoffbrückenbindung im *Z*-Isomer einher, weshalb kein vollständiger Konversionsprozess in den stationären Spektren beobachtet wurde. Während in *n*-Hexan ein Umsatz von 87% des *Z*-Isomers zu beobachten ist, ist die Konversion im polaren MeCN weniger effizient und beträgt nur 50%. Die höhere Polarität des Solvens scheint die *Z* → *E* Isomerisierung zu hemmen und die interne H-Bindung zu stärken. In der umgekehrten *E* → *Z* Photoreaktion nach 365 nm Belichtung ist jedoch im Gegensatz zu MeCN, im unpolaren *n*-Hexan eine vollständige Bildung des *Z*-Isomers zu beobachten (Abb. 4.15 A).

Über zeitaufgelöste transiente Spektroskopie wurde die Isomerisierung beider Photoreaktionen untersucht, um Aufschluss über ihre Dynamik im angeregten Zustand und darüber hinaus einen näheren Einblick in den Charakter der H-Bindung zwischen dem Chinolinakzeptor und dem Hydrazongerüst zu erlangen. Die Messung der *Z* → *E* Isomerisierung erfolgte mit einer Anregungswellenlänge von 420 nm und einer kontinuierlichen Gegenbelichtung mit 365 nm in beiden Lösungsmitteln. Die Kurzzeitdynamiken in *n*-Hexan und MeCN unterscheiden sich nur minimal, weswegen sie hier zusammen diskutiert werden und an gegebener Stelle auf Unterschiede eingegangen wird.

Z → E Photoisomerisierung

Die TA-Daten (Abb. 4.16) weisen insgesamt vier Beiträge in *n*-Hexan und fünf in MeCN auf, wobei zwei positive ESA Banden bei 370 nm (ESA1) und 490 nm (ESA2) zentriert sind und ein zusätzlicher positiver Beitrag um 480 nm (hot GS) präsent ist. Die negative Bande beschreibt den GSB bei 420 nm. Anders als in *n*-Hexan, wird in MeCN eine positive Signatur am Ende des Messfensters bei 430 nm beobachtet (Grundzustandsabsorption (engl. *ground-state absorption*) (GSA)).

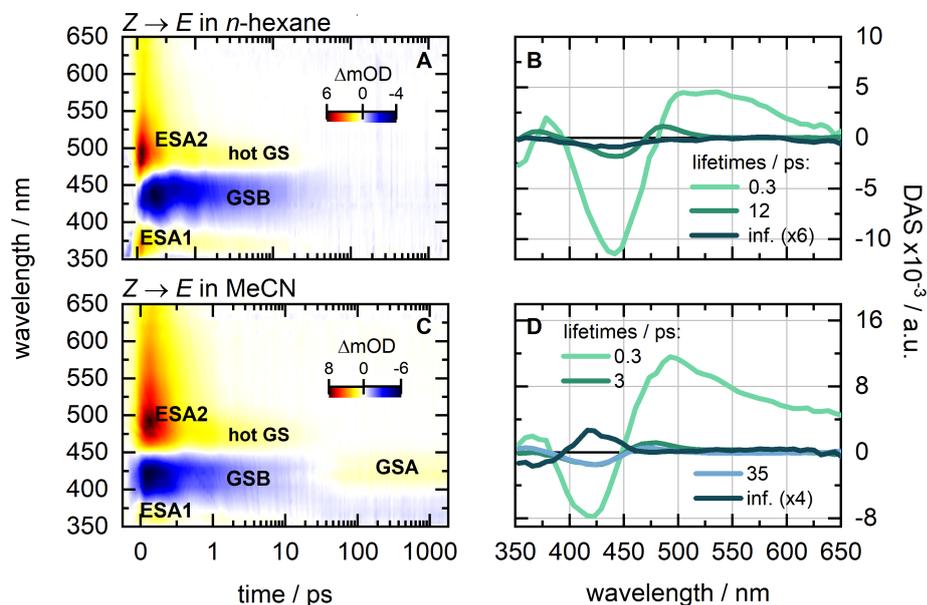


Abbildung 4.16. Transiente Absorptionsdaten der Z → E Photoreaktion in *n*-Hexan (A) und MeCN (C) bei einer Anregungswellenlänge von 420 nm und deren dazugehörigen zerfallsassoziierten Spektren (B,D).

Direkt nach der Photoanregung des Z-Isomers sind beide ESA-Banden (ESA1 und ESA2) ausgebildet. Der Zerfall der ESA1- und ESA2-Beiträge wird durch die erste Lebenszeit (0.3 ps) und die positiven Amplituden in *n*-Hexan beschrieben (Abb. 4.16 B,D). In MeCN hingegen findet nach Anregung des Z-Isomers eine ultraschnelle Schwingungsrelaxation entlang der Franck-Condon-Region innerhalb 0.3 ps in den S₁-Zustand statt, bis sich mit der zweiten Lebensdauer (3 ps) der angeregte Zustand abbaut. Der Zerfall dieses Zustands wird durch die Bildung eines heißen Grundzustands

(hot GS) begleitet. Mit dem Abklingen des heißen GS innerhalb 12 ps in *n*-Hexan und 35 ps in MeCN, wird mit der selben Zeit der GSB repopuliert. Darüber hinaus beschreibt die dritte Lebenszeit (35 ps) in MeCN die Bildung einer positiven Signatur im Bereich von 410-440 nm (Abb. 4.16 C,D), die in *n*-Hexan nicht beobachtet wird (Abb. 4.16 A,B). Das residuale Spektrum weist allerdings eine schwache negative Signatur in *n*-Hexan bei 440 nm auf, die auf die Formation einer Spezies hinweisen könnte (Abb. 4.17 B). Im Fall der *Z* → *E* Konversion in MeCN ist eine ausgeprägte positive Bande (GSA) bis zum Ende der Messzeit zu erkennen, die auch in den zugehörigen transienten Spektren reflektiert wird (Abb. 4.17). Der positive Beitrag könnte möglichen metastabilen *Z*-Rotameren im Grundzustand zugeordnet werden.

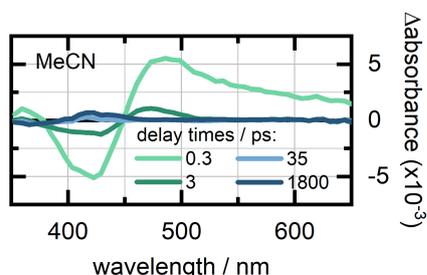


Abbildung 4.17. Transiente Spektren der *Z* → *E* Photokonversion bei verschiedenen Verzögerungszeiten in MeCN.

Da das *E*-Photoprodukt bei etwa 370 nm absorbiert (siehe Abb. 4.15), kann in diesem Fall nicht von einer vollständigen Bildung des *E*-Isomers ausgegangen werden. Cigáñ *et al.* berichteten bereits über die Bildung metastabiler *Z*-Intermediate im angeregten Zustand, bei der sich über eine Rotation der N-N-Bindung ein lokales Minimum auf der S_1 -Energieoberfläche formt.^[44] Die *Z*-Intermediate werden dabei durch ihre schwache H-Bindung stabilisiert. Dies steht im Einklang mit den stationären Studien und würde die ineffiziente Umsetzung zur *E*-Konfiguration erklären. Des Weiteren wurde ebenfalls beobachtet, dass MeCN die Reaktion im angeregten Zustand des *Z*-Isomers zu seinen metastabilen Intermediaten, aufgrund der Veränderung des Dipolmoments, verlangsamt. Daher wird angenommen, dass das hier vorgestellte Hydrazon durch einen konkurrierenden Pfad und der damit einhergehenden geringen Quantenausbeute,^[134] ebenfalls *Z*-Intermediate ausbildet, die eine positive Bande bei 430 nm zeigen. Trotz der Chinolineinheit und eines damit erwarteten intramolekularen Protonentransfers im angeregten Zustand (engl. *excited-state intramolecular proton transfer*) (ESIPT), weist dieses Hydrazon-derivat keinen Protonentransfer von der NH-Gruppe zum Chinolinstickstoff auf. Die *Z* → *E* Isomerisierung zeigt lediglich sehr schnelle Reaktionsdynamiken, wobei nur in MeCN eine GSA bei langen Verzögerungszeiten gebildet

wird. Da während der gesamten Messdauer in beiden Lösungsmitteln keine Bildung des *E*-Photoproduktes in beiden Lösungsmitteln beobachtet wurde, wird davon ausgegangen, dass die Bildung auf längeren Zeitskalen nach Zerfall der GSA stattfindet. Aufgrund der Ergebnisse konnte ein Reaktionspfad in beiden Lösungsmitteln erstellt werden (Abb. 4.18).

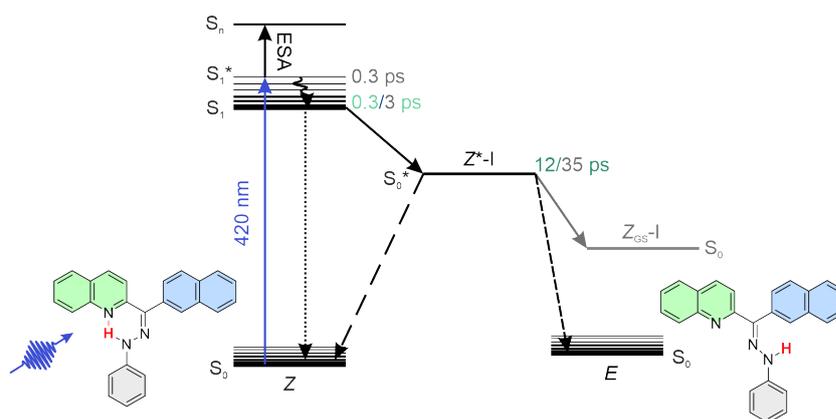


Abbildung 4.18. Reaktionsschema der *Z* → *E* Photoreaktion des H_{CN} . Schwarze Pfeile indizieren die Richtung der jeweiligen Prozesse über die Bildung eines angeregten Z^* -Intermediats (Z^*-I) im heißen GS und anschließender Relaxation in den Grundzustand des *E*-Photoprodukts oder einer Repopulation zum Grundzustand des *Z*-Hydrazons zurück. Graue Pfeile indizieren den Reaktionsunterschied in MeCN über ein zusätzliches *Z*-Intermediat im Grundzustand ($Z_{GS}-I$). Der blaue vertikale Pfeil illustriert die Anregung in den angeregten Zustand des *Z*-Isomers. Die grauen Lebensdauern geben die Zeiten in MeCN an, während sich die farbigen Zeiten auf *n*-Hexan beziehen.

***E* → *Z* Photoisomerisierung**

Die Dynamik der *E* → *Z* Rückreaktionen wurden mit einem 350 nm Anregungspuls und einer Gegenbelichtung mit 420 nm beobachtet. Die Dynamik weist bereits unmittelbar nach Anregung eine erhebliche Lösungsmittelabhängigkeit auf (Abb.4.19). In beiden Messungen sind zwei dominante, spektral breite ESA Banden (ESA1 und ESA2), ein zeitlich langes GSB Signal bei 370 nm und eine weitere positive Signatur (440 nm) bei längeren Verzögerungszeiten zu erkennen.

Beide dominanten ESA Signaturen bei 425 nm und 600 nm zerfallen innerhalb von 0.8 ps in *n*-Hexan (Abb. 4.19 A) und werden durch eine markante positive Amplitude im DAS beschrieben (Abb. 4.19 B,D). Der gleichzeitige Zerfall beider Banden impliziert, dass sie dem selben angeregten Zustand zugeordnet werden können. Nach dem Abklingen des angeregten Zustands

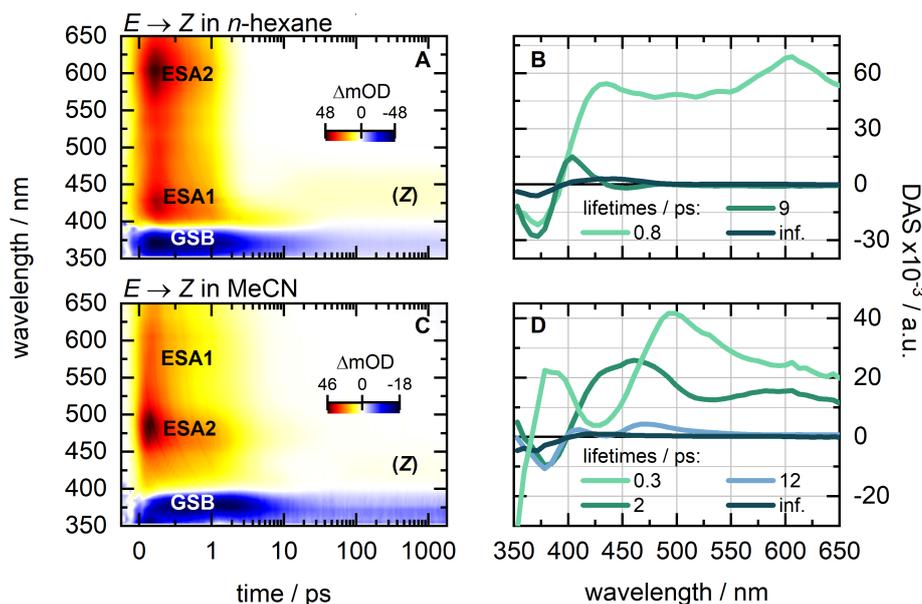


Abbildung 4.19. Transiente Absorptionsdaten der $E \rightarrow Z$ in n -Hexan (A) und MeCN (C) bei einer Anregungswellenlänge von 350 nm und deren dazugehörigen zerfallsassoziierten Spektren (B,D).

und eines anschließenden Kühlprozesses im Grundzustand, der mit einer Lebensdauer von 9 ps einhergeht, ist die Bildung eines positiven Beitrags im Bereich von 400-450 nm zu erkennen. Die Formation dieser rotverschobenen Bande wird durch die negative Amplitude bei 450 nm (Abb. 4.19 B) beschrieben. Der intensivere positive Beitrag kann spektral der Grundzustandsabsorption des Z -Isomers um 440 nm zugeordnet werden (Abb. 4.15) und stellt daher eine Produktabsorption des Z -Hydrazons dar. Bei der $E \rightarrow Z$ Isomerisierung in MeCN (Abb. 4.19 C) findet zu Beginn der partielle Zerfall von ESA1 statt, der mit der dominanten positiven Amplitude im DAS, innerhalb von 0.3 ps, beschrieben wird. Nach anfänglichem Abklingen der ESA1-Bande, zerfällt ebenso ESA2 und der restliche angeregte Zustand mit der zweiten Komponente von 2 ps, was durch die breite positive Amplitude dargestellt wird. Anschließend erfolgt mit der dritten Lebensdauer (12 ps) ein zusätzlicher Abbau zweier positiver, schmaler Banden bei 420 nm und 470 nm, dargestellt durch die beiden positiven Amplituden (Abb. 4.19 B,D). Diese Dynamik könnte auf mögliche instabile E -Konformere im angeregten Zustand hinweisen. Auffällig ist auch hier die dauerhafte Präsenz der GSB-Signatur, was auf die Bildung einer neuen Spezies zurückzuführen ist.

Das residuale Differenzspektrum in MeCN weist, wie auch in *n*-Hexan, eine spektral positive Amplitude bei 440 nm auf. Aus diesem Grund kann in beiden Fällen von einer Photoproduktbildung des *Z*-Isomers ausgegangen werden. Der Unterschied beider Banden in ihrer Intensität lässt sich mit der unterschiedlichen Polarität der Lösungsmittel begründen. Zusätzlich ergaben die experimentellen Daten kleinere Quantenausbeuten in MeCN im Vergleich zu Toluol,^[44] welches sich von *n*-Hexan nicht stark unterscheidet. Die *E* → *Z* Reaktionsdynamiken in beiden Lösungsmitteln erwiesen sich als effizienter als die Rückreaktion, was auf eine barrierefreie Rotation um die N=C-Bindung schließen lässt. Die Darstellung des Reaktionsmechanismus ist in Abb. 4.20 zu sehen.

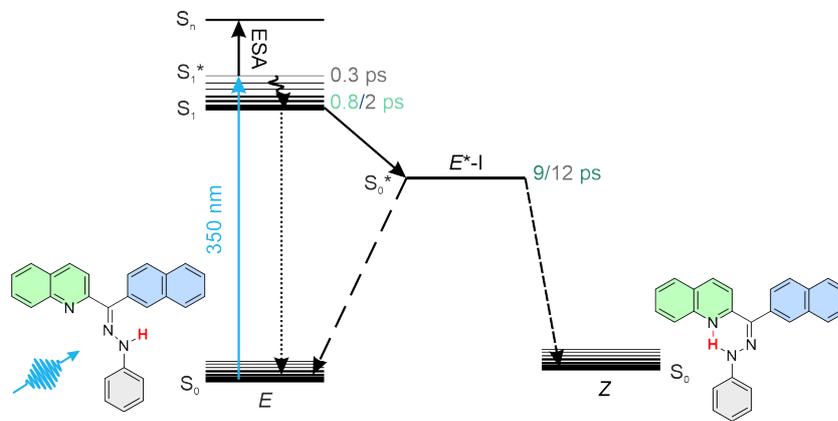


Abbildung 4.20. Reaktionsschema der *E* → *Z* Photoreaktion des H_{CN} . Schwarze Pfeile indizieren die Richtung der jeweiligen Prozesse über die Bildung eines angeregten E^* -Intermediats (E^*-I) und anschließender Relaxation in den Grundzustand des *Z*-Photoprodukts. Graue Zeiten indizieren die Lebensdauern in MeCN, während farbige Zeiten die Lebensdauern in *n*-Hexan beschreiben. Der blaue vertikale Pfeil illustriert die Anregung in den angeregten Zustand des *E*-Isomers.

BENZOTHIAZOL - NAPHTHALIN HYDRAZON (H_{BN})

Ein weiteres hier vorgestelltes Hydrazonderivat (H_{BN}) trägt wie das vorherige Hydrazon einen Phenylsubstituenten als Stator. Um die Rotverschiebung beider Isomere, insbesondere aber die des *E*-Konformers zu gewährleisten, wurde Naphthalin (N) als zusätzlicher Substituent eingesetzt (Abb. 4.21).

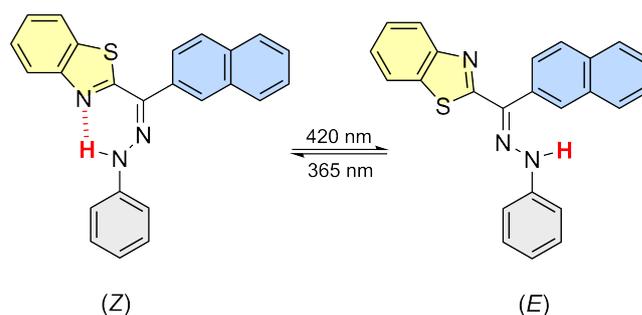


Abbildung 4.21. Lichtinduzierte Isomerisierung der $Z \rightarrow E$ Reaktion mit 420 nm, sowie der $E \rightarrow Z$ Rückkonversion mit 365 nm Belichtung des Naphthalin (blau)-Benzothiazol (gelb)-substituierten Hydrazons H_{BN} .

Als Ersatz der Chinolineinheit wurde Benzothiazol (B, gelb) als neue Arylkomponente verwendet, das die interne H-Bindung unterstützt. Das Ziel war die Schwächung der intramolekularen H-Bindung des angeregten *Z*-Isomers und damit die Erleichterung der $Z \rightarrow E$ Photoisomerisierung. Außerdem sollte die thermische Rückkonversion von $E \rightarrow Z$ verlangsamt werden. Dies geschieht durch Destabilisierung des Inversionsübergangszustands aufgrund der Abstoßung der freien Elektronenpaare des Imin-Stickstoffs und der Thiazoleinheit. Kinetische und photophysikalische Parameter wurden hauptsächlich von Cigáň *et al.* in Toluol untersucht,^[135] während im Folgenden vermehrt auf den photochromen Charakter in *n*-Hexan und MeCN eingegangen wird. Cigáň *et al.* fanden heraus, dass die thermische Stabilität des metastabilen *E*-Isomers in Toluol und bei Raumtemperatur 21 Jahre beträgt und daher eine 3.5-fach höhere Halbwertszeit aufweist, als das zuvor vorgestellte Chinolinderivat (Abb. 4.14). Die Halbwertszeit für das metastabile *Z*-Isomer beträgt sogar >600 Jahre, was es zu einem potentiellen Kandidaten in den technischen Anwendungen, wie z.B. in der Datenspeicherung oder Energiewandlung macht.

Des Weiteren zeigt ihre thermische Stabilität eine geringere Abhängigkeit von dem Phenylsubstituenten, im Vergleich zu dem zuvor beschriebenen Chinolinderivat und anderen vorgestellten Pyridinhydrazonen.^[44] Die Trennung der Absorptionsmaxima konnte in unpolaren Lösungsmitteln, wie *n*-Hexan realisiert werden (Abb. 4.22). In MeCN hingegen ist eine hypsochrome Verschiebung der *Z*-Absorptionsbande zu erkennen und die Trennung beider Isomere fällt geringer aus. Das *Z*-Isomer weist eine Absorption im längeren Wellenlängenbereich (413 nm in *n*-Hexan, 400 nm in MeCN) auf als sein *E*-Isomer bei etwa 375 nm. Aufgrund der H-Bindungsschwächung im *Z*-Konformer, ist die thermodynamische Stabilität beider Isomere vergleichbar ($\Delta_r G \geq -2$ kcal/mol).^[135] Eine vollständige Konversion von *Z* zu *E* konnte nach Belichtung mit 420 nm nur in *n*-Hexan beobachtet werden, während sich in MeCN ein Gemisch aus beiden Isomeren bildet (PSS₄₂₀). Der PSS nach 365 nm Belichtung von *E* in beiden Lösungsmitteln zeigt nur in MeCN eine komplette Bildung des *Z*-Photoprodukts. In *n*-Hexan hingegen ist keine vollständige Umsetzung zu beobachten, was auf verbleibendes *E* hinweist. Um die Kurzzeitdynamiken dieses Systems mit denen des H_{CN} zu vergleichen, wurden TA-Messungen beider hier vorgestellten Photoreaktionen unternommen.

Z → E Photoisomerisierung

Die *Z* → *E* Photoisomerisierung erfolgte mit einem Anregungspuls von 420 nm und einer dauerhaften Rückbelichtung mit 365 nm, um während der gesamten Messung die Akkumulation des *Z*-Isomers zu gewährleisten. Die Dynamik in *n*-Hexan (Abb. 4.23 A) weist zwei ESA Signaturen (370 nm und 530 nm), eine zusätzliche negative Bande, die dem GSB bei 425 nm zugeordnet werden kann und einen schwachen positiven Beitrag bei 415 nm auf.

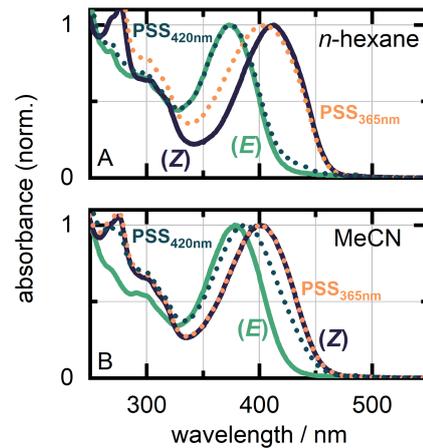


Abbildung 4.22. Statische Absorptionsspektren des *E*- und *Z*-Isomers des Benzothiazol-substituierten Hydrazon in *n*-Hexan (A) und MeCN (B), sowie der PSS nach 365 nm (orange) und 420 nm (dunkelgrün) Belichtung.

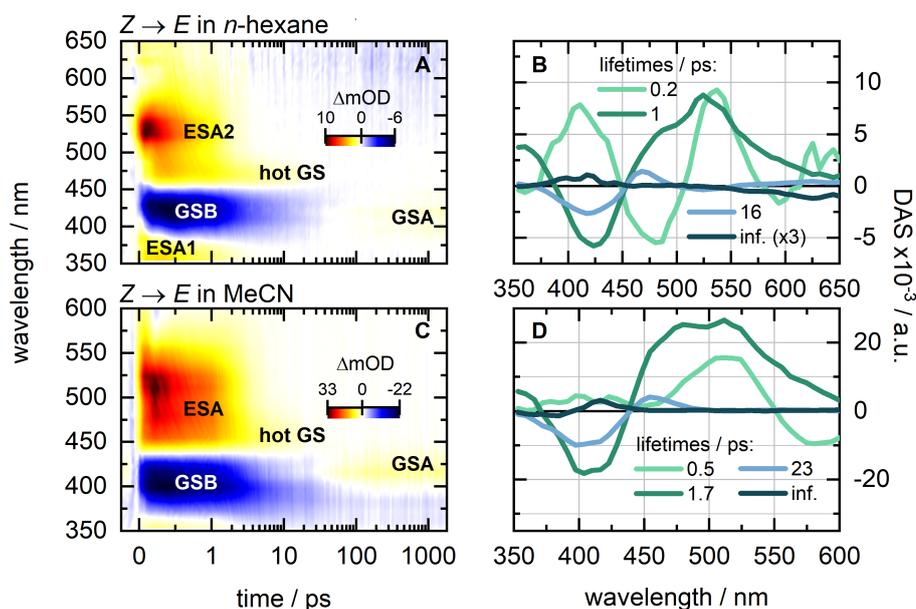


Abbildung 4.23. Transiente Absorptionsdaten der $Z \rightarrow E$ Reaktion in *n*-Hexan (A) und MeCN (C) bei einer Anregungswellenlänge von 420 nm und deren dazugehörigen zerfallsassoziierten Spektren (B,D).

Nach selektiver Anregung des *Z*-Hydrazons ist eine zweibandige ESA Struktur zu erkennen, die ultraschnell mit der ersten Lebensdauer (0.2 ps) zerfällt (Abb. 4.23 B) und zeitgleich die GSB Bande kompensiert. Das Abklingen beider ESA Banden wird durch die Bildung einer weiteren positiven Signatur bei 470 nm begleitet (Abb. 4.23 B). Theoretische Berechnungen von Cigáñ und Mitarbeitern ergaben lokale Minima auf der potentiellen Energieoberfläche des *Z*-Isomers, was zu einem metastabilen *Z*-Intermediat im angeregten Zustand führt.^[135] Die Bildung der positiven Bande innerhalb 1 ps führt zu der Erholung des GSB Signals bei 420 nm und kann dem heißen Grundzustand zugeschrieben werden. Die Moleküle im heißen Grundzustand kühlen mit einer Lebensdauer von 16 ps ab (Abb. 4.23 B). Danach bildet sich eine schwache und spektral schmale GSA Signatur bei 420 nm, die nicht eindeutig dem Photoprodukt *E* zugeordnet werden kann. TD-DFT Berechnungen ergaben einen möglichen ES IPT Prozess, der mit der N-N-Rotation gekoppelt ist, die jedoch ohne die Bildung des *E*-Isomers erfolgt. Dies bedeutet, dass eine Verzweigung im angeregten Zustand der *Z*-Intermediate möglich ist, in dem ein Teil der Moleküle aufgrund ihrer ermittelten quasi-Planarität das *E*-Photoprodukt bilden und der Rest über einen ES IPT und

anschließenden intramolekularen Protonentransfer im Grundzustand (engl. *Ground state intramolecular proton transfer*) (GSIPT) zum *Z*-Isomer zurück relaxiert. Die Kurzzeitdynamiken in MeCN (Abb. 4.23 C) weisen etwas höhere Lebensdauern als im unpolaren Lösungsmittel auf. Zu Beginn der Messung ist eine spektral sehr dominante ESA Bande (450-550 nm) präsent, die innerhalb von 0.5 ps zerfällt (Abb. 4.23 D). Nach dem vollständigen Zerfall des angeregten Zustands (1.7 ps), bildet sich auch in MeCN eine schwächere positive Bande bei 450 nm. Dieser heiße Grundzustand kühlt mit einer Lebensdauer von 23 ps ab. Ähnlich wie in *n*-Hexan ist ein schwacher positiver Beitrag am Ende des Messfensters zu erkennen, der bei etwa 420 nm zentriert ist und sich mit dem GSB des *Z*-Isomers überlagert. Um die vollständige Lebenszeit dieser Komponente in beiden Lösungsmitteln abschätzen und interpretieren zu können, wurden Blitzlichtphotolyse Messungen (Abb. 4.24) im Bereich beider GSA Banden mit einer Anregungswellenlänge von 420 nm und einer Gegenbelichtung mit 365 nm durchgeführt.

Jeweils eine Transiente wurde in *n*-Hexan und MeCN bei 415 nm (Abb. 4.24 A) und 425 nm (Abb. 4.24 B) gemessen. Das positive Signal beider Transienten in *n*-Hexan und MeCN weist einen Zerfall im frühen Mikrosekundenbereich (ca. 4 μ s) auf und ist deshalb lösungsmittelunabhängig. TD-DFT Rechnungen von Cigañ *et al.* ergaben, dass es sich bei diesem positiven Beitrag zum einen um einen höherenergetischen Grundzustand durch GSIPT handelt, der auf der μ s-Skala zerfällt. Dies stimmt mit den Blitzlichtphotolysemessungen überein

(Abb. 4.24). Zum anderen stellt die positive Signatur eine GSA-Bande dar (Abb. 4.23), die dem *E*-Photoprodukt bei 380 nm zugeordnet werden kann und ebenfalls mit 4 μ s zerfällt. Mit Hilfe der theoretischen Resultate und zeitaufgelösten Messungen ist es möglich ein Reaktionsschema der *Z* \rightarrow *E* Photoreaktion aufzustellen (Abb. 4.25). Es wurde an dieser Stelle nur eines der möglichen GSIPT Rotamere (Z_p -I.) abgebildet.

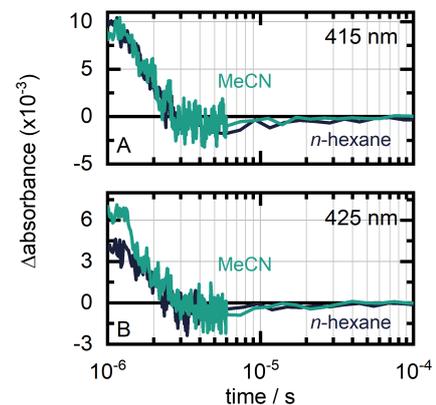


Abbildung 4.24. Blitzlichtphotolyse Messungen der *Z* \rightarrow *E* Isomerisierung nach Anregung mit 420 nm im Bereich von 415 nm (A) und 425 nm (B) in *n*-Hexan und MeCN.

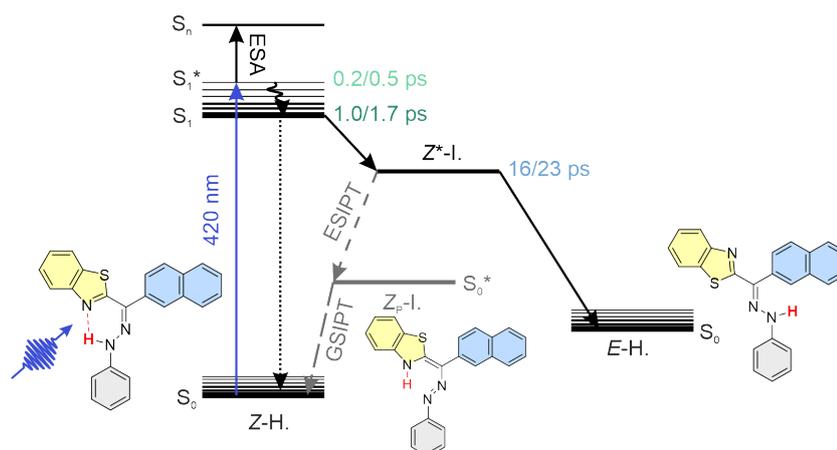


Abbildung 4.25. Reaktionsschema der $Z \rightarrow E$ Photoreaktion des Benzothiazol-substituierten Hydrazons (Z-H.). Schwarze Pfeile indizieren die Richtung der jeweiligen Prozesse über die Bildung eines angeregten Z^* -Intermediats ($Z^*-I.$) und anschließender Relaxation in den Grundzustand des E -Photoprodukts ($E-H.$) oder über einen ES IPT zu einem GS IPT Rotamer ($Z_p-I.$) zum Grundzustand zum Z -Hydrazon (Z-H.) illustriert durch graue Pfeile. Der blaue vertikale Pfeil illustriert die Anregung in den angeregten Zustand des Z-H. Die angegebenen Lebensdauern beziehen sich auf die Messungen in n -Hexan (links) und MeCN (rechts).

$E \rightarrow Z$ Photoisomerisierung

Die $E \rightarrow Z$ Rückkonversion erfolgte mit einer Anregungswellenlänge von 365 nm und einer Gegenbelichtung von 420 nm.

Die TA-Messungen in beiden Lösungsmitteln (Abb. 4.26) weisen insgesamt vier Signaturen auf, wobei zur Beschreibung der Messung in MeCN eine zusätzliche Lebenszeit benötigt wurde, um die Daten korrekt zu beschreiben (Abb. 4.26 C). Die Messungen werden von zwei spektral breiten ESA Banden bei 450 nm (ESA2) und 550 nm (ESA1) dominiert, sowie von einem positiven Signal bei längeren Verzögerungszeiten (420 nm). Der GSB Beitrag ist jeweils bei 370 nm lokalisiert. Zu Beginn der Messung ist eine breite ESA1 Bande (550 nm) zu erkennen, die innerhalb der ersten Lebensdauer zerfällt. Dieses ultraschnelle Verlassen der Franck Condon Region innerhalb 0.2 ps in beiden Lösungsmitteln, führt zu einer Bildung der ESA2 Signatur bei 450 nm (Abb. 4.26 B,D). Die Bildung dieses Zustands wird in Abb. 4.27, S2) deutlich. Die spektral breite ESA2 Bande zeigt Beiträge bis in den kürzeren Wellenlängenbereich und kompensiert daher den GSB Beitrag bei 370 nm (Abb. 4.27 S2). Das Abklingen des angeregten Zustands des E -Isomers äußert sich in der Bildung eines heißen Grundzustands und der positiven Amplitude im

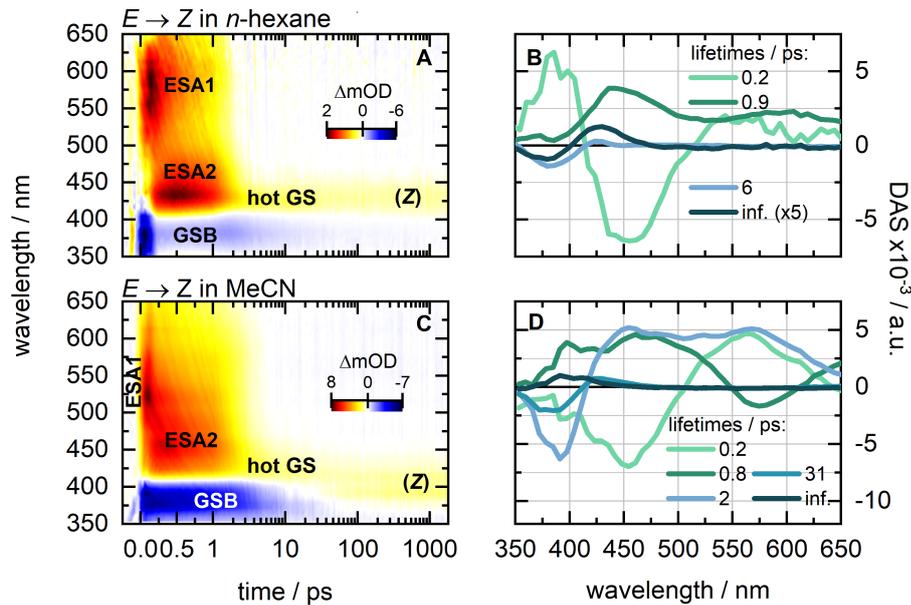


Abbildung 4.26. Transiente Absorptionsdaten der $E \rightarrow Z$ Reaktion in n -Hexan (A) und MeCN (C) bei einer Anregungswellenlänge von 365 nm und deren dazugehörigen zerfallsassoziierten Spektren (B,D).

Bereich von 400-450 nm (Abb. 4.27). Die E -Moleküle im heißen Grundzustand weisen in n -Hexan eine deutlich schnellere Schwingungskühlung (6 ps) auf, als im polaren Solvens (31 ps).

In MeCN hingegen ist der Zerfall des angeregten Zustands erst nach 2 ps abgeschlossen, was mit einem anschließenden Kühlprozess (31 ps) in den Grundzustand des Photoproduktes einhergeht (Abb. 4.26 D). Dieser Zerfallsprozess wird in Abb. 4.27 verdeutlicht. Abschließend ist eine verbleibende positive Signatur in beiden Lösungsmitteln zu erkennen, die sich durch die positive Amplitude, sowohl im DAS (Abb. 4.26 B,D) und in den EADS (Abb. 4.27 A,B) äußert. In n -Hexan manifestiert sich die Bande bei 425 nm, während ihre spektrale Absorption in MeCN blauverschoben ist und bei 400 nm lokalisiert ist. Aufgrund der spek-

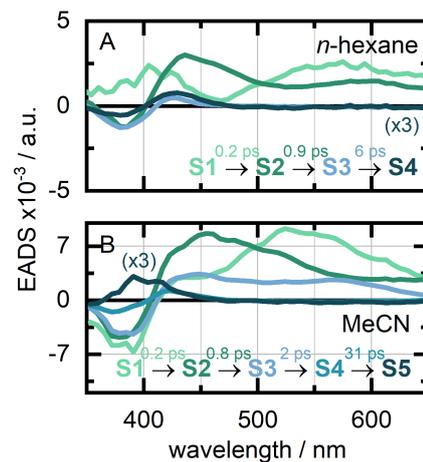


Abbildung 4.27. Evolutionsassoziierte Differenzspektren der $E \rightarrow Z$ Reaktion mit den entsprechenden Lebensdauern in n -Hexan (A) und MeCN (B).

tralen Übereinstimmung mit den stationären Absorptionsspektren (Abb. 4.22), kann davon ausgegangen werden, dass es sich in MeCN um die reine Bildung des Z-Photoprodukts handelt. Die statischen Studien in *n*-Hexan zeigten bereits, dass eine Belichtung mit 365 nm keine reine Bildung des Z-Isomers ermöglicht und aus diesem Grund in den TA-Messungen nur von einer überwiegenden Formation des Z-Photoproduktes gesprochen werden kann, was die Rotverschiebung der positiven Bande im residualen Spektrum impliziert. Die TD-DFT Berechnungen von Cigáñ *et al.* ergaben keine stabile Struktur für das *E*-Konformer im angeregten Zustand, was auf eine barrierefreie Umwandlung über eine CI in den Grundzustand des Photoprodukts schließen lässt.^[135] Diese stellt jedoch einen weniger produktiven Pfad in Richtung Photoprodukt dar, da die Quantenausbeute der *E* → *Z* Isomerisierung, laut Cigáñ *et al.* in Toluol nur etwa 2% beträgt. Aufgrund der experimentellen Daten und zusätzlichen TD-DFT Berechnungen von Cigáñ *et al.*, lässt sich ein Reaktionsschema der *E* → *Z* Photoisomerisierung aufstellen (Abb. 4.28).

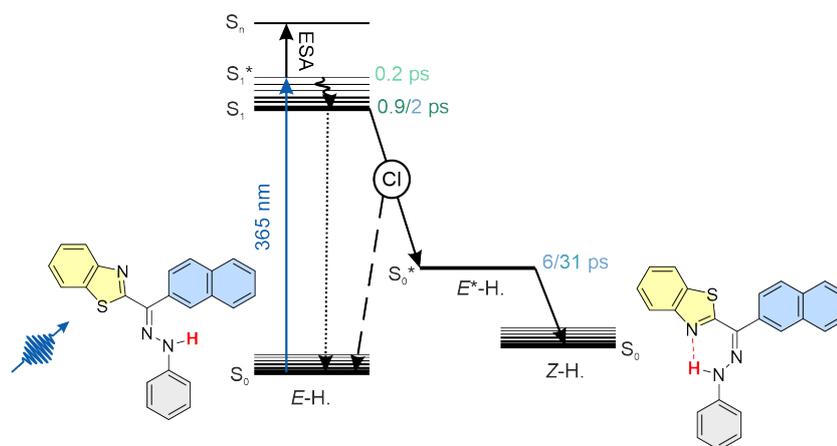


Abbildung 4.28. Reaktionsschema der *E* → *Z* Photoreaktion des Benzothiazol-substituierten Hydrazons (*E*-H.). Schwarze Pfeile indizieren die Richtung der jeweiligen Prozesse in unterschiedlichen Zuständen des *Z*-Photoprodukts (*Z*-H.) und *E*-Hydrazons (*E*-H.) über die CI. Der blaue vertikale Pfeil illustriert die Anregung in den angeregten Zustand des *E*-H. Die angegebenen Lebensdauern beziehen sich auf die Messungen in *n*-Hexan (links) und MeCN (rechts).

PROTONENTRANSFERPROZESS IN EINEM HYDRAZON-AZOBENZOL
TAUTOMERISIERTEN CHINOLIN-BENZOTHAZOL HYDRAZON (H_{CB})

Neben ihren typischen *E*-/*Z*-Isomeren, können Hydrazone auch in ihrer tautomeren Azobenzolform vorliegen, was typischerweise zu einem prototropen Gleichgewicht führt. Liebermann entdeckte erstmals, dass ein labiles Hydroxyproton in 1-Phenylazo-2-naphthol eine Verbindung mit einem Stickstoffatom der Azogruppe eingeht und konnte somit dieses Gleichgewicht beweisen.^[136] Die photoinduzierte Tautomerie findet über einen ESIPT statt, bei dem ein Hydroxyl- oder Aminproton transferiert wird. Durch eine bereits bestehende Wasserstoffbrückenbindung wird dieses Proton auf den Carbonylsauerstoff oder wie in diesem Fall, auf den aromatischen Stickstoff übertragen. Diese strukturelle Veränderung äußert sich in der Veränderung der Löslichkeit, oder auch der Lage und Stärke der Absorptionsbanden. Vor allem Wasserstoffbrückenbindungen innerhalb eines Moleküls begünstigen ESIPT Prozesse, die unter anderem im Femtosekunden- Zeitbereich beobachtet werden können.^[137,138] Anders als im vorangegangenen Hydrazonde-derivat wurde bei dieser Hydrazonverbindung (H_{CB}) ein Benzothiazolsubstituent (B) verwendet, der nicht als Protonenakzeptor dient. Zusätzlich wurde eine Chinolinkomponente (C), die als Protonenakzeptor dient, eingesetzt. Als Stator wurde ein Pentafluorbenzol eingesetzt, um einen stärkeren induktiven elektronenziehenden Effekt im Molekül sicher zu stellen und somit die Elektronendichte am kovalent gebundenen Stickstoff zu schwächen und den Protonentransfer zu erleichtern (Abb. 4.29).

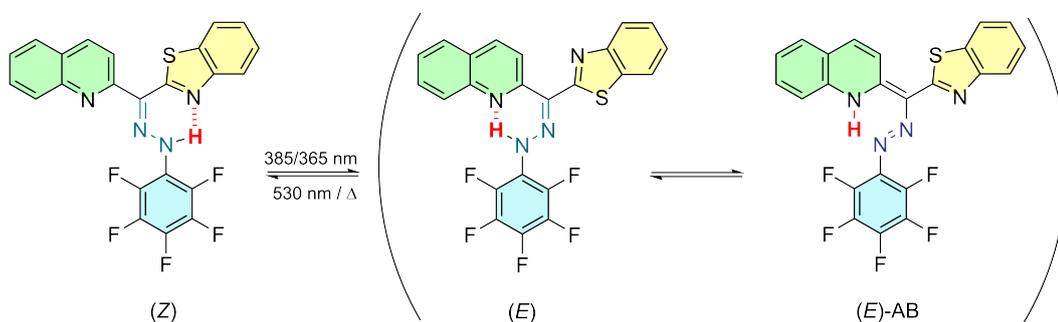


Abbildung 4.29. Lichtinduzierte Isomerisierung der $Z \rightarrow E$ Reaktion mit 365/385 nm Beleuchtung mit der im Gleichgewicht stehenden Azobenzolform (*E*)-AB und des (*E*)-Hydrazons, sowie der Rückkonversion $E/(E)\text{-AB} \rightarrow Z$ mit 530 nm und thermischen Relaxation zurück zum *Z*-Hydrazon.

Darüber hinaus wird zwischen den Wechselwirkungen der Fluoratome und dem restlichen System die Elektronenverteilung im Phenylring gestört, sodass sein Verhalten nicht mehr als aromatisches System fungiert.^[139] Dadurch sollte die N-N-Bindungsrotation, die den nicht-radiativen Zerfall begünstigt, aber für Phenylhydrazone üblich ist, umgangen werden. Das Gleichgewicht beider tautomerer Formen weist eine starke Lösungsmittelabhängigkeit auf, weshalb das im Folgenden vorgestellte Hydrazonderivat ausschließlich in *n*-Hexan untersucht wurde. Damit konnte umgangen werden, dass intermolekulare Wechselwirkungen zwischen Solvens und Molekül entstehen. Das Absorptionsmaximum des thermodynamisch stabilen *Z*-Isomers ist bei 385 nm lokalisiert. Eine Belichtung mit dieser Wellenlänge bewirkt zunächst eine bathochrome Verschiebung der Bande um etwa 10 nm (Abb. 4.30). Zusätzlich zu der Absorption bei 385 nm entsteht eine Bande im Bereich von 450-550 nm (Abb. 4.30, rotes Spektrum). Letztere nimmt mit der Dauer der Belichtung zu, was für die Bildung eines Photoproduktes spricht, da auch die Feinstruktur dieser Bande bis zum Ende der Belichtung präsent ist (Abb. 4.30).

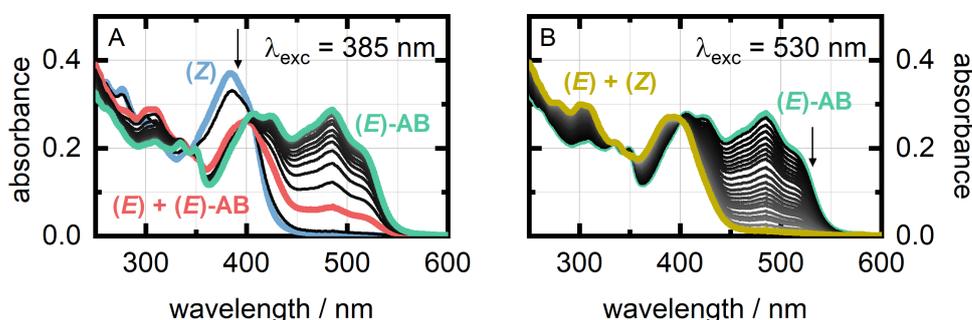


Abbildung 4.30. Photoschaltung von Hydrazon (H_{CB}) der $Z \rightarrow E$ Isomerisierung mit UV Belichtung, sowie dem gebildeten Gleichgewicht zwischen *E*-Hydrazon und (*E*)-AB und der umgekehrten Reaktion mit sichtbarem Licht.

Es ist davon auszugehen, dass es sich bei dieser Absorption um die Azobenzolform ((*E*)-AB) handelt, da sie zum einen eine unterschiedliche Bandenstruktur im Vergleich zu den Hydrazonen aufweist und sich andererseits eine separierte Absorption manifestiert. Die Absorptionsbande um 500 nm weist eine gewisse Schwingungsstruktur auf und besitzt zudem eine starke Intensität, weshalb es sich hierbei um die $\pi\pi^*$ -Bande der (*E*)-AB-Form handeln muss, auch wenn diese typischerweise im UV-Bereich absorbiert.^[40,140] Da die anfänglich rotverschobene Absorptionsbande mit der zusätzlich brei-

ten Bande einhergeht, handelt es sich um eine Mischpopulation des *E*-Hydrazons und (*E*)-AB. Darüber hinaus sind zwei weitere Absorptionen bei 400 nm und 420 nm präsent, wobei die 400 nm Bande auf das *E*-Isomer zurückzuführen ist. Die etwa gleich hohe Intensität dieser Absorptionen und die annähernd gleichen Extinktionskoeffizienten ϵ (Tab. 4.3) aus den theoretischen Berechnungen, bestätigen das zeitgleiche Vorliegen des *E*-Hydrazons (400 nm) und (*E*)-AB (500 nm).

Tabelle 4.3. Mit Hilfe von DFT-Berechnungen bestimmte Extinktionskoeffizienten aller Isomere in *n*-Hexan mit dem Theorieniveau B3LYP/6-31G*.

	(<i>Z</i>)	(<i>E</i>)	(<i>E</i>)-AB	(<i>Z</i>)-AB
$\epsilon / \text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$	32757	20392	22824	18696

Das *Z*-Hydrazon hingegen besitzt bei 385 nm das höchste ϵ aller möglichen isomeren Formen, wobei das (*Z*)-AB (550 nm), welches in den statischen Studien allerdings nicht beobachtet werden konnte, das niedrigste ϵ aufweist.

Die effiziente Umwandlung des (*E*)-AB zur Hydrazonstruktur erfolgt mittels sichtbaren Lichts. Nach Belichtung mit 530 nm bildet sich eine Absorptionsbande bei etwa 395 nm, die der spektralen Absorption bei 400 nm (*E* + *Z*-Hydrazon) ähnelt (Abb. 4.30 B). Allerdings ist keine Bildung des reinen *Z*-Isomers möglich, was auf eine hohe Energiebarriere zwischen dem *E*- und *Z*-Hydrazon hinweist. Da eine lichtinduzierte Reaktion nicht zum gewünschten *Z*-Hydrazon führt, wurde die Möglichkeit einer thermischen Rückkonversion untersucht. Dabei wurde die Verbindung zunächst mit 365 nm angeregt, um das Gleichgewicht auf die Seite des (*E*)-AB zu verschieben und anschließend eine Stunde bei 20 °C und 50 °C thermisch equilibriert. Eine Bildung des *Z*-Isomers ergab sich während der Messung bei Raumtemperatur (20 °C)

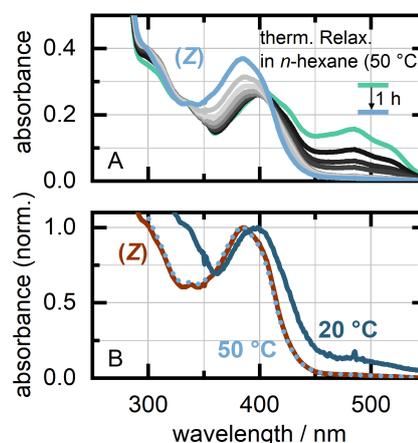


Abbildung 4.31. Thermische Rückreaktion innerhalb einer Stunde in *n*-Hexan bei 50 °C (A) und der Vergleich der thermischen Rückkonversion bei 20 °C (blau) und 50 °C (gepunktete Linie) von *E*-AB zum *Z*-Hydrazon nach vorangegangener Belichtung mit 365 nm und dem Startspektrum (braun) vor Belichtung des *Z*-Hydrazons.

nicht, da noch restliches (*E*)-AB präsent war (Abb. 4.31 B). Die Messung bei 50 °C (Abb. 4.31 A) ergab jedoch eine vollständige Rückkonversion innerhalb ~ 15 min ausgehend von (*E*)-AB zum *Z*-Hydrazon. Dieses Absorptionsspektrum gleicht dem Startspektrum des *Z*-Isomers vor Belichtung mit 365 nm, sodass von einer vollständigen Bildung des *Z*-Hydrazons ausgegangen werden kann (Abb. 4.31). Durch Temperaturerhöhung konnte somit innerhalb einer Stunde die Konversion zum Ausgangsisomer erreicht werden, während die Messung bei 20 °C restliches (*E*)-AB aufwies. Da das Absorptionsverhalten der einzelnen Spezies zu komplex ist, um die Banden den entsprechenden Isomeren zuzuordnen, wurden DFT-Berechnungen hinzugezogen. Diese ermöglichten die Zuordnung der einzelnen Spezies und somit die gezielte Anregung der beteiligten Isomere für die zeitaufgelösten Messungen. Die berechneten UV/Vis-Spektren wiesen eine bemerkenswerte Übereinstimmung mit den experimentellen Daten in *n*-Hexan (Abb. 4.32) auf. Die Absorptionsbande des *Z*-Hydrazons manifestiert sich, wie bereits beschrieben bei 385 nm (Abb. 4.32 A), während das *E*-Hydrazon eine Absorption bei 400 nm aufweist (Abb. 4.32). Die zusätzliche $\pi\pi^*$ -Absorptionsbande des (*E*)-AB bei 500 nm, ist im berechneten Spektrum des *E*-Isomers nicht existent. Aus diesem Grund bestätigt sich das Gleichgewicht beider Spezies, da das *E*-Isomer offensichtlich nicht separiert gebildet werden kann (Abb. 4.32 B).

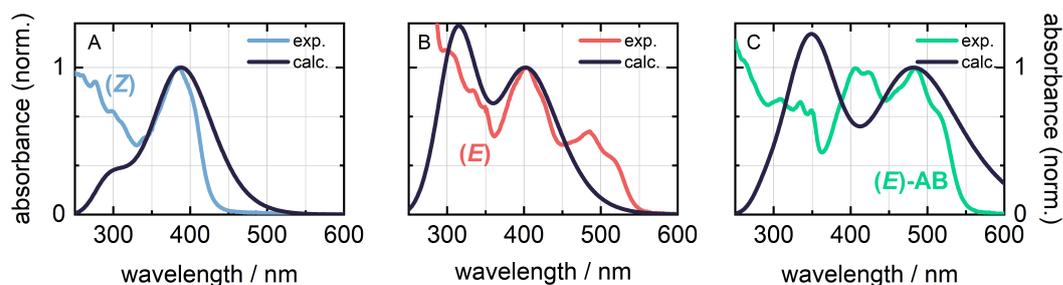


Abbildung 4.32. Absorptionsspektren des *Z*- und *E*-Hydrazons, sowie des *E*-AB in *n*-Hexan und den dazugehörigen berechneten UV/vis-Spektren, durchgeführt mit Hilfe des Theorieansatzes B3LYP/6-31G*.

Dies deutet darauf hin, dass das thermodynamische Gleichgewicht auf der Seite des (*E*)-AB liegt und dieses somit eine erhöhte Stabilität im Grundzustand aufweist. Die Rechnungen bestätigen, dass die spektral breite Absorptionsbande im Bereich von 450-550 nm, der Absorption des (*E*)-AB zuzuordnen ist (Abb. 4.32 C). Es wird angenommen, dass die Signatur des ex-

perimentellen Spektrums im Bereich von 400-420 nm, einen Beitrag des *E*-Hydrazons darstellt. Dies kann aufgrund spektraler Übereinstimmung und der Tatsache, dass das berechnete Spektrum keine Absorption in diesem Wellenlängenbereich aufzeigt, verdeutlicht werden.

Die zeitaufgelösten Messungen wurden mit zwei unterschiedlichen Anregungswellenlängen durchgeführt, um jedes zugängliche Isomer einzeln zu untersuchen. Da das *Z*-Hydrazon zu Beginn aller Messungen vorliegt, wird im Folgenden zunächst auf dessen $Z \rightarrow E + (E)$ -AB Isomerisierung eingegangen.

$Z \rightarrow E + (E)$ -AB Photoisomerisierung

Die $Z \rightarrow E$ Photoisomerisierung in *n*-Hexan wurde mit einer Anregungswellenlänge von 365 nm und einer Gegenbelichtung mit 530 nm charakterisiert. Die zeitaufgelösten Daten (Abb. 4.33) werden von vier Beiträgen dominiert. Nach Anregung des *Z*-Hydrazons ist ein GSB-Bitrag bei 380 nm und eine breite ESA-Bande (430-650 nm) vorhanden. Zu Beginn ist ein ultraschneller Zerfall der breiten ESA-Signatur innerhalb von 0.6 ps zu erkennen (Abb. 4.33), welcher durch die markante positive Amplitude im DAS beschrieben wird (Abb. 4.33 B). Das Abklingen dieser Bande wird von der Bildung eines spektral schmalen positiven Beitrags bei 470 nm begleitet.

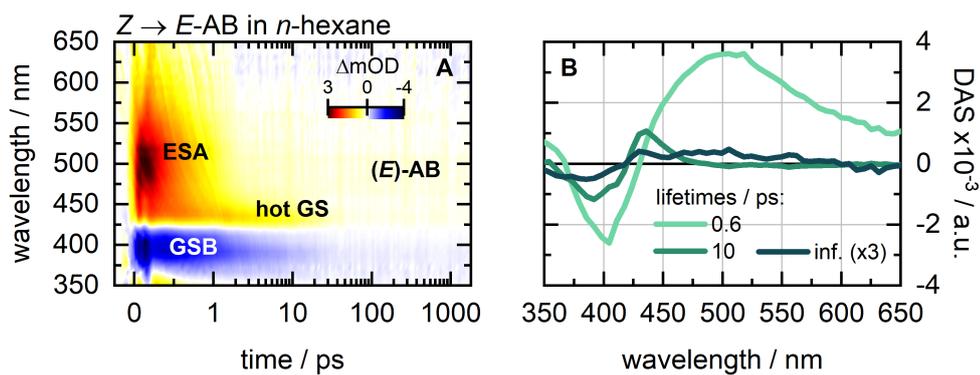


Abbildung 4.33. Transiente Absorptionsdaten der $Z \rightarrow E$ Reaktion in *n*-Hexan bei einer Anregungswellenlänge von 365 nm und deren dazugehörigen zerfallsassoziierten Spektren (B).

Da dieser Beitrag eine Rotverschiebung zum GSB-Signal aufweist, kann diese Signatur einem heißen Grundzustand zugeordnet werden. Dieser Zu-

stand besitzt eine Lebensdauer von 10 ps (Abb. 4.33 B), in der die *Z*-Isomere vermutlich wieder in den Grundzustand des Ausgangsmoleküls (*Z*-Hydrazon) relaxieren. Nach dem Zerfall des angeregten Zustands innerhalb 0.6 ps ist eine zusätzliche sehr schwache positive Signatur im Bereich von 430-550 nm zu beobachten, die im residualen Spektrum durch die positive Amplitude dargestellt ist (Abb. 4.33 B). Dieser Beitrag bildet sich unmittelbar nach dem Abklingen des angeregten Zustands, was auf die Bildung eines möglichen Photoprodukts (*E*)-AB hinweist. Der spektrale Bereich dieser Bande könnte hauptsächlich auf die Bildung des (*E*)-AB hinweisen (Abb. 4.32), da die spektrale Signatur dem stationären Absorptionsspektrum vergleichbar ist (Abb. 4.30). Dessen Formation könnten die leicht negativen Amplituden des zweiten Differenzspektrums (Abb. 4.33 B) bei 505 nm und 555 nm implizieren. Zusammenfassend lässt sich sagen, dass ein Teil der angeregten *Z*-Hydrazon Moleküle nach dem Verlassen des S_1 -Zustands über eine barrierefreie Umwandlung zu ihrem Photoprodukt reagieren, während der andere Teil über heiße *Z*-Isomere zurück zum Grundzustand des *Z*-Hydrazons relaxieren (Abb. 4.34).

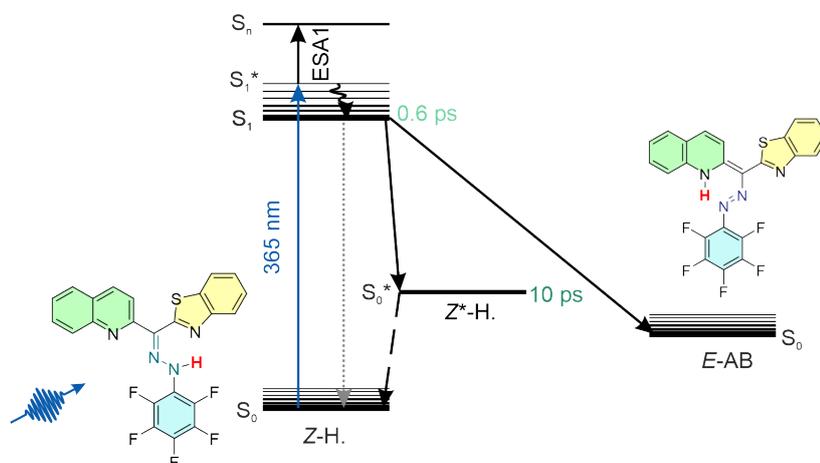


Abbildung 4.34. Reaktionsschema der Photoreaktion des *Z*-Hydrazons (*Z*-H.). Schwarze Pfeile verweisen auf die Richtung der jeweiligen Prozesse zum Photoprodukt *E*-AB und über einen heißen Grundzustand (Z^* -H.) zum *Z*-H. zurück (gestrichelte Linie). Der blaue Pfeil illustriert die Anregung in den angeregten Zustand des *Z*-H.

(E)-AB → (Z)-AB Photoisomerisierung

Die selektive Anregung des (E)-AB mit einer Wellenlänge von 520 nm und einer Gegenbelichtung mit 385 nm, um das (E)-AB zu reakkumulieren, erfolgte ebenfalls in *n*-Hexan. Die zeitaufgelöste Messung weist vier markante Beiträge auf, sowie langlebige Signale bis in den ns-Bereich (Abb. 4.35) detektiert wurden. Die Photoanregung des (E)-AB führt zu einer breiten negativen GSB- Signatur im Bereich von 400-550 nm, die die gleiche Feinstruktur aufweist, wie das stationäre Absorptionsspektrum des (E)-AB Isomers (Abb. 4.32).

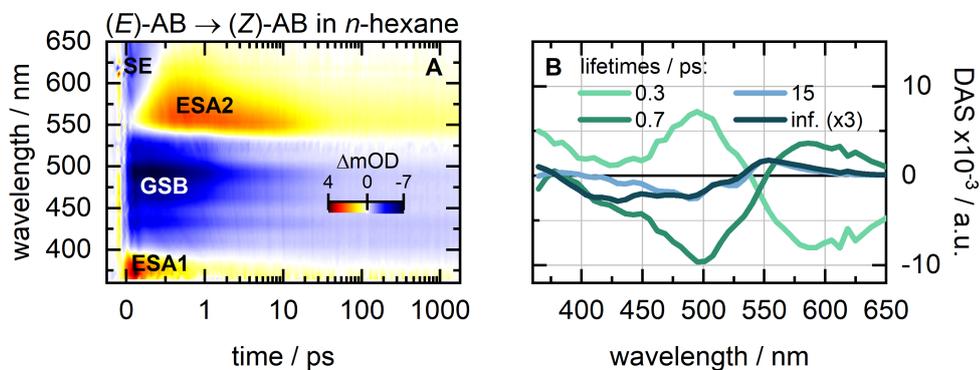


Abbildung 4.35. Transiente Absorptionsdaten der E-AB → Z-AB Reaktion in *n*-Hexan bei einer Anregungswellenlänge von 520 nm und deren dazugehörigen zerfallsassoziierten Spektren (B).

Darüber hinaus ist unmittelbar nach Anregung eine ESA1- Bande bei 380 nm und ein SE-Signal bei 600 nm präsent. Die drei Beiträge können mit dem (E)-AB im angeregten Zustand in Verbindung gebracht werden. Beide ESA1- und SE-Signale zerfallen mit der ersten Lebensdauer (0.3 ps), während die negative Signatur bei 500 nm ansteigt (Abb. 4.35 B). Der ultraschnelle Zerfall (0.3 ps) führt zur Bildung einer zweiten intensiven positiven Bande, die dem angeregten *E*-Hydrazon zugeschrieben werden kann und somit einen ultraschnellen ESIPT impliziert. Dieser ESIPT, der mit der zweiten Lebensdauer (0.7 ps) beschrieben wird, führt somit zur Bildung des *E*-Hydrazons, da sich beide tautomere Formen im Gleichgewicht befinden. Der Zerfall der ESA2-Bande (15 ps) geht mit der Bildung einer positiven Amplitude bei ~ 550 nm einher und ist noch bis in den späten Zeitbereich (~ 2 ns) vorhanden. Die Wiederherstellung des GSB-Beitrags, beschrieben durch die dritte Lebenszeit, könnte mit der Bildung eines möglichen (Z)-AB

Isomers korrelieren, welches durch die positive Amplitude bei 550 nm beschrieben wird (Abb. 4.35 B). Daher ist es denkbar, dass die angeregten *E*-Hydrazon Moleküle innerhalb von 15 ps zerfallen und teilweise in den Grundzustand des (*Z*)-AB relaxieren. Dies würde mit einer Rotation des Stators und einer barrierefreien Umwandlung zum (*Z*)-AB einhergehen. Da das (*Z*)-AB Isomer allerdings nicht in den stationären Messungen beobachtet wurde und dadurch keine Informationen über dessen Absorption vorliegt, wurden auch in diesem Fall DFT-Rechnungen durchgeführt (Abb. 4.36).

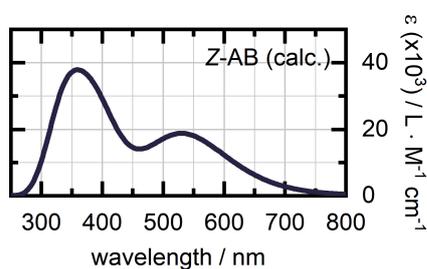


Abbildung 4.36. DFT-berechnetes Absorptionsspektrum des *Z*-AB in *n*-Hexan mit Hilfe des Theorieniveaus B3LYP/6-31G*.

Mit Hilfe des Theorieniveaus B3LYP/6-31G*, konnten Absorptionsbanden bei 360 nm und 540 nm berechnet werden. Der Vergleich zwischen dem berechneten Spektrum und dem residualen Differenzspektrum (Abb. 4.35 B), weist somit auf die Bildung eines möglichen (*Z*)-AB Isomers hin. Um einen tieferen Einblick in die Photodynamik dieses Hydrazonderivats zu erhalten, wären weitere theoretische Berechnungen, insbesondere der angeregten Zustände unerlässlich. Damit könnten mehr Informationen über die Beteiligung möglicher Isomere erhalten werden. Dennoch wurde ein hypothetisches Reaktionsschema für dieses Hydrazonderivat aufgestellt (Abb. 4.37). Nach Anregung des (*E*)-AB wird ein höherer angeregter Schwingungszustand S_1^* populiert, der unterhalb der zeitlichen Auflösungsgrenze in den niedrigsten Singulettzustand S_1 relaxiert. Innerhalb von 0.3 ps zerfällt dieser Zustand, der mit einem ESIPT einhergeht und das metastabile *E*-Hydrazon (*E*-H.) bildet. Der höchste Schwingungszustand (S_1^*) von *E*-H. zerfällt innerhalb von 0.7 ps, bis schlussendlich dessen S_1 -Zustand mit 15 ps abklingt. Nach Zerfall dieses angeregten Zustands wird aufgrund spektraler Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment, die Bildung des (*Z*)-AB vermutet. Da das *E*-H. über eine H-Bindung zwischen dem Hydrazongerüst und dem Chinolin verfügt, ist eine weitere intramolekulare Protonenübertragung zum (*Z*)-AB unerlässlich. Das (*Z*)-AB könnte sich allerdings wieder in das stabile (*E*)-AB umwandeln, was über eine denkbare Rotation im Grundzustand einhergeht. Diese Relaxation in den (*E*)-AB Grundzustand konnte nicht detektiert werden, weshalb davon aus-

gegangen wird, dass dieser Prozess innerhalb eines längeren Zeitbereichs (>ns) stattfindet.

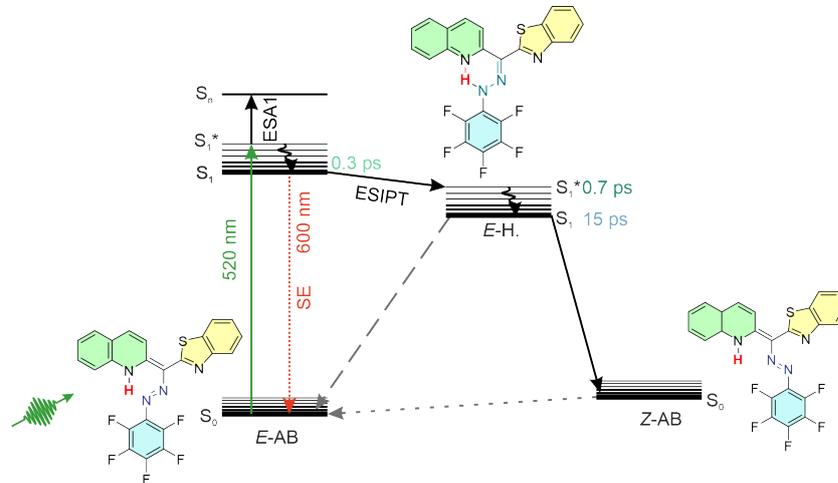


Abbildung 4.37. Reaktionsschema der Photoreaktion von (E)-AB. Schwarze Pfeile indizieren die Richtung der jeweiligen Prozesse in unterschiedliche Zustände des Photoprodukts Z-AB, des (E)-AB und E-Hydrasons (E-H.), der grüne Pfeil illustriert die Anregung in den angeregten Zustand des E-AB und die grauen Pfeile stellen mögliche Relaxationsprozesse in die Grundzustände dar.

Fazit

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit konnten die Reaktionsmechanismen unterschiedlich substituierter Triarylhydrazonderivate beleuchtet werden. Die Chinolinkomponente sollte die Effizienz der Photokonversionen verbessern. Bereits die stationären Studien zeigten jedoch, dass keine reine $Z \rightarrow E$ Isomerisierung erfolgte. Dabei war ersichtlich, dass die Polarität des Lösungsmittels einen erheblichen Einfluss auf die intramolekulare H-Bindung hat, weshalb diese Photoreaktion in den zeitaufgelösten Studien keine Photoproduktbildung aufwies. Die $E \rightarrow Z$ Reaktion hingegen, zeigte eine schnelle Photoproduktbildung des Z -Isomers, was auf eine barrierefreie Reaktion im angeregten Zustand hinweist. Obwohl Chinolinderivate dafür bekannt sind, Protonentransferprozesse zu begünstigen, konnte für das H_{CN} kein ESIPT Prozess nachgewiesen werden, was auf die starke Wasserstoffbrückenbindung in der angeregten Z -Konfiguration zurückzuführen ist. Um eine Schwächung dieser zu erlangen, wurde ein zweites Hydrazonderivat mit einer Benzothiazoleinheit an Stelle des Chinolinsubstituenten untersucht. Beide isomeren Formen absorbieren im sichtbaren Wellenlängenbereich. Im Gegensatz zum Chinolin-substituierten Hydrazonderivat, zeigten die statischen Daten eine effizientere Konversion von Z zu E , die jedoch auch durch die Protizität des Solvens maßgeblich beeinflusst wird und demzufolge eine Schwächung der H-Bindung durch die Benzothiazoleinheit bestätigt. Die zeitaufgelösten Studien der $Z \rightarrow E$ Photoisomerisierung zeigten auch in diesem Fall keine eindeutige Photoproduktbildung. Es konnte jedoch die Bildung einer GSA beobachtet werden, die eine Lebensdauer von $\sim 4 \mu\text{s}$ aufwies. Auch in diesem Fall ist durch die Bildung der GSA-Signatur die Abschwächung durch den Benzothials substituenten zu beobachten und der metastabile Zustand wird stärker stabilisiert, als im Chinolinhydrazon. Über TD-DFT Berechnungen seitens Cigáñ *et al.*, konnte eine Verzweigung im angeregten Zustand gefunden werden, von welcher teilweise über einen ESIPT Prozess mit anschließender Relaxation der Grundzustand des Z -Isomers gebildet wird, während ein Teil der restlichen Z -Moleküle zum E -Photoprodukt reagiert. Die $E \rightarrow Z$ Rückkonversion weist wie im Chinolinderivat eine barrierelose Relaxation in den Grundzustand des Photoprodukts auf. Das Hydrazonderivat mit Tautomerieeigenschaften stellt eine Kombination aus beiden bisher diskutierten Rotoreinheiten dar. Darüber hinaus konnte eine Hydrazon-

Azobenzol-Tautomerie nachgewiesen werden, die über das *E*-Hydrazon zu einer anderen Substanzklasse reagiert. Im Vergleich zu den bereits vorgestellten Hydrazonderivaten, stellt das *Z*-Hydrazon die thermodynamisch stabile Konfiguration dar. Mittels stationärer Messungen konnte ein Gleichgewicht zwischen dem *E*-Hydrazon und der präferierten *E*-Azoform ((*E*)-AB) nachgewiesen werden. Darüber hinaus konnte über Belichtung keine direkte Rückkonversion zum *Z*-Hydrazon beobachtet werden, was auf eine hohe Barriere zwischen *E*/*E*-AB und *Z* hinweist. Die transienten Daten der *Z* → *E*/*E*-AB Reaktion zeigte eine schnelle Photoproduktbildung im fs-Bereich, was einen ultraschnellen Protonentransfer impliziert. Neben dieser Reaktion konnte zusätzlich ein heißer Grundzustand nachgewiesen werden, über den das *Z*-Hydrazon populiert wird. Auch die Photodynamik der Rückreaktion wies einen ultraschnellen ESIPT Prozess auf, der zum angeregten *E*-Hydrazon führte. Durch eine Verzweigung auf der Energiepotentialfläche dieser (*E*)-Isomere erfolgt zum Teil eine Repopulation des (*E*)-AB, während ebenfalls ein (*Z*)-AB denkbar ist.

4.2.2. UNTERSUCHUNG NEUARTIGER SUBSTITUIERTER HYDRAZONE

Im folgenden Abschnitt werden zwei Pyridin-basierte Hydrazonderivate behandelt, die unabhängig von den bereits vorgestellten Photoschaltern, untersucht wurden und eine neue Klasse an Hydrazonen darstellen. Durch Anbringung einer oxidierten Pyridinkomponente, in Form eines Methylpyridiniumiodids oder Pyridin-*N*-oxids, wurde deren Einfluss auf die Reaktionsdynamiken der Hydrazone geprüft. Durch das oxidierte Stickstoffatom liegt eine erhöhte Elektronendichte im Ring vor, die einen erheblichen Effekt auf den photochromen Charakter, wie z.B. die Lage der Absorptionsmaxima der Hydrazone herbeiführt.

BENZOYLPYRIDIN-SUBSTITUIERTES HYDRAZON

Das hier vorgestellte Hydrazon unterscheidet sich in seiner Substitution signifikant von den bisherigen Hydrazonderivaten (Abb. 4.38).

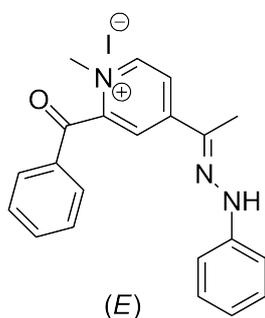


Abbildung 4.38. Struktur des benzoylpyridin-substituierten Hydrazons in *E*-Konfiguration.

Während ebenfalls in diesem Fall der Stator aus einem unsubstituierten Benzolring besteht, wird ein Benzoylpyridiniumsalz, sowie eine Methylgruppe als Rotor eingesetzt. Da dieses Hydrazonderivat nur in polaren Lösungsmitteln löslich ist, erfolgte die statische Untersuchung im aprotisch-polaren MeCN und im protisch-polaren Methanol (MeOH), um potentielle Solventeffekte zu studieren. Die photochromen Eigenschaften wurden mit einer Anregungswellenlänge von 455 nm untersucht, um den maximalen Umsatz des *E*-Isomers zu analysieren (Abb. 4.39). Nach Belichtung wies das Hydrazon allerdings keine Photoschaltung in MeCN und MeOH auf (Abb. 4.39). Das Absorptionsmaximum zentriert sich in MeCN bei 440 nm (Abb. 4.39 A). Zu Beginn der Belichtung ist eine Abnahme der Absorption zu erkennen. Da während der Belichtung jedoch keine Bildung einer neuen Absorptionsbande zu beobachten ist, wird hier von einer Photodegradation ausgegangen. Nach kontinuierlicher Belichtung sind nach einer Stunde des *E*-Isomers lediglich etwa 40% präsent. Das Absorptionsspektrum des Hydra-

zons in MeOH (Abb.4.39 B) weist ein lokales Maximum bei etwa 450 nm auf und ist somit im Vergleich zu MeCN, bathochrom verschoben. Dies könnte auf eine unterschiedliche Molekülgeometrie zurückzuführen sein, wie z.B. eine höhere Planarität in MeOH.

Aufgrund denkbarer intermolekularer Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Molekül und Solvens, ist eine moderate Photodegradation zu beobachten. Nach einer Stunde Belichtung können noch 98 % des *E*-Isomers nachgewiesen werden. Dies zeigt ebenfalls, dass auch in MeOH keine Photoschaltung existent ist. Es wird angenommen, dass die Methylierung des Pyridin-substituenten am Stickstoffatom, die *E* → *Z* Isomerisierung verhindert. Eine barrierefreie Rotation um die N-N-Bindung im angeregten Zustand scheint somit durch die

Methylgruppe gehemmt zu sein, weshalb kein *Z*-Isomer nach Anregung des *E*-Hydrazons entsteht. Darüber hinaus kann wegen der sterischen Hinderung des Methylsubstituenten keine Wasserstoffbrückenbindung zwischen dem Hydrazongerüst und dem Pyridin ausgebildet werden. Zusätzlich müsste zudem eine Rotation der Benzoylpyridinkomponente erfolgen.^[44] Um jedoch einen Einblick in die angeregte Zustandsdynamik dieses Derivats zu erhalten, wurden zeitaufgelöste Messungen durchgeführt. Diese erfolgten mit einem Anregungspuls von 460 nm. Aufgrund der fehlenden Photoschaltung, wurde während der Messungen auf eine Gegenbelichtung verzichtet. Die TA-Daten weisen in beiden Lösungsmitteln fünf Beiträge auf, die Hauptkomponenten klingen < 10 ps ab (Abb. 4.40). Zu Beginn der Messungen ist eine ESA-Bande (ESA1) bei 400 nm, sowie ein GSB-Beitrag bei 470 nm präsent. Dem selben angeregten Zustand kann jeweils ein SE-Beitrag im Bereich von 500-650 nm zugeordnet werden, der in MeOH dominanter erscheint (Abb. 4.40 C) und in beiden Lösungsmitteln durch die intensive ESA3- Bande (570 nm) kompensiert wird. Des Weiteren ist eine zusätzliche ESA2-Bande bei 380 nm zu beobachten.

Nach Anregung des *E*-Isomers ist instantan die ESA1 Signatur, sowie ein

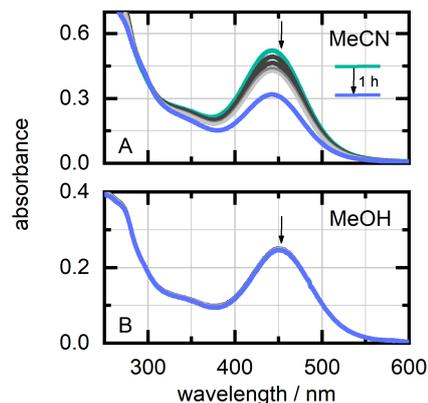


Abbildung 4.39. Photodegradation des benzoylpyridin-substituierten Hydrazons nach einer Stunde bei 455 nm Belichtung.

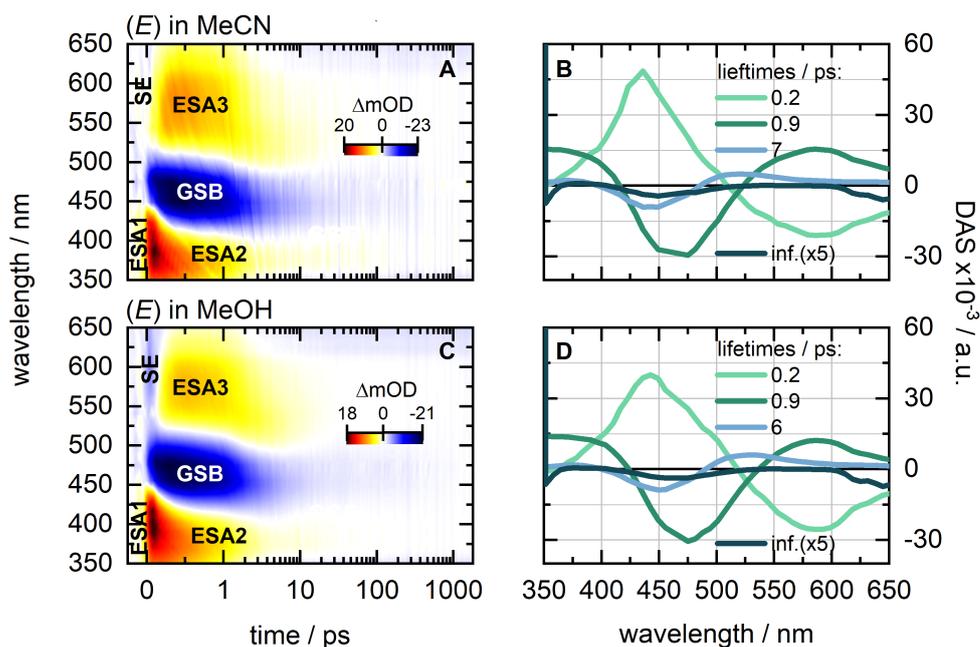


Abbildung 4.40. Transiente Absorptionsdaten des *E*-Hydrazons in MeCN (A) und MeOH (C) bei einer Anregungswellenlänge von 460 nm und deren dazugehörigen zerfallsassoziierten Spektren (B,D).

SE-Signal vorhanden, weshalb sie dem angeregten *E*-Hydrazon zugeschrieben werden können. Mit einem ultraschnellen Zerfall (0.2 ps) dieser Bande, bauen sich zeitgleich die spektral breiten ESA2 und ESA3 Banden auf, wobei ESA2 im selben spektralen Fenster wie ESA1 absorbiert (Abb. 4.40 B). Der ESA2 Beitrag zerfällt zusammen mit ESA3 mit der zweiten Lebensdauer (0.9 ps), beschrieben durch die positiven Amplituden bei 370 nm und 570 nm (Abb. 4.40 B,D). Das Abklingen des angeregten Zustands geht mit einer Verschiebung in den kürzeren Wellenlängenbereich der positiven Signatur bei ~ 520 nm in beiden Lösungsmitteln einher, was auf eine Relaxation in den Grundzustand hindeutet. Da diese Bande rotverschoben zum GSB-Beitrag ist, kann hier von einem heißen Grundzustand ausgegangen werden. Dieser wird ebenfalls durch die alternierenden Amplituden im DAS beschrieben (Abb. 4.40 B,D). Die positiven ESA2 und ESA3 Banden zerfallen mit der selben Lebensdauer, weshalb sie dem selben angeregten Zustand zugeordnet werden können. Eine für Pyridinhydrazon häufige barrierelose Relaxation in den niedrigsten S_1 -Zustand, ist in diesen Kurzzeitmessungen erst ab 0.9 ps zu erwarten. Aus diesem Grund stellen beide ESA-Beiträge vermutlich eine angeregte Zustandsabsorption eines strukturell anderen *E*-

Konformers dar. Die Signaturen weisen dabei unterschiedliche Übergänge im angeregten Zustand auf, wobei ESA2 einem höheren S_n -Übergang entspricht, als ESA3. Da jedoch keine quantenchemischen Berechnungen für dieses Hydrazonderivat vorliegen, können an dieser Stelle keine genaueren Aussagen getroffen werden. Das residuale Differenzspektrum weist in beiden Messungen negative Amplituden im Bereich von 460 nm auf, was auf eine mögliche Bildung einer Spezies außerhalb des Messfensters hindeuten könnte. Da keine Photoschaltung in den stationären Daten (Abb. 4.39) nachgewiesen werden konnte und daher nicht rückbelichtet wurde, kann diese Bildung von möglichen Neben-, beziehungsweise Zersetzungsprodukten herrühren. Daher wird davon ausgegangen, dass nach Verlassen des angeregten Zustands, die *E*-Konformere größtenteils über eine CI in den *E*-Hydrazon Grundzustand zurückrelaxieren. Nur ein Teil der Moleküle passieren den heißen Grundzustand und bilden eine Grundzustandsspezies, die hier nicht näher charakterisiert wurde, es sich jedoch mit hoher Wahrscheinlichkeit um die Absorption von Nebenprodukten handelt.

PYRIDIN-N-OXID SUBSTITUIERTES HYDRAZON

Das in diesem Abschnitt vorgestellte Hydrazonderivat besitzt einen modifizierten Pyridinsubstituenten und einen einfachen Benzolring, wobei das Pyridin durch eine Oxidverbindung erweitert wurde und als Rotoreinheit fungiert (Abb. 4.41). Als Stator wurde ein unsubstituierter Benzolring verwendet, um das π -System zu vergrößern.

Pyridin-*N*-oxide besitzen neben ihrer basischen Eigenschaft einen höheren nukleophilen und elektrophilen Charakter im Vergleich zu typischen Pyridinkomponenten. Diese Eigenschaft begünstigt den internen Ladungstransfer innerhalb des Hydrazons und beeinflusst in Folge dessen die photophysikalischen Eigenschaften des Photoschalters. Die stationären Daten zeigen vor Belichtung eine ausgeprägte Absorptionsbande bei 350 nm in MeCN (Abb.

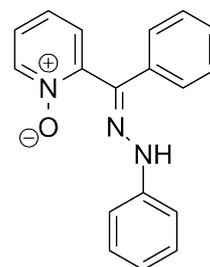


Abbildung 4.41. Struktur des pyridinoxid-substituierten Hydrazons in *E*-Konfiguration.

4.42 A) und eine hypsochrom verschobene Absorption bei 340 nm in MeOH (Abb.4.42 B). In Folge der Belichtung im aprotisch-polaren MeCN findet zu-

nächst eine Verschiebung der Absorptionsbanden in den längerwelligen Bereich statt (Abb. 4.42 A). Nach einiger Zeit zeigt sich jedoch eine Lokalisierung bei ~ 370 nm, bis sich schlussendlich nach 20 min der PSS einstellt. Die Rotverschiebung während dauerhafter Belichtung könnte auf eine kurzzeitige Bildung eines anderen Konformers hindeuten, bei dem das Proton des Hydrazongerüsts abstrahiert wird und sich kovalent an das Oxid des Pyridins bindet. Diese Protonierung macht Pyridinoxide zu stärkeren Säuren, als protonierte Pyridinderivate, da das Proton am Sauerstoffatom des Pyridin-*N*-oxids gebunden ist.

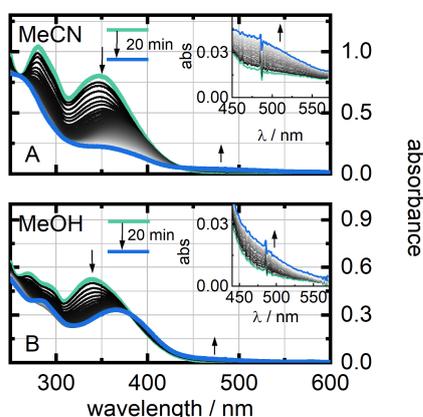


Abbildung 4.42. Photodegradation des benzoylpyridin-substituierten Hydrazons nach einer 20 min während 365 nm Belichtung in MeCN (A) und MeOH (B), sowie die schwache positive Bande bei 455 nm (inset).

ist zunächst davon auszugehen, dass es sich hier mit hoher Wahrscheinlichkeit um die Bildung von Nebenprodukten aufgrund einer potentiellen Photozersetzung handelt. Im protisch-polaren MeOH ist nach Bestrahlung mit 365 nm ebenfalls eine Rotverschiebung der Absorption zu beobachten (Abb. 4.42 B). Nach einer Belichtungszeit von 20 min manifestiert sich eine schmalere Absorptionsbande bei 370 nm, die jedoch eine höhere Extinktion besitzt, als in MeCN. Analog zur Messung in MeCN ist auch in diesem Zusammenhang eine schwache, spektral breite Bande im Bereich von 450-600 nm zu erkennen, die mit steigender Zeit leicht zunimmt. Da sich die Signatur jedoch im gleichen Spektralbereich befindet und sich in beiden Lösungsmitteln ein ähnliches Verhalten beobachten lässt, wird von einer

Darüber hinaus könnte eine Rotation um die N-N-Bindung eine Koordination zwischen dem Oxid und dem H-Atom der Hydrazongruppe ermöglichen und somit die Bildung eines *Z*-Isomers, wodurch auch in diesem Fall der Pyridinsubstituent saure Eigenschaften erhält. Während der Belichtung in MeCN ist ein schwacher Aufbau einer sehr breiten Bande im Bereich von 440-600 nm zu erkennen. Es ist allerdings fraglich, ob es sich bei dieser Absorption um eine Photoproduktbande des *Z*-Hydrazons handelt, da eine Anregung mit 470 nm keine Rückkonversion zum zuvor belichteten *E*-Isomers aufweist (Appendix A.2). Daher

Bildung möglicher Nebenprodukte ausgegangen.

Um zusätzliche Erkenntnisse, insbesondere über die Photodynamik dieses *E*-Hydrazons zu erhalten, wurden TA-Messungen in MeCN und MeOH durchgeführt. Als zentrale Anregungswellenlänge diente 365 nm (Abb. 4.43). Da kein Schaltverhalten bei stationärer Belichtung mit 470 nm nachgewiesen werden konnte, wurde auf eine Gegenbelichtung verzichtet (Appendix A.2).

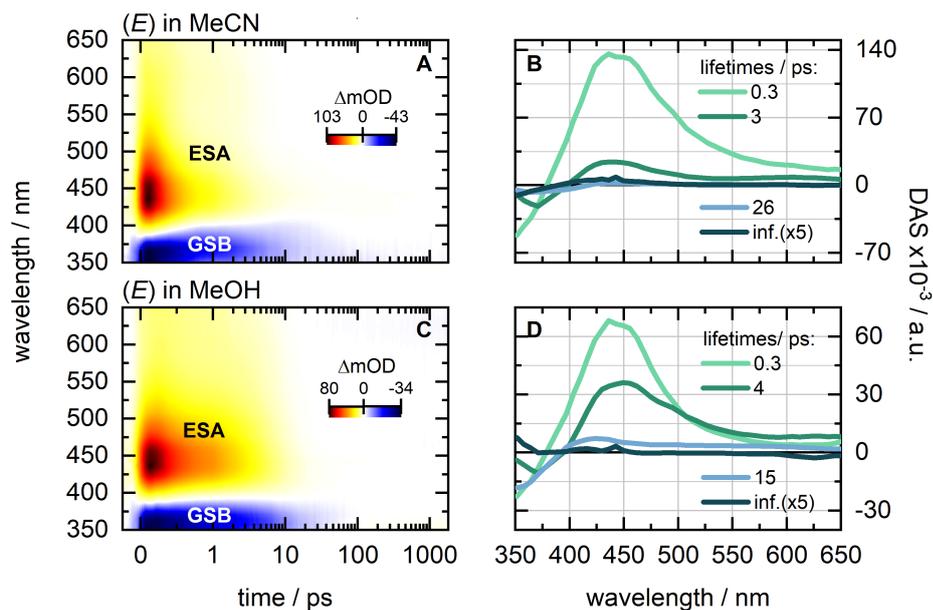


Abbildung 4.43. Transiente Absorptionsdaten des *E*-Hydrazons in MeCN (A) und MeOH (C) bei einer Anregungswellenlänge von 365 nm und deren dazugehörigen zerfallsassoziierten Spektren (B,D).

Die TA-Daten (Abb. 4.43) in beiden Lösungsmitteln werden von einer spektral breiten, positiven ESA-Bande im Bereich von 400-650 nm begleitet, sowie einer negativen Signatur, die dem GSB-Beitrag bei 350 nm zugeordnet werden kann. Nach selektiver Anregung des *E*-Hydrazons mit 365 nm ist ein breitbandiger ESA-Beitrag zu erkennen, der in MeOH intensiver ist. Die sofortige Bildung der ausgeprägten ESA-Signatur weist auf die Photodynamik des *E*-Isomers hin, deren intensiver Teil ultraschnell innerhalb 0.3 ps zerfällt (Abb. 4.43 B,C). Dieses Abklingen in beiden Fällen scheint lösungsmittelunabhängig zu sein und beschreibt die barrierefreie Relaxation in den S_1 -Zustand des angeregten *E*-Hydrazons. Nach Population dieses Zustands

findet ein weiterer Zerfall der ESA-Bande statt, der mit der zweiten Lebensdauer beschrieben wird und in MeOH eine langsamere Zerfallsrate aufweist (Abb. 4.43 D). Mit 26 ps in MeCN und 15 ps in MeOH findet ein Kühlprozess im Grundzustand des *E*-Isomers statt. Die abschließende Depopulation des angeregten Zustands scheint durch MeCN stärker beeinflusst zu werden als im protischen MeOH. Dies könnte daher auf eine unterschiedliche Wechselwirkung, wie z.B. intermolekulare H-Bindungen zwischen Molekül und Solvens hinweisen. Neben der intermolekularen Wechselwirkung könnte auch eine unterschiedlich ausgeprägte Protonierung des Pyridin-*N*-oxids erfolgt sein, was eine pH-Änderung des Moleküls hervorruft und sich somit auf die Photodynamik auswirken könnte. Es findet ein komplettes Abklingen des GSB-Beitrags bei 350 nm statt, was auf einen unproduktiven Pfad im CI hinweist und letztlich zu keinem Photoprodukt führt. Das residuale Spektrum weist ebenfalls keine nennenswerten Beiträge nach 1.8 ns in beiden Lösungsmitteln auf (Abb. 4.43 B,D). Die TA-Daten bestätigen bezüglich der Photoproduktbildung die stationären Messungen (Abb. 4.42). Es ist allerdings auch nicht davon auszugehen, dass sich Intermediate auf dem Weg zum Grundzustand bilden. Das bedeutet, dass nicht davon auszugehen ist, dass sich das NH-Proton entweder am Pyridin-*N*-oxid koordiniert oder sogar kovalent gebunden ist, da sich dieses Verhalten in Verschiebungen der Banden oder zusätzlichen Signaturen im angeregten Zustand äußert. Allerdings können abschließend keine absoluten Aussagen über die strukturellen Änderungen und den realen Einfluss der Lösungsmittel auf das Molekül getätigt werden, da hierfür theoretische Berechnungen, wie zeitabhängige TD-DFT-Rechnungen benötigt werden.

Fazit

Es wurde ein Benzoylpyridin- und Pyridin-*N*-oxid- substituiertes Hydrazonderivat sowohl stationär, als auch zeitaufgelöst untersucht. Es konnte allerdings gezeigt werden, dass es noch Optimierungen bezüglich des Designs dieser Hydrazone gibt, da sie in den statischen Messungen kein Schaltverhalten aufwiesen. Lediglich eine Photozersetzung konnte in diesem Zusammenhang für beide Verbindungen gezeigt werden. Dies bestätigen auch die Kurzzeitmessungen, da ebenso wie in den statischen Daten, kein *Z*-Photoprodukt detektiert werden konnte. Darüber hinaus ist ein Abklingen des GSB-Signals, im Falle des Pyridin-*N*-oxid-Hydrazons zu beobachten, was die vorherige Aussage bestätigt. In der Kurzzeitdynamik konnten keine signifikanten Lösungsmittelinteraktionen beobachtet werden, wie z.B. eine intermolekulare Wechselwirkungen zwischen Molekül und Solvens. In MeCN zeigte das Pyridin-*N*-oxid-Hydrazone eine längere Zerfallsdynamik. Daher ist für das Pyridin-*N*-oxid-Hydrazone höchstwahrscheinlich ein unproduktiver Pfad am CI denkbar, da die angeregten *E*-Isomere in ihren Grundzustand zurückrelaxieren. Die Kurzzeitdynamiken des Benzoylpyridin-Hydrazons weist mehrere ESA-Signale auf, die teilweise höher angeregten Zuständen zugeordnet werden konnten. Nach dem Abklingen des angeregten Zustands ist in beiden Lösungsmitteln ein heißer Grundzustand zu erkennen. Das bedeutet, dass sich auf dem Weg zum Grundzustand mögliche Intermediate gebildet haben könnten, die sich von der Struktur des *E*-Isomers unterscheiden. Eine genaue Struktur lässt sich in diesem Fall nicht ableiten, da keine theoretischen Studien zur Verfügung stehen. Es ist allerdings denkbar, dass eine Rotation um die N-N-Bindung des Hydrazons stattfand, wie es für *E* → *Z* Isomerisierungen von pyridinsubstituierten Hydrazonen häufig der Fall ist. Aufgrund der Größe des Benzoylpyridinsubstituenten könnte dieser eine unebene Geometrie im Vergleich zum Rest des Moleküls aufweisen, was eine intramolekulare H-Bindung zusätzlich erschweren könnte. Die schwache negative Signatur im residualen Differenzspektrum könnte auf eine Spezies außerhalb des Messfensters hindeuten. Allerdings kann auch hier nicht genau zugewiesen werden, ob es sich hierbei um eine *Z*-Photoproduktbildung oder Zersetzungsprodukte handelt, die im Messfenster nicht detektiert werden konnten. Schlussendlich können beide Hydrazonderivate, aufgrund fehlenden Schaltverhaltens, nicht als Photoschalter klassifiziert werden.

4.3. SCHWINGUNGSDYNAMIK EINES PHTHALIMIDDERIVATS

Wie bereits in Abschnitt (2.4.2) erwähnt, bietet die Substanzklasse der Phthalimide ein breites Anwendungsspektrum, das sich von der Pharmakologie, bis hin zur Materialwissenschaft erstreckt.^[84,85,88] Über eine Decarboxylierung können diese Moleküle zudem für Synthesen von funktionalisierten Polymeren eingesetzt werden.^[141,142]

Die photochemische Decarboxylierung von *N*-Phthaloylaminosäuren wurde erstmals 1981 von Sato *et al.*^[143] publiziert. Dabei postulierten sie, dass die CO₂-Freisetzung ausschließlich an der α -Position des Moleküls erfolgt. Eines der einfachsten Vertreter dieser Phthalimide stellt das *N*-Phthaloylglycin (PG) dar, welches mit einer *N*-ständigen Carbonsäuregruppe versehen ist (Abb. 4.44). Dieses Derivat wurde in Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe von Prof. Peter Gilch (HHU Düsseldorf) untersucht.

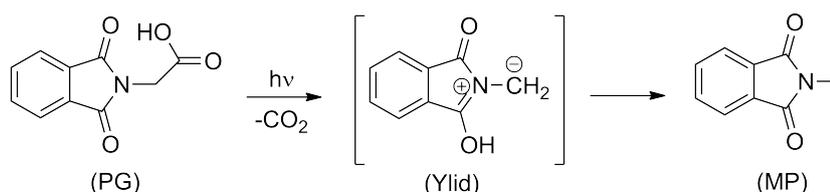


Abbildung 4.44. Decarboxylierung des *N*-Phthaloylglycin (PG) über sein Ylidintermediat zum Photoprodukt *N*-Methylphthalimid (MP).

Das Absorptionsmaximum des PG, wie auch das des Photoproduktes *N*-Methylphthalimid (MP) liegen bei 292 nm (Abb. 4.45). Die Belichtung der $n\pi$ -Bande der PG Form bei 300 nm bewirkt ein leichtes Abklingen der Bande und zeitgleich einen minimalen Anstieg bei 250 nm für MP.

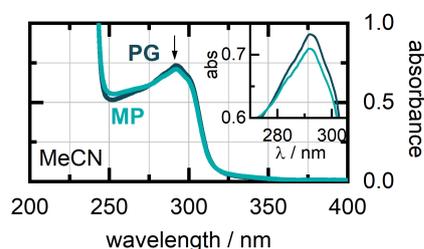


Abbildung 4.45. Absorptionsspektren von PG und seinem Photoprodukt MP nach Belichtung mit 300 nm in MeCN.

Spektral ist kein signifikanter Unterschied beider Absorptionsbanden zu erkennen. Jedoch weisen beide Absorptionen eine leichte Strukturierung bei 302 nm auf, die auf vibronische Progression zurückzuführen ist. Bevor die photochemische Bildung des MP erfolgt, bildet sich durch intramolekularen Wasserstofftransfer, eine zwitterionische Struktur. Darüber hinaus ist im angeregten Zustand durch die kovalent ge-

bundene, elektronendonierende Säuregruppe ebenso ein photoinduzierter Elektronentransfer (engl. *photoinduced electron transfer*) (PET) auf den Chromophor möglich.^[81] Diese Prozesse führen jedoch zu einem Diradikal, bevor ein zwitterionisches Intermediat gebildet wird. Dieses Ylid-Zwischenprodukt (Abb. 4.44) wurde von Mariano und Mitarbeitern mittels Blitzlichtphotolyse nachgewiesen.^[144] Durch UV-Anregung konnte ein Signal mit einer Lebensdauer von 2 μs bei 392 nm detektiert werden, welches dem Ylid zugewiesen wurde. Die ablaufenden Prozesse in Phthalimiden wurden bis jetzt hauptsächlich im ns-Bereich untersucht. Eine zeitaufgelöste Studie im ps-Bereich wurde ausschließlich für MP durchgeführt.^[145] Dabei konnte nachgewiesen werden, dass MP nach UV-Anregung in MeCN und Wasser, über einen Triplettpfad zum Grundzustand zurückkehrt. Insbesondere im aprotischen MeCN konnten aufgrund eines nach El-Sayed erlaubten Übergangs hohe Triplettquantenausbeuten (80%) bestimmt werden. Zwar wurde die Photodecarboxylierung von Phthalimiden schon häufig vorhergesagt,^[79,144,146,147] jedoch wurde sie bis jetzt noch nicht detektiert. Das FTIR-Spektrum wurde in MeCN-d₃ aufgenommen (Abb. 4.46).

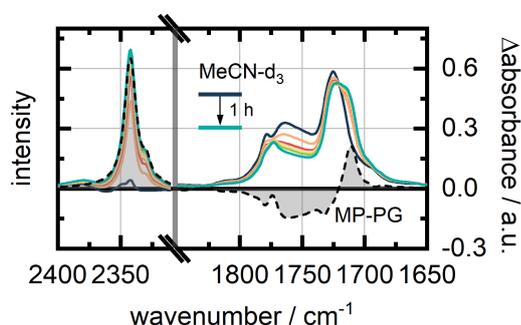


Abbildung 4.46. FTIR-Spektren von PG während Belichtung mit 300 nm im Carbonyl- (1650-1800 cm^{-1}) und CO_2 Bereich (2342 cm^{-1}), sowie das Differenzspektrum MP-PG (grau).

Die stärksten IR-Resonanzen von PG befinden sich im Bereich von 1680-1800 cm^{-1} , in denen die Carbonylstreckmoden liegen. Das Signal mit der höchsten Intensität (1723 cm^{-1}) kann der antisymmetrischen Streckschwingung der C=O-Imid Gruppen zugeordnet werden.^[17,148] Die symmetrische Streckmode dieser C=O-Gruppen entspricht der weniger intensiven IR-Bande bei $\sim 1777 \text{ cm}^{-1}$, während die Carbonsäure eine breite IR-Resonanz bei etwa 1762 cm^{-1} besitzt. Da die spektral breite IR-Signatur nach der Bildung des MP verschwindet, kann diese Bande zweifelsfrei der COOH-Gruppe zu-

geordnet werden (Abb. 4.46, Differenzspektrum). Eine Belichtung des PG mit 300 nm bewirkt eine Verschiebung zu niedrigeren Wellenzahlen. Nach 60 min weist das Spektrum eine breitere Bande bei $\sim 1720 \text{ cm}^{-1}$ auf, die dem Photoprodukt MP zugeordnet werden kann.^[149] Dies ist ebenfalls der positiven Bande des statischen IR-Spektrums bei $\sim 1711 \text{ cm}^{-1}$ zu entnehmen, welche spektral mit dem Endspektrum übereinstimmt. Allerdings ist keine reine Umsetzung zum MP in MeCN-d₃ ersichtlich. Der Grund dafür liegt an dem sauerstoffhaltigen Lösungsmittel, was zu möglichen Nebenprodukten durch Quenchingprozesse führt.^[76,150] Nach einer Belichtungsdauer von 60 min ist simultan zur Bildung des MP, eine CO₂-Freisetzung (2342 cm^{-1}) zu erkennen. Normalerweise sollte die Intensität des gebildeten MP, der Intensität der CO₂-Bande entsprechen, da die Bildung des Photoproduktes mit dieser einhergeht. Da sich die Intensitäten der CO₂- und MP-Bande allerdings unterscheiden, bestätigt dies die Theorie möglicher Nebenprodukte. Durch massenspektrometrische Messungen in MeCN-d₃ konnte das MP (162 Da) nachgewiesen werden (Appendix A.3). Neben dem MP wurde zu 5% eine weitere Spezies gefunden, die eine relative Masse von $\sim 163 \text{ Da}$ besitzt. Dieses Signal kann dem monodeutierten MP zugeordnet werden.

Um die mögliche Freisetzungsdynamik der Decarboxylierung zu untersuchen, wurden zeitaufgelöste IR-Messungen im CO₂ Bereich ($2305\text{-}2400 \text{ cm}^{-1}$), sowie im Carbonylbereich ($1635\text{-}1769 \text{ cm}^{-1}$) durchgeführt.

4.3.1. IR-KURZZEITDYNAMIK IM CARBONYL- UND CO₂-BEREICH

Durch Katalysereaktionen oder Einzelelektronentransfer (engl. *single electron transfer*) (SET)-Oxidationsmittel können Carbonsäuren und ihre Carboxylate in reaktive Radikale decarboxyliert werden.^[151-153] Durch ihre Reaktivität ermöglichen sie die Herstellung von Diestern oder Fettsäuren.^[154] Mit einer Photodecarboxylase konnte eine Oxidation durch SET nachgewiesen werden, die eine Lebenszeit von etwa 300 ps aufwies und den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt dieser Photoreaktion darstellte.^[155] Um die photoinduzierte Decarboxylierung des protonierten PG nachweisen zu können, wurden transiente UV-Anrege-IR-Abtastexperimente in deuteriertem MeCN durchgeführt. Dabei wurde speziell der Carbonylbereich ($1640\text{-}1770 \text{ cm}^{-1}$) des PG untersucht, um einen detaillierteren Einblick in die Dynamik der

Carboxylgruppensignatur und damit zusätzliche Informationen über die CO₂ Freisetzungsdynamik zu erhalten. Zudem wurde direkt der CO₂-Bereich (2300-2400 cm⁻¹) untersucht, um die CO₂-Freisetzung zu beobachten.

Die IR-TA-Daten werden von drei Beiträgen dominiert - eine ausgeprägte positive ESA Bande bei 1640 cm⁻¹ und eine schwächere Signatur bei 1688 cm⁻¹. Des Weiteren dominiert eine sehr breite und intensive GSB-Bande bei 1725 cm⁻¹ die Messdaten (Abb. 4.47 A). Die positiven Beiträge entstehen simultan und können somit dem selben angeregten Zustand zugeordnet werden.

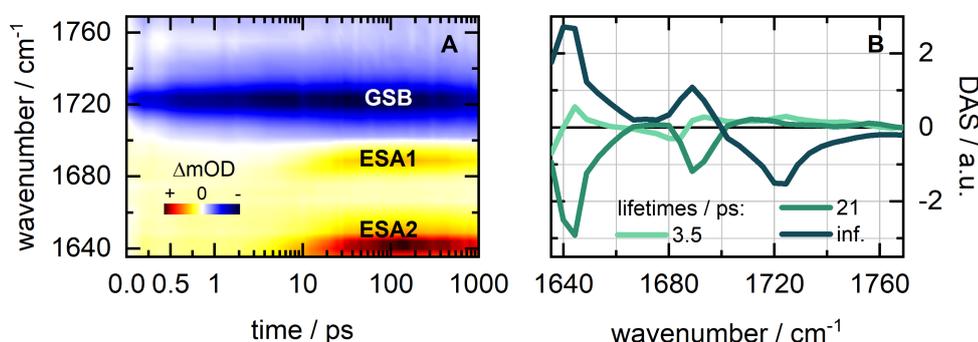


Abbildung 4.47. (A) Transiente fs-IR-Daten von PG im Carbonylbereich, durchgeführt mit einer Anregung von 300 nm in MeCN-d₃ und den dazugehörigen DAS (B).

ESA2 kann aufgrund der Intensität und Breite der antisymmetrischen Streckmode der C=O-Imidgruppe zugeordnet werden. Das rotverschobene ESA1-Signal bei 1688 cm⁻¹ beschreibt die symmetrische C=O-Streckmode der C=O-Imidgruppe. Des Weiteren wird eine breite, dominante negative GSB-Signatur bei 1723 cm⁻¹ beobachtet. Auf der Grundlage früherer Ergebnisse^[17,148] und der vorliegenden FTIR-Messung (Abb. 4.46) kann dieser Beitrag den antisymmetrischen C=O-Streckmoden der PG-Imidgruppe zugeschrieben werden. Die GLA lieferte drei Beiträge zur Beschreibung der TA-Daten. Die erste Zeitkomponente von 3.5 ps (Abb. 4.47 B) beschreibt eine Schwingungsrelaxation innerhalb des S₁-Zustands. Mit der selben Zeit kann in der LDM eine positive Bande bei 1720 cm⁻¹ beobachtet werden (Abb. 4.48, markierter Bereich), die durch den intensiven negativen Beitrag überlagert wird. Das Differenzspektrum der zweiten Lebensdauer von 21 ps besitzt zwei negative Amplituden bei 1640 cm⁻¹ und 1688 cm⁻¹, was auf einen Signalanstieg hinweist (Abb. 4.47 B).

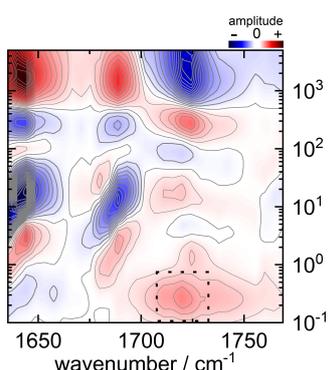


Abbildung 4.48. Lebensdauerdichtekarte (LDM) im Carbonylbereich des PG in MeCN- d_3 mit einer Anregung von 300 nm. Der markierte Bereich kennzeichnet eine zusätzliche ESA-Bande, die in der LDM sichtbar ist.

Die Bildung dieses Beitrags geht mit dem Zerfall des niedrigsten angeregten Zustands (S_1) einher. Die anschließende simultane Bildung beider intensiven positiven Beiträge (ESA1 und ESA2) deutet auf einen später besetzten angeregten Zustand hin, der bis zum Ende der Messung präsent ist. Das Vorhandensein dieses später gebildeten Zustands, steht im Einklang mit einer früheren fs-zeitaufgelösten Studie über das MP-Photoprodukt. Dabei konnte nachgewiesen werden, dass das MP zunächst einen $\pi\pi^*$ -Tripletzustand populierte, bevor es in seinen Grundzustand zurück relaxiert.^[145] Aufgrund der spektral großen Übereinstimmung beider Moleküle in den stationären vis-Daten (Abb. 4.45), könnte auch hier ein solcher Pfad vorliegen. Um konkretere Aussagen über die Bildung des CO_2 machen zu können, wurde der Spektralbereich um 2342 cm^{-1} (Abb. 4.49) direkt untersucht. Wie dem FTIR-Spektrum zu entnehmen, ist eine CO_2 Bande bei 2342 cm^{-1} zu erwarten (Abb. 4.46). Allerdings ist keine photochemische Decarboxylierung innerhalb des Zeitbereichs von $\sim 2\text{ ns}$ zu erkennen (Abb. 4.49).

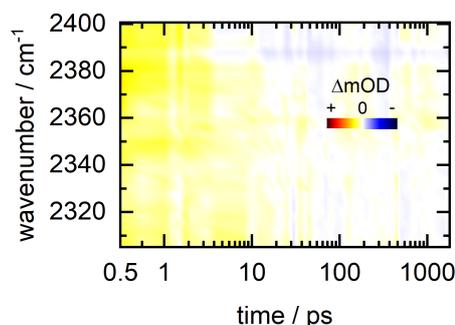


Abbildung 4.49. Transiente fs-IR-Daten von PG im CO_2 Bereich mit einer Anregungswellenlänge von 300 nm in MeCN- d_3 .

Vorangegangene Kurzzeitstudien über CO_2 -Freisetzungen anderer Moleküle, wie z.B. dem des Nitrophenylacetats, wiesen allerdings eine Decarboxylierung ab 200 ps auf,^[156,157] weshalb in diesem Experiment ebenfalls von einer solchen Freisetzungsdynamik ausgegangen wurde. Das stationäre IR-Spektrum im Carbonylbereich unterscheidet sich signifikant von dem Dif-

ferenzspektrum (Abb. 4.47 B) der TA-Messung. Dies und der fehlende Beitrag in der CO_2 Region, bestätigen, dass die Hauptreaktion des PG auf längeren Zeitskalen (>2 ns) stattfindet. Dieses Ergebnis stimmt gut mit vorangegangenen Studien überein, bei denen Photoreaktionen unterschiedlicher Phthalimidderivate in einem Zeitbereich von 2-10 μs beobachtet wurden.^[79] Dies bestätigt die Anwesenheit eines Triplettzustands für PG.

Da PG in Lösung unterschiedlich vorliegen kann, sei es frei, intermolekular verbrückt als Dimer oder mit intramolekularen H-Bindungen zwischen der Säuregruppe und einer Carbonylfunktion des Imids,^[79] wurde mit Hilfe der experimentellen Daten und zusätzlichen selbst durchgeführten theoretischen Berechnungen, die Struktur des PG in MeCN bestimmt. Dafür wurden TD-DFT Berechnungen in MeCN mit dem Theorieniveau $\omega\text{B97XD/cc-pVDZ}$ (Abb. 4.50 und 4.51) und B3LYP/cc-pVDZ (Appendix A.4 und A.5) durchgeführt.

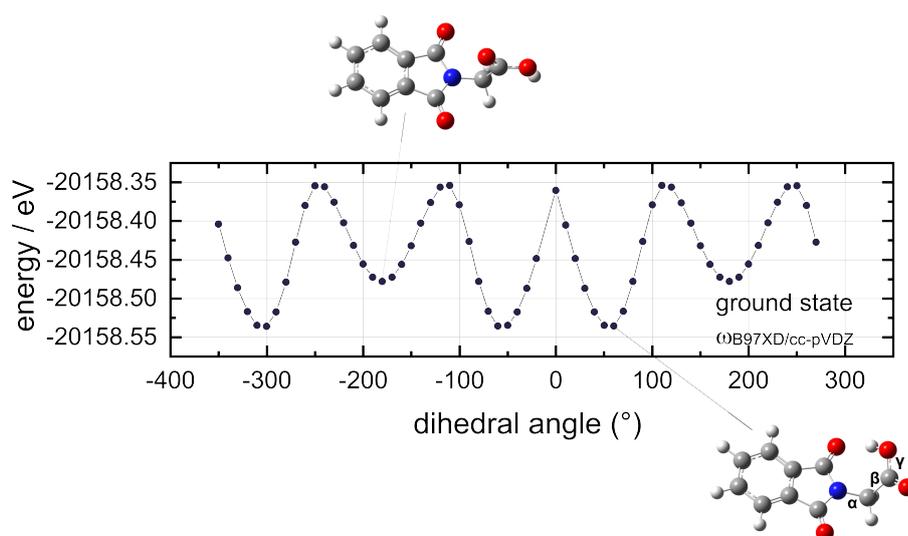


Abbildung 4.50. Berechnete 1D-Scans des S_0 -Zustands um den β -Dihedralwinkel von PG in MeCN mit Verwendung des Theorieniveaus $\omega\text{B97XD/cc-pVDZ}$.

Dafür wurde die C-C-Bindung der Säuregruppe in 36 Schritten mit jeweils -10 Schritten und 10 Schritten um den β -Dihedralwinkel rotiert, um die stabilste Form des PG im Grundzustand und Triplettzustand zu erhalten. Da sich keine signifikanten Unterschiede bei der Verwendung der Funktionale zeigten, wird im Folgenden nur auf die Berechnungen mit $\omega\text{B97XD/cc-pVDZ}$ eingegangen. Die 1D-Scans des S_0 -Grundzustands zeigen, dass das PG mit

seiner intramolekularen Wasserstoffbrückenbindung, die niedrigste Energie aufweist. Zwischen beiden Minima befindet sich ein weiteres lokales Minimum, in welchem die offene PG Struktur vorliegt. Die Energiebarriere, die überwunden werden muss um das lokale Minimum zu erreichen, beträgt 0.2 eV.

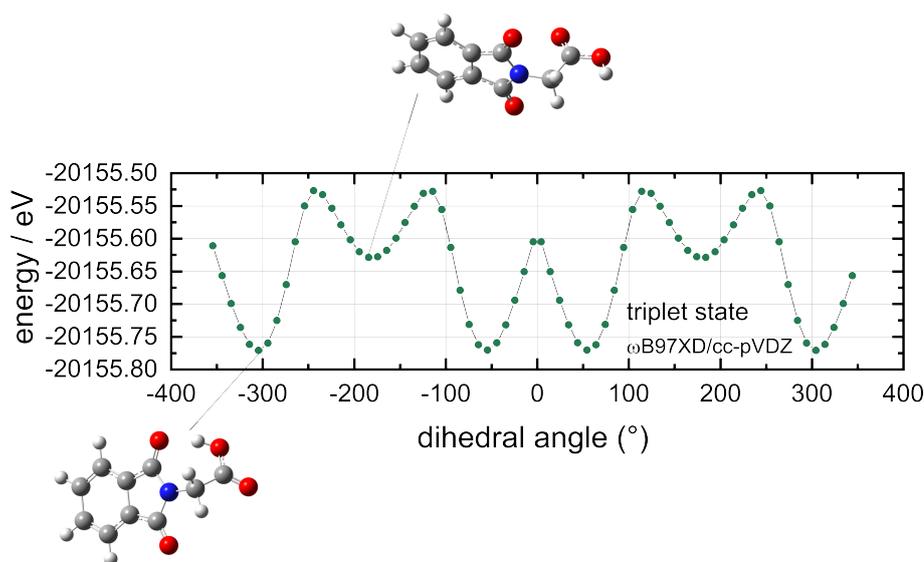


Abbildung 4.51. Berechnete 1D-Scans des T_1 -Zustands um den β -Dihedralwinkel von PG in MeCN mit Verwendung des Theorieniveaus ω B97XD/cc-pVDZ.

Die Energiedifferenz zwischen der offenen und der stabilsten PG Form beträgt lediglich 0.09 eV. Daher ist davon auszugehen, dass beide Strukturen bei Raumtemperatur in Lösung vorliegen. Wie im Grundzustand S_0 ist das intramolekular stabilisierte PG im Triplettzustand T_1 das energierärmste Konformer (Abb. 4.51). Das bedeutet, dass das Molekül keine drastische Geometrieänderung nach Anregung erfährt. Ein lokales Minimum, in dem das offene PG Konformer vorliegt, ist auch in diesem Fall zu erkennen. Die Energiebarriere zwischen der stabilsten H-Bindungsform und dem lokalen Minimum beträgt 0.7 eV und ist damit signifikant höher, als im S_0 -Zustand, weshalb nicht ausgeschlossen werden kann, dass primär die intramolekulare Struktur vorliegt. Des Weiteren wurden berechnete Schwingungsfrequenzen der offenen und der intramolekular stabilisierten Form des PG mit dem transienten Spektrum bei 100 ps der zeitaufgelösten IR-Messung im Carbonylbereich verglichen (Abb. 4.52).

Dafür wurden von der energieärmsten PG Struktur und der offenen Konformation im lokalen Minimum der 1D-Scans nach zusätzlicher Geometrieoptimierung, Schwingungsfrequenzen berechnet. Die berechneten Frequenzen für die offene (orange) und H-Bindungsform (violett) des PG weisen im T_1 -Zustand in ihrer Intensität und Lage keine signifikanten Unterschiede auf. Die Berechnungen deuten somit auf Anwesenheit beider Konformationen im angeregten Zustand hin.

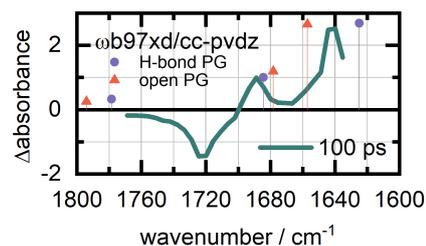


Abbildung 4.52. Transientes Spektrum der IR-TA-Messung von PG in MeCN-d_3 bei 100 ps und zusätzlich über DFT berechnete Schwingungsmoden mit dem Theorieniveau $\omega\text{B97XD/cc-pVDZ}$ des intramolekular stabilisierten PG (violett) und des offenen PG (orange) im Carbonylbereich.

Die vorgestellten Ergebnisse sind der zu Veröffentlichung eingereichten Publikation zu entnehmen: W. Haselbach, O. Nolden, N. Blaise, T. Förster, M. Gindorf, M. Kippes, M. Rademacher, M. Jantz, L. van Wilderen, J. Bredenbeck, J. Wachtveitl, P. Peter.

Fazit

Im Rahmen dieses Projekts wurde die Photodecarboxylierung von *N*-Phthaloylglycin stationär, sowie zeitaufgelöst untersucht. Die FTIR-Messung zeigte während einer Dauerbelichtung von 60 min, eine Umsetzung zum MP-Photoprodukt. Allerdings konnte keine reine Bildung des MP nachgewiesen werden, was durch die Anwesenheit von Sauerstoff im Solvens begründet liegt. Daher konnte neben MP auch monodeuteriertes MP nachgewiesen werden. Die Bildung des MP geht direkt mit der Formation der CO_2 Freisetzung einher. Daher wurden IR-TA-Studien durchgeführt, um diese Freisetzungsdynamik zu untersuchen und einen potentiellen Reaktionspfad aufzustellen. Im Carbonylbereich konnten zwei dominante positive Signaturen bei 1688 cm^{-1} und 1640 cm^{-1} detektiert werden. Durch die späte Bildung ($\sim 10\text{ ps}$) und die Präsenz dieser Beiträge bis zu 2 ns, kann hier von einem Triplettzustand ausgegangen werden, der bereits für diverse Phthalimidderivate nachgewiesen wurde. Neben dieser Beobachtung konnte dagegen keine

Decarboxylierung im jeweiligen IR-Bereich (2342 cm^{-1}) detektiert werden, was für eine Bildung nach dem Zerfall des Triplettzustandes spricht. Folglich ist davon auszugehen, dass dieser langlebige Zustand an der Formation des CO_2 beteiligt ist. Da die Formationsdauer des Triplettzustands bekannt ist und dessen Population nach Verlassen des S_1 -Zustands erfolgt, kann diesem eine Lebensdauer von $\sim 21\text{ ps}$ zugeordnet werden. Durch zeitaufgelöste IR-Messungen im μs -Bereich konnte die Arbeitsgruppe von Prof. Gilch eine Triplettlebensdauer von etwa $0.4\text{ }\mu\text{s}$ nachweisen, die auf Quenchingprozesse des Triplettzustands zurückzuführen sind. Ohne Quenchingpfade beträgt die Triplettlebensdauer dagegen $\sim 3\text{ }\mu\text{s}$ in desoxygeniertem MeCN. Darüber hinaus konnten sie eine photoinduzierte Decarboxylierung innerhalb von $\sim 10\text{ }\mu\text{s}$ nachweisen. Durchgeführte TD-DFT Rechnungen bestätigten, dass im Grundzustand, wie auch im Triplettzustand die offene und intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungsform des PG vorliegt. Auf Grundlage der vorliegenden Ergebnisse konnte ein Reaktionsschema (Abb. 4.53) aufgestellt werden:

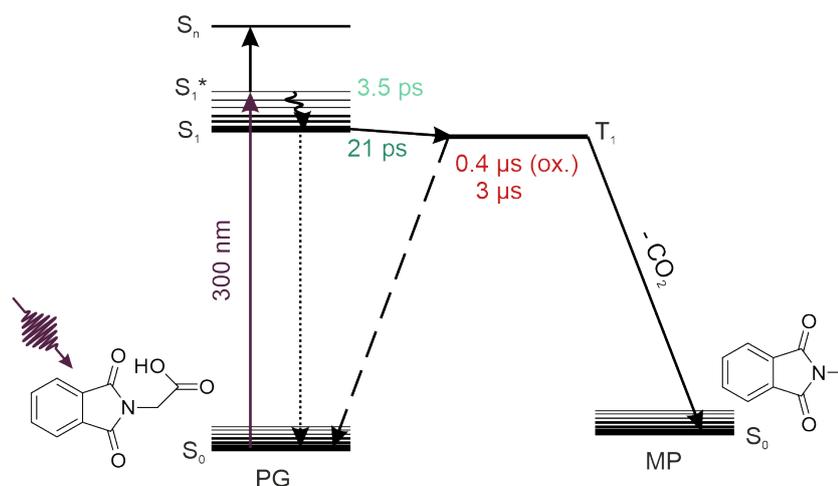


Abbildung 4.53. Reaktionsschema der Photoreaktion von PG. Schwarze Pfeile indizieren die Richtung der jeweiligen Prozesse in den Grundzustand S_0 des Photoprodukts MP an und der violette Pfeil illustriert die Anregungswellenlänge in den angeregten Zustand des PG.

Nach Photoanregung des PG mit 300 nm findet eine Schwingungsrelaxation innerhalb des S_1 -Zustands statt, was mit der ersten Lebenszeit (3.5 ps) beschrieben wird. Der Zerfall des S_1 -Zustands wird mit 21 ps durch die zweite Lebensdauer beschrieben und führt zur Bildung eines Triplettzustands, dem eine Lebensdauer von $0.4\text{--}3\text{ }\mu\text{s}$, je nach Sauerstoffgehalt des

Lösungsmittels und Konzentrationsquenchings der Probe, zugeordnet werden konnte. Die anschließende Decarboxylierungsreaktion findet erst mit etwa 10 μs statt, während der Triplettzerfall eine Lebensdauer von maximal 3 μs aufweist. Die Freisetzung des CO_2 liegt vermutlich an einem intermolekularen Wasserstofftransfer zwischen dem PG im Grundzustand und dem Triplett-PG. Nach erfolgter Freisetzung wird schließlich der Grundzustand des MP-Photoproduktes gebildet. Bezüglich des Mechanismus sind noch Fragen offen, welche trotz der durchgeführten Experimente nicht vollständig aufgeklärt werden konnten. Das häufig postulierte Ylid-Intermediat konnte nicht nachgewiesen werden, weshalb der Zeitpunkt der Bildung nur erahnt werden kann. Diesbezüglich könnten weitere theoretische Berechnungen hilfreich sein, die einen detaillierten Einblick in die Photoreaktion des PG ermöglichen.

Die Verwendung von Photoschaltern zur gezielten Kontrolle von Systemen birgt ein hohes Potential hinsichtlich biologischer Fragestellungen, bis hin zu optoelektronischen Anwendungen. Infolge einer Photoanregung kommt es zu Geometrieänderungen, die einen erheblichen Einfluss auf ihr photo-physikalisches Verhalten haben. Die Änderungen der photochemischen, wie photophysikalischen Eigenschaften, beruht entweder auf der Isomerisierung von Doppelbindungen oder auf perizyklischen Reaktionen. Durch sorgfältige Modifikationen, wie beispielsweise die Änderung der Konjugation durch unterschiedlich große π -Elektronensysteme, der Molekülgeometrie oder der Veränderung des Dipolmoments, lassen sich intrinsische Funktionen variieren. Die Kombination dieser Eigenschaften stellt eine komplexe Herausforderung dar, da diese Änderungen einen direkten Einfluss auf wichtige Charakteristika wie die Adressierbarkeit, die Effizienz und die Stabilität der Moleküle haben. Darüber hinaus spielt die thermische Stabilität eine erhebliche Rolle im Hinblick auf die Speicherung von Energie oder Informationen für Anwendungsbereiche in der Energiegewinnung und Datenverarbeitung. Für die Anwendung solcher photochromen Moleküle ist hinsichtlich der oben genannten Eigenschaften auch das Wissen über den photoinduzierten Reaktionsmechanismus unabdingbar.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde der Einfluss auf die Isomerisierungsdynamik organischer Photoschalter durch unterschiedliche Modifikationen mittels stationärer und zeitaufgelöster Spektroskopie untersucht. Im Bereich der Merocyanine konnte ein Derivat vorgestellt werden, das ausschließlich zwischen zwei MC-Formen (*trans/cis*) isomerisiert. Die interne Methylierung am Phenolatsauerstoff der Chromeneinheit verhindert die Ringschlussreaktion zum SP und somit seinen zwitterionischen Charakter. Die stabilen Grundzustandsisomere TTT und CCT weisen durch den Methylsubstituenten eine hypsochrome Verschiebung ihrer Absorptionsmaxima auf, während TTT das thermodynamisch stabilste Isomer darstellt. Das MeMC wies eine erstaunlich hohe Effizienz seiner Schaltamplituden, insbesondere der TTT \rightarrow CCT Photoisomerisierung auf, sowie eine überaus hohe Quantenausbeute. Das MeMC wies zudem eine signifikante Lösungsmittelabhängigkeit auf,

die sich insbesondere in der Photostabilität bemerkbar macht. Während das MeMC in MeCN und EtOH photodegradiert, konnte in EtOH/H₂O eine konstante Reliabilität festgestellt werden. Diese Zuverlässigkeit impliziert nicht nur eine Stabilisierung durch das Wasser, sondern auch eine Resistenz gegenüber Hydrolysereaktionen. Darüber hinaus konnten kinetische Studien eine hohe thermische Rückkonversion von CCT zu TTT bei Raumtemperatur nachweisen, womit auf schädliche UV-Bestrahlung verzichtet werden könnte. Die Untersuchung der Kurzzeitdynamiken beider Grundzustandsisomere gab Aufschluss über die Beteiligung anderer möglicher MC-Intermediate und den Einfluss der Methylgruppe auf das System. Mittels quantenchemischer Berechnungen konnte eine erste Initiierung um die zentrale Doppelbindung beider Isomere bestimmt werden, die jeweils zu einem heißen Grundzustandsintermediat führt, bis nach einer zweiten Isomerisierung der endgültige Grundzustand der Photoprodukte populiert wird. Dies bedeutet, dass die *trans/cis*-Isomerisierung über TTT-TCT-CCT und die Rückkonversion über CCT-CTT-TTT erfolgt.

Im Bereich der Hydrazon-Photoschalter konnten unterschiedlich substituierte Derivate mittels statischer und zeitaufgelösten UV/Vis-Studien untersucht werden. Da ESIPT Prozesse eine wichtige Funktion bei der Kontrolle von biologischen Systemen spielen, wurden verschiedene Hydrazonderivate hinsichtlich ihrer Reaktionsmechanismen untersucht. Als Rotoreinheit diente zum einen eine Benzothiazolkomponente, die die interne H-Bindung des angeregten *Z*-Hydrazons schwächen sollte und zum anderen wurde ein Chinolinsubstituent eingesetzt, der als Elektronenakzeptor diente und den H-Transfer begünstigt. Der Einsatz der Benzothiazolkomponente bewirkte die gewünschte Vergrößerung der bathochromen Verschiebung des *E*-Isomers, sowie eine deutliche Erhöhung der thermischen Stabilität des metastabilen Zustands. Dies bestätigten die zeitaufgelösten Studien der *Z* zu *E* Isomerisierung, bei denen die Isomere im Vergleich zum Chinolinhydrazonderivat, in beiden ausgewählten Lösungsmitteln metastabile *Z*-Intermediate zeigten und eine Lebenszeit bis in den μ s-Zeitbereich aufwiesen. Die Rückreaktion beider Derivate (H_{CN}) und (H_{BN}) hingegen zeigte eine barrierelose Umwandlung in die beteiligten Photoprodukte. Trotz der Verwendung des Chinolinsubstituenten zusammen mit Naphthalin als Rotoreinheit (H_{CN}), konnte kein ESIPT Prozess beobachtet werden. H_{CB} mit einer Kombinati-

on aus einem Chinolinrotor und eines Benzothiazolsubstituenten, wies eine Hydrazon-Azobenzol-Tautomerie auf, die ein prototropes Gleichgewicht zwischen dem *E*-Hydrazon und der *E*-Azobenzolform (*E*-AB) ausbildete. Die Reaktionsdynamiken des *Z*-Hydrazons zum *E*-AB wiesen eine ultraschnelle Bildung des Photoproduktes auf, während die Rückreaktion über einen ESIPT im sub-ps-Bereich erfolgte. Dieser H-Transfer hat die Bildung des angeregten *E*-Hydrazons zur Folge. Interessanterweise wurde kein Rückprotonentransfer nachgewiesen, sondern die mögliche Formation eines *Z*-AB gefunden. Damit unterscheidet sich dieser Reaktionsmechanismus erheblich von den typischen ESIPT Prozessen, die normalerweise zu ihrem Ausgangsmolekül zurückrelaxieren. Des Weiteren konnte ein Pyridinoxid und Benzoylpyridin-substituiertes Hydrazon charakterisiert werden, bei denen die stationären Studien kein Schaltverhalten, sondern Photodegradation aufwiesen. Die zeitaufgelösten Daten ergaben ebenfalls keine Photoproduktbildung, was die These der Photozersetzung unterstützt. Die Verwendung von zusätzlich substituierten Rotoreinheiten, wie beispielsweise Pyridinoxid und Benzoylpyridin, die aufgrund fehlender Protonenakzeptormöglichkeit keine interne H-Bindung ausbilden, erlaubt keine Bildung des *Z*-Hydrazon Isomers.

Neben den Photoschaltern wurde die Photodecarboxylierung von PG in Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe um Prof. Gilch (HHU Düsseldorf), IR-spektroskopisch nachgewiesen. Ihr elektronenarmer Charakter zeichnet Phthalimide als effektive Elektronenakzeptoren aus, was sie zu vielversprechenden Kandidaten für die Bildung komplexer Heterozyklen macht. Da die Decarboxylierung des einfachsten Vertreters *N*-Phthaloylglycin zwar häufig angenommen, aber noch nicht experimentell untersucht wurde, wurden FTIR und zeitaufgelöste IR-Studien durchgeführt. Dabei ergab das statische IR-Experiment in deuteriertem MeCN eine Photoproduktbildung, die mit der CO₂-Freisetzung des PG einhergeht. Um die zeitliche Entstehung des CO₂ zu untersuchen, wurden Kurzzeitexperimente im IR-Bereich durchgeführt, die allerdings keine Freisetzung dieser Spezies zeigten. Daher wurde der Fokus auf den Carbonylbereich gesetzt, um einen tieferen Einblick in die Photodynamik des PG und damit Aufschluss über den Reaktionsmechanismus der Decarboxylierung zu erhalten. Die Daten lieferten zwei signifikante Beiträge, die bis zu langen Verzögerungszeiten präsent waren. Dies lässt auf einen

langlebigen Zwischenzustand schließen, bei dem es sich um einen Triplettzustands des PG handelt. Aufgrund der Bildung dieses Zustands und der Abwesenheit der Decarboxylierung im gemessenen Zeitbereich, kann davon ausgegangen werden, dass die Freisetzung des CO₂ nach dem Zerfall des Triplettzustands erfolgt. Dieses Ergebnis untermauerte die Arbeitsgruppe von Prof. Gilch, die eine Bildung des CO₂ nach Abklingen des Triplettzustands im μ s-Zeitbereich nachweisen konnten.

Die in dieser Arbeit vorgestellten Ergebnisse liefern wichtige Beiträge über lichtensitive Reaktionsmechanismen, ihre Wechselwirkung mit der Umgebung und den Einfluss ihrer veränderten photochemischen Eigenschaften auf das zu untersuchende System. Es konnten Photoschalter mit längerlebigen metastabilen Zuständen vorgestellt werden, die ein hohes Potential in Hinblick auf zukünftige Datenspeichertechnologien bergen. Des Weiteren konnte zur Aufklärung der Photoreaktion von Phthalimiden beigetragen und Aufschluss auf dessen Decarboxylierungsreaktion gegeben werden. Abschließend lässt sich festhalten, dass diese Ergebnisse zum Verständnis photoregulierbarer organischer Moleküle beitragen und deren weitere Entwicklung sowohl im biologischen, wie auch im optoelektronischen Bereich voranbringen.

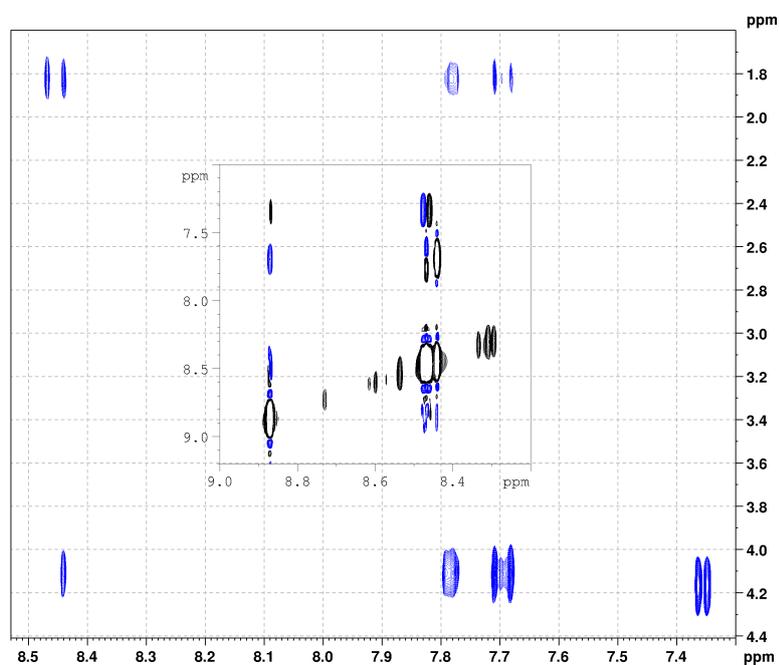


Abbildung A.1. 2D-ROESY Spektrum von MeMC in MeCN- d_3 (600 MHz). Negative Kreuzpeaks sind in blau, während positive Kreuzpeaks in schwarz dargestellt werden.

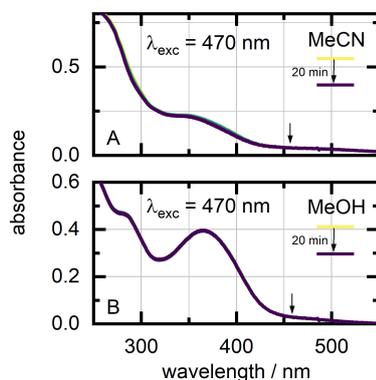


Abbildung A.2. Absorptionsspektren des Pyridinoxid-substituierten Hydrazons nach 20 min Belichtung mit 470 nm in MeCN (A) und MeOH (B).

C:\User\...\N-Phthaloylglycine_A7

6/14/2021 5:33:14 PM

N-Phthaloylglycine mit HCCA gemessen.

N-Phthaloylglycine_A7 #1-20 RT: 0.01-0.88 AV: 20 NL: 6.02E5
T: FTMS + p MALDI Full ms [100.00-300.00]

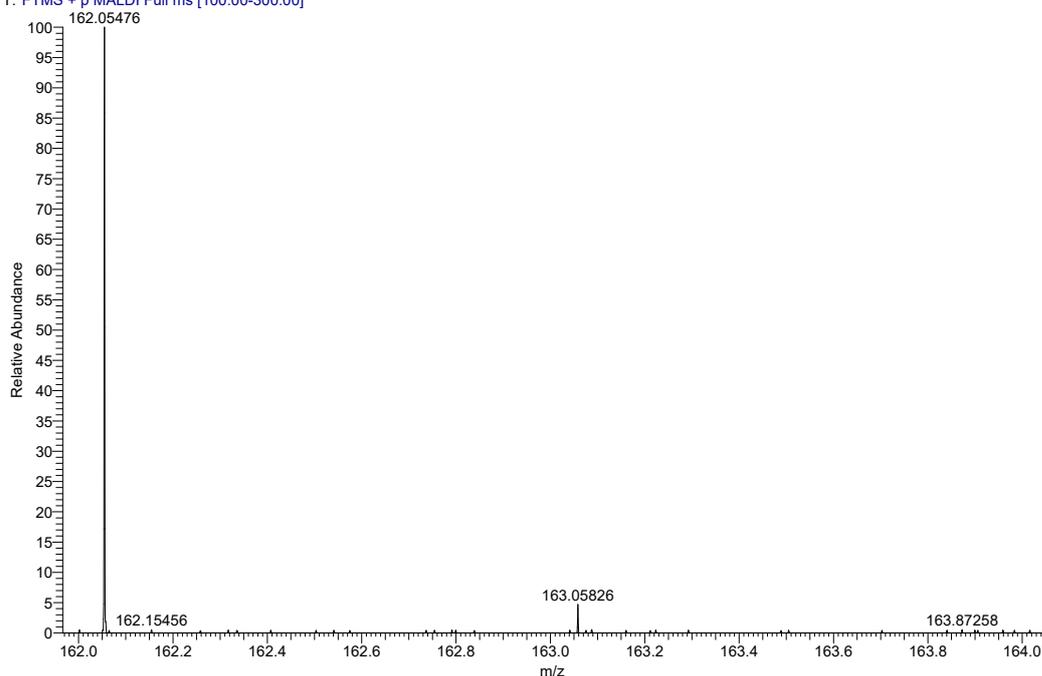


Abbildung A.3. MALDI-Spektrum von MP (als H^+ gefunden in MeCN- d_3). Intensives Signal stellt das methylierte Phthalimid MP dar, während das niedrige Signal einem monodeuterierten MP zugeordnet werden kann.

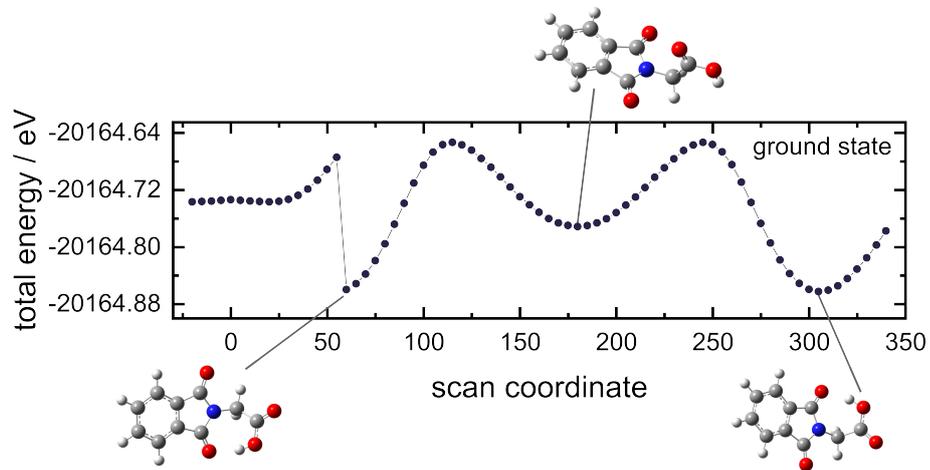


Abbildung A.4. Berechnete 1D-Scans des Grundzustands von PG in MeCN unter Verwendung des Theorieniveaus B3LYP/cc-pVDZ.

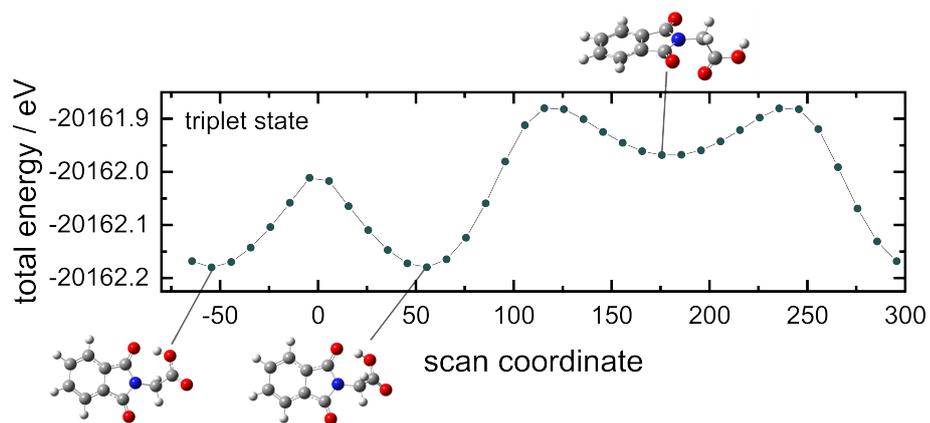


Abbildung A.5. Berechnete 1D-Scans des niedrigsten Triplettzustands von PG in MeCN unter Verwendung des Theorieniveaus B3LYP/cc-pVDZ.

ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS

CI	konische Durchschneidung (engl. <i>conical intersection</i>)
DFG	Differenzfrequenzerzeugung (engl. <i>difference frequency generation</i>)
GLA	globale Lebenszeitanalyse (engl. <i>global lifetime analysis</i>)
GS	Grundzustand (engl. <i>ground state</i>)
GSA	Grundzustandsabsorption (engl. <i>ground-state absorption</i>)
GSB	Grundzustandsbleichen (engl. <i>ground-state bleach</i>)
GSIPT	intramolekularer Grundzustandsprotonentransfer (engl. <i>Ground state intramolecular proton transfer</i>)
IC	interne Umwandlung (engl. <i>internal conversion</i>)
ISC	Interkombination (engl. <i>intersystem crossing</i>)
E_A	Aktivierungsenergie
EADS	Evolutionenassoziierte Differenzspektren (engl. <i>evolution-associated difference spectra</i>)
ESA	Absorption des angeregten Zustands (engl. <i>excited-state absorption</i>)
ESIPT	intramolekularer Protonentransfer im angeregten Zustand (engl. <i>excited-state intramolecular proton transfer</i>)
DAS	Zerfallsassoziierte Spektren (engl. <i>decay-associated spectra</i>)
DFT	Dichtefunktionaltheorie
HPLC	Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (engl. <i>high performance liquid chromatography</i>)
IR	Infrarot
LDM	Lebensdauerdichtekarte (engl. <i>lifetime density map</i>)

A. ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS

MC	Merocyanin
MeMC	Methylmerocyanin
SE	stimulierte Emission (engl. <i>stimulated emission</i>)
SET	Einzelelektronentransfer (engl. <i>single electron transfer</i>)
SFG	Summenfrequenzerzeugung (engl. <i>sum frequency generation</i>)
SHG	Frequenzverdopplung (engl. <i>second harmonic generation</i>)
SP	Spiropyran
EtOH	Ethanol
MeCN	Acetonitril
MeOH	Methanol
MP	<i>N</i> -Methylphthalimid
H₂O	Wasser
PCM	polarisierbares Kontinuummodell (engl. <i>Polarizable Continuum Model</i>)
PET	photoinduzierter Elektronentransfer (engl. <i>photoinduced electron transfer</i>)
PG	<i>N</i> -Phthaloylglycin
PSS	photostationärer Zustand (engl. <i>photostationary state</i>)
TDDFT	zeitabhängige Dichtefunktionaltheorie (engl. <i>time-dependent density functional theory</i>)
VR	Schwingungsrelaxation (engl. <i>vibrational relaxation</i>)

ABBILDUNGSVERZEICHNIS

2.1. Photochemische Relaxationsprozesse eines angeregten Moleküls zusammengefasst in einem Jablonski Diagramm. Vertikale Pfeile indizieren radiative Reaktionspfade, wie die Absorption (blau), Fluoreszenz (grün) und Phosphoreszenz (rot), während graue und gestrichelte Pfeile die nicht-radiativen Schwingungsrelaxationen verdeutlichen.	9
2.2. Schematische Darstellung des Energieübertrags von ω_1 , ω_2 , sowie ω_3 als neue Frequenz von SHG, SFG und DFG. Die verschiedenen Pfeilfarben geben die unterschiedlichen Frequenzen an.	12
2.3. Schematische Darstellung der Erzeugung der Anregungswellenlänge (Signal) mittels NOPA-Prozess und der zusätzlichen Pulse des Idlers und der SHG.	13
2.4. Schematischer Aufbau eines Anrege (pump)- Abtast (probe)-Experiments im UV/Vis-Bereich (oben) mit einem nichtkollinearen optisch parametrischen Verstärker (NOPA) mit anschließendem Prismenkompressor, sowie die Darstellung eines UV/Vis-Anrege-IR-Abtast-Experiments mit einem optisch parametrischen Verstärker und anschließender DFG. BS indiziert einen Strahlteiler.	14
2.5. Zusammenstellung verschiedener organischer Photoschalter, unterteilt in ihre unterschiedlichen Reaktionsmechanismen. .	21
2.6. Strukturelle Darstellung eines Phthalimid-Moleküls und möglicher Erweiterung, gekennzeichnet mit R.	22
4.1. Schematische Darstellung der photoiduzierten und thermischen Isomerisierung des MeMC	33
4.2. A) Vergleich der Absorptionsspektren in EtOH/H ₂ O (blau), EtOH (türkis) und MeCN (grün), B) UV/vis Absorptionsspektren von Me-TTT-MC und Me-CCT-MC bei Belichtungen mit 300 nm (PSS _{300nm}) und 420 nm (PSS _{420nm}) in EtOH	34
4.3. Photostabilitätsstudien des MeMC in MeCN (A), in EtOH (B) . .	35

4.4. Absorptionsspektren (blau) und Emissionsspektren (rot) des MeMC in MeCN, EtOH und EtOH/H ₂ O	36
4.5. Thermische Rückreaktion in MeCN (A) und EtOH (B)	37
4.6. Thermische Rückreaktion von CCT zum TTT nach Belichtung mit 420 nm in EtOH/H ₂ O gegen die Zeit (A), sowie der Verlauf über eine Stunde bei 45 C und eintretender Hydrolyse.	38
4.7. Hydrolysereaktion und einhergehende Reaktionsprodukte des MeMC und seines Intermediats (mitte) nach nukleophilem Angriff von Wasser.	38
4.8. Transiente Absorptionsdaten der TTT→ CCT Photoreaktion in MeCN (A) und EtOH (C) bei einer Anregungswellenlänge von 420 nm inklusiver Markierung der in der Karte nicht sichtbaren Komponente. B) und D) zeigen die zu den TA-Daten zugehörigen zerfallsassoziierten Spektren.	40
4.9. Lebensdauerdichtekarten (LDM) der TTT→ CCT Isomerisierung in EtOH und MeCN bei einer Anregung von 420 nm, sowie eine zusätzliche positive Signatur bei 400 nm (markierter Bereich).	41
4.10. Transiente Absorptionsdaten der CCT→ TTT Photoreaktion in MeCN und EtOH bei einer Anregung von 300 nm und deren dazugehörigen zerfallsassoziierten Spektren	42
4.11. Schematische Darstellung der Reaktionspfade beider Photoisomerisierungen des MeMC. Schwarze Pfeile indizieren die Richtung der jeweiligen Konversionsprozesse in den Grundzustand beider Isomere TTT und CCT, farbige Pfeile illustrieren die Anregungswellenlänge in den angeregten Zustand und die stimulierte Emission (SE) in den Grundzustand der Ausgangsmoleküle.	44
4.12. Struktur des Hydrazongerüsts und dessen funktionelle Vielseitigkeit.	46
4.13. Strukturelle Entwicklung des Hydrazongerüsts. A) Aprahamian 2017, B) Mravec 2019 und C) Mravec 2021.	47
4.14. Lichtinduzierte Isomerisierung der <i>E</i> → <i>Z</i> Reaktion mit 350/365 nm und der <i>Z</i> → <i>E</i> Reaktion mit 420 nm Belichtung des Chinolin (grün) und Naphthalin (blau) substituierten Hydrazons mit seinem Phenylstator (grau).	49

4.15	Absorptionsspektren des Chinolin-substituierten Hydrazons in <i>n</i> -Hexan (A) und MeCN (B)	49
4.16	Transiente Absorptionsdaten der $Z \rightarrow E$ Photoreaktion in <i>n</i> -Hexan und MeCN bei einer Anregungswellenlänge von 420 nm und deren dazugehörigen zerfallsassozierten Spektren	51
4.17	Transiente Spektren der $Z \rightarrow E$ Photokonversion bei verschiedenen Verzögerungszeiten in MeCN	52
4.18	Reaktionsschema der $Z \rightarrow E$ Photoreaktion des H_{CN} . Schwarze Pfeile indizieren die Richtung der jeweiligen Prozesse über die Bildung eines angeregten Z^* -Intermediats (Z^*-I) im heißen GS und anschließender Relaxation in den Grundzustand des E-Photoprodukts oder einer Repopulation zum Grundzustand des <i>Z</i> -Hydrazons zurück. Graue Pfeile indizieren den Reaktionsunterschied in MeCN über ein zusätzliches <i>Z</i> -Intermediat im Grundzustand ($Z_{GS}-I$). Der blaue vertikale Pfeil illustriert die Anregung in den angeregten Zustand des <i>Z</i> -Isomers. Die grauen Lebensdauern geben die Zeiten in MeCN an, während sich die farbigen Zeiten auf <i>n</i> -Hexan beziehen.	53
4.19	Transiente Absorptionsdaten der $E \rightarrow Z$ in <i>n</i> -Hexan und MeCN bei einer Anregungswellenlänge von 350 nm und deren dazugehörigen zerfallsassozierten Spektren	54
4.20	Reaktionsschema der $E \rightarrow Z$ Photoreaktion des H_{CN} . Schwarze Pfeile indizieren die Richtung der jeweiligen Prozesse über die Bildung eines angeregten E^* -Intermediats (E^*-I) und anschließender Relaxation in den Grundzustand des <i>Z</i> -Photoprodukts. Graue Zeiten indizieren die Lebensdauern in MeCN, während farbige Zeiten die Lebensdauern in <i>n</i> -Hexan beschreiben. Der blaue vertikale Pfeil illustriert die Anregung in den angeregten Zustand des <i>E</i> -Isomers.	55
4.21	Lichtinduzierte Isomerisierung der $Z \rightarrow E$ Reaktion mit 420 nm, sowie der $E \rightarrow Z$ Rückkonversion mit 365 nm Belichtung des Naphthalin (blau)-Benzothiazol (gelb)-substituierten Hydrazons H_{BN}	56

4.22	Statische Absorptionsspektren des E - und Z-Isomers des Benzothiazol- Hydrazons in n-Hexan und MeCN, sowie der PSS nach 365 nm und 420 nm Belichtung.	57
4.23	Transiente Absorptionsdaten von Z → E in n-Hexan und MeCN bei einer Anregungswellenlänge von 420 nm und deren dazugehörigen zerfallsassoziierten Spektren	58
4.24	Blitzlichtphotolyse Messungen der Z → E Isomerisierung nach Anregung mit 420 nm im Bereich von 415 nm und 425 nm in n-Hexan und MeCN	59
4.25	Reaktionsschema der Z → E Photoreaktion des Benzothiazol-substituierten Hydrazons (Z-H.). Schwarze Pfeile indizieren die Richtung der jeweiligen Prozesse über die Bildung eines angeregten Z*-Intermediats (Z*-I.) und anschließender Relaxation in den Grundzustand des E-Photoprodukts (E-H.) oder über einen ESIPT zu einem GSIPT Rotamer (Z _p -I.) zum Z-Hydrazon Grundzustand (Z-H.) illustriert durch graue Pfeile. Der blaue vertikale Pfeil illustriert die Anregung in den angeregten Zustand des Z-H. Die angegebenen Lebensdauern beziehen sich auf die Messungen in n-Hexan (links) und MeCN (rechts). . . .	60
4.26	Transiente Absorptionsdaten von E → Z in n-Hexan und MeCN bei einer Anregungswellenlänge von 365 nm und deren dazugehörigen zerfallsassoziierten Spektren	61
4.27	Evolutionssassoziierte Differenzspektren der E → Z Reaktion in n-Hexan (A) und MeCN (B)	61
4.28	Reaktionsschema der E → Z Photoreaktion des Benzothiazol-substituierten Hydrazons (E-H.). Schwarze Pfeile indizieren die Richtung der jeweiligen Prozesse in unterschiedliche Zustände des Z-Photoprodukts (Z-H.) und E-Hydrazons (E-H.) über die CI. Der blaue vertikale Pfeil illustriert die Anregung in den angeregten Zustand des E-H. Die angegebenen Lebensdauern beziehen sich auf die Messungen in n-Hexan (links) und MeCN (rechts).	62

4.29	Lichtinduzierte $Z \rightarrow E$ Isomerisierung mit 365/385 nm Belichtung mit der im Gleichgewicht stehenden Azobenzolform (E)-AB und des (E)-Hydrazons, sowie Rückkonversion E/(E)-AB $\rightarrow Z$ mit 530 nm und thermischen Relaxation zurück zum Z-Hydrazon.	63
4.30	Photoschaltung von Hydrazon (H_{CB}) der $Z \rightarrow E$ Isomerisierung mit UV Belichtung, sowie dem gebildeten Gleichgewicht zwischen E-Hydrazon und (E)-AB und der umgekehrten Reaktion mit sichtbarem Licht.	64
4.31	Thermische Rückreaktion innerhalb einer Stunde in <i>n</i> -Hexan bei 50 °C (A) und der Vergleich der thermischen Rückkonversion bei 20 °C (blau) und 50 °C (gepunktete Linie) von E-AB zum Z-Hydrazon nach vorangegangener Belichtung mit 365 nm und dem Startspektrum (braun) vor Belichtung des Z-Hydrazons.	65
4.32	Absorptionsspektren des Z- und E-Hydrazons, sowie des E-AB in <i>n</i> -Hexan und den dazugehörigen berechneten UV/vis-Spektren generiert mit Hilfe des Theorieniveaus B3LYP/6-31G*. 66	66
4.33	Transiente Absorptionsdaten der $Z \rightarrow E + (E)$ -AB Reaktion in <i>n</i> -Hexan bei einer Anregungswellenlänge von 365 nm und deren dazugehörigen zerfallsassoziierten Spektren (B).	67
4.34	Reaktionsschema der Photoreaktion des Z-Hydrazons (Z-H.) zum (E)-AB. Schwarze Pfeile verweisen auf die Richtung der jeweiligen Prozesse zum Photoprodukt E-AB und über einen heißen Grundzustand (Z^* -H.) zum Z-H. zurück (gestrichelte Linie). Der blaue Pfeil illustriert die Anregung in den angeregten Zustand des Z-H.	68
4.35	Transiente Absorptionsdaten der E-AB \rightarrow Z-AB Reaktion in <i>n</i> -Hexan bei einer Anregungswellenlänge von 520 nm und deren dazugehörigen zerfallsassoziierten Spektren (B).	69
4.36	DFT-berechnetes Absorptionsspektrum des Z-AB in <i>n</i> -Hexan mit Hilfe des Theorieniveaus B3LYP/6-31G*	70

4.37	Reaktionsschema der Photoreaktion von (<i>E</i>)-AB zu (<i>Z</i>)-AB. Schwarze Pfeile indizieren die Richtung der jeweiligen Prozesse in unterschiedliche Zustände des Photoprodukts <i>Z</i> -AB, des (<i>E</i>)-AB und <i>E</i> -Hydrazons (<i>E</i> -H.), der grüne Pfeil illustriert die Anregung in den angeregten Zustand des <i>E</i> -AB und die grauen Pfeile stellen mögliche Relaxationsprozesse in die Grundzustände dar	71
4.38	Struktur des benzoylpyridin-substituierten Hydrazons in <i>E</i> -Konfiguration.	74
4.39	Photodegradation des benzoylpyridin-substituierten Hydrazons nach einer Stunde bei 455 nm Belichtung.	75
4.40	Transiente Absorptionsdaten des <i>E</i> -Hydrazons in MeCN (A) und MeOH (C) bei einer Anregungswellenlänge von 460 nm und deren dazugehörigen zerfallsassoziierten Spektren (B,D).	76
4.41	Struktur des pyridinoxid-substituierten Hydrazons in <i>E</i> -Konfiguration.	77
4.42	Photodegradation des benzoylpyridin-substituierten Hydrazons nach einer 20 min während 365 nm Belichtung in MeCN (A) und MeOH (B), sowie die schwache positive Bande bei 455 nm (inset).	78
4.43	Transiente Absorptionsdaten des <i>E</i> -Hydrazons in MeCN (A) und MeOH (C) bei einer Anregungswellenlänge von 365 nm und deren dazugehörigen zerfallsassoziierten Spektren (B,D).	79
4.44	Decarboxylierung des <i>N</i> -Phthaloylglycin (PG) über sein Ylidintermediat zum Photoprodukt <i>N</i> -Methylphthalimid (MP).	82
4.45	Absorptionsspektren von PG und seinem Photoprodukt MP nach Belichtung mit 300 nm in MeCN und zusätzlicher vibronischen Progression (inset).	82
4.46	FTIR-Spektren von PG während Belichtung mit 300 nm im Carbonyl- (1650-1800 cm ⁻¹) und CO ₂ Bereich (2342 cm ⁻¹), sowie ein Differenzspektrum MP-PG (grau).	83
4.47(A)	Transiente fs-IR-Daten von PG im Carbonylbereich, durchgeführt mit einer Anregung von 300 nm in MeCN-d ₃ und (B) den dazugehörigen DAS.	85

4.48	Lebensdauerdichtekarte (LDM) im Carbonylbereich des PG in MeCN-d ₃ mit einer Anregung von 300 nm. Der markierte Bereich kennzeichnet eine zusätzliche ESA-Bande, die in der LDM sichtbar ist.	86
4.49	Transiente fs-IR-Daten von PG im CO ₂ Bereich mit einer Anregungswellenlänge von 300 nm in MeCN-d ₃	86
4.50	Berechnete 1D-Scans des S ₀ -Zustands um den β -Dihedralwinkel von PG in MeCN mit Verwendung des Theorieniveaus ω B97XD/cc-pVDZ.	87
4.51	Berechnete 1D-Scans des T ₁ -Zustands um den β -Dihedralwinkel von PG in MeCN mit Verwendung des Theorieniveaus ω B97XD/cc-pVDZ.	88
4.52	Transientes Spektrum der IR-TA-Messung von PG in MeCN-d ₃ bei 100 ps und zusätzlichen über DFT berechnete Schwingungsmoden mit dem Theorieniveau ω B97XD/cc-pVDZ des intramolekular stabilisierten PG (violett) und des offenen PG (orange) im Carbonylbereich.	89
4.53	Darstellung des Reaktionsschemas der Photoreaktion von PG zu seinem Photoprodukt MP. Schwarze Pfeile indizieren die Richtung der jeweiligen Prozesse in den Grundzustand S ₀ des Photoprodukts MP und der violette Pfeil illustriert die Anregungswellenlänge in den angeregten Zustand des PG.	90
A.1.	2D-ROESY Spektrum von MeMC in MeCN-d ₃ (600 MHz). Negative Kreuzpeaks sind in blau, während positive Kreuzpeaks in schwarz dargestellt werden.	97
A.2.	Absorptionsspektren des Pyridinoxid-substituierten Hydrazons nach 20 min Belichtung mit 470 nm in MeCN (A) und MeOH (B). 98	
A.3.	MALDI-Spektrum von MP (als H ⁺ gefunden in MeCN-d ₃). Intensives Signal stellt das methylierte Phthalimid MP dar, während das niedrige Signal einem monodeuterierten MP zugeordnet werden kann.	98
A.4.	Berechnete 1D-Scans des Grundzustands S ₀ von PG in MeCN mit Verwendung des Theorieniveaus B3LYP/cc-pVDZ.	99

- A.5. Berechnete 1D-Scans des niedrigsten Triplettzustands von PG
in MeCN unter Verwendung des Theorieniveaus B3LYP/cc-pVDZ. 99

TABELLENVERZEICHNIS

- 4.1. Spektroskopische Parameter von MeMC in MeCN, EtOH und EtOH/H₂O. Quantenausbeuten ϕ , sowie der photostationäre Zustand (PSS) nach Photoanregung mit 300 nm (PSS_{300nm}) und 420 nm (PSS_{420nm}). Die jeweiligen PSS geben den prozentualen Anteil des gebildeten Photoprodukts wider. 35
- 4.2. Kinetische Parameter des MeMC in MeCN, EtOH und EtOH/H₂O. Geschwindigkeitskonstanten $k_{25^\circ\text{C}}$ der thermischen CCT \rightarrow TTT Reaktion und der entsprechenden Aktivierungsenergien E_A . . . 37
- 4.3. Mit Hilfe von DFT-Berechnungen bestimmte Extinktionskoeffizienten aller Isomere in *n*-Hexan mit dem Theorieniveau B3LYP/6-31G*. 65

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] S. H. Schneider, *Science* **1989**, *243*, 771–781.
- [2] E. Donchev, J. S. Pang, P. M. Gammon, A. Centeno, F. Xie, P. K. Petrov, J. D. Breeze, M. P. Ryan, D. J. Riley, N. McN, *MRS Energy & Sustainability* **2014**, *1*, 1.
- [3] S. J. Byrnes, R. Blanchard, F. Capasso, *Proceedings of the National Academy of Sciences* **2014**, *111*, 3927–3932.
- [4] S. Enríquez, C. M. Duarte, K. Sand-Jensen, S. L. Nielsen, *Oecologia* **1996**, *108*, 197–206.
- [5] J. R. Evans, *Plant Physiology* **2013**, *162*, 1780–1793.
- [6] I. N. Ross, P. Matousek, M. Towrie, A. J. Langley, J. L. Collier, *Optics Communications* **1997**, *144*, 125–133.
- [7] V. V. Yakovlev, B. Kohler, K. R. Wilson, *Optics Letters* **1994**, *19*, 2000–2002.
- [8] A. Baltuška, T. Fuji, T. Kobayashi, *Optics Letters* **2002**, *27*, 306.
- [9] J. Von Lintig, P. D. Kiser, M. Golczak, K. Palczewski, *Trends in Biochemical Sciences* **2010**, *35*, 400–410.
- [10] H. B. Cheng, S. Zhang, J. Qi, X. J. Liang, J. Yoon, *Advanced Materials* **2021**, *33*, 1–42.
- [11] J. Vapaavuori, C. G. Bazuin, C. Pellerin, *Macromolecular Rapid Communications* **2018**, *39*, 1–15.
- [12] J.-A. Farrera, I. Canal, P. Hidalgo-Fernández, M. Pérez-García, O. Huertas, F. Luque, *Chemistry - A European Journal* **2008**, *14*, 2277–2285.
- [13] A. K. Ghosh, T. Feng, *Journal of Applied Physics* **1978**, *49*, 5982–5989.
- [14] A. Arjona-Esteban, J. Krumrain, A. Liess, M. Stolte, L. Huang, D. Schmidt, V. Stepanenko, M. Gsänger, D. Hertel, K. Meerholz,

- F. Würthner, *Journal of the American Chemical Society* **2015**, 137, 13524–13534.
- [15] H. Qian, S. Pramanik, I. Aprahamian, *Journal of the American Chemical Society* **2017**, 139, 9140–9143.
- [16] D. W. Ball, *The Basics of Spectroscopy*, SPIE Press, **2001**.
- [17] V. Krishnakumar, V. Balachandran, T. Chithambarathanu, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **2005**, 62, 918–925.
- [18] A. Jablonski, *Nature* **1933**, 131, 839–840.
- [19] J. R. Lakowicz, *Principles of fluorescence spectroscopy*, Springer, New York, NY, Third edition, corrected at 4. printing ed., **2010**.
- [20] M. Kasha, *Discussions of the Faraday Society* **1950**, 9, 14.
- [21] R. W. Boyd, A. L. Gaeta, E. Giese in *Springer Handbook of Atomic, Molecular, and Optical Physics* (Ed.: G. W. F. Drake), Springer International Publishing, Cham, **2023**, pp. 1097–1110.
- [22] W. Demtröder, *Laserspektroskopie 1*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2011**.
- [23] Y.R.Shen, *Principles of Nonlinear Optics*, Wiley-VCH Verlag, **1984**.
- [24] R. R. Alfano, *The Supercontinuum Laser Source: The Ultimate White Light*, Springer Nature, **2006**.
- [25] R. L. Fork, W. J. Tomlinson, C. V. Shank, C. Hirlimann, R. Yen, *Optics Letters* **1983**, 8, 1.
- [26] M. Kolesik, G. Katona, J. V. Moloney, E. M. Wright, *Applied Physics B: Lasers and Optics* **2003**, 77, 185–195.
- [27] S. R.R.Alfano, *Physical Review Letters* **1969**, 24, 592–594.
- [28] D. Meschede, *Optics, Light and Lasers: The Practical Approach to Modern Aspects of Photonics and Laser Physics*, John Wiley & Sons, **2017**.

- [29] G. Cerullo, C. Manzoni, L. Lüer, D. Polli, *Photochemical & Photobiological Sciences* **2007**, 6, 135–144.
- [30] R. Berera, R. van Grondelle, J. T. M. Kennis, *Photosynthesis Research* **2009**, 101, 105–118.
- [31] G. M. D. Strickland, *Optics Communications* **1985**, 56, 219–221.
- [32] P. Hohenberg, W. Kohn, *Physical Review* **1964**, 136, B864–B871.
- [33] D. Püschner, *Quantitative Rechenverfahren der Theoretischen Chemie*, Springer Fachmedien Wiesbaden, Wiesbaden, **2017**.
- [34] A. D. Laurent, D. Jacquemin, *International Journal of Quantum Chemistry* **2013**, 113, 2019–2039.
- [35] W. Kohn, L. J. Sham, *Physical Review* **1965**, 140, A1133–A1138.
- [36] B. L. Feringa, W. R. Browne, *Molecular Photoswitches*, Wiley-VCH Verlag, **2011**.
- [37] H. Bouas-Laurent, H. Dürr, *Pure and Applied Chemistry* **2001**, 73, 639–665.
- [38] H. Dürr, H. Bouas-Laurent, *Photochromism: Molecules and Systems*, Elsevier, **2003**.
- [39] W. Szymański, J. M. Beierle, H. A. V. Kistemaker, W. A. Velema, B. L. Feringa, *Chemical Reviews* **2013**, 113, 6114–6178.
- [40] H. M. Bandara, S. C. Burdette, *Chemical Society Reviews* **2012**, 41, 1809–1825.
- [41] F. B. Mallory, C. S. Wood, J. T. Gordon, *Journal of the American Chemical Society* **1964**, 86, 3094–3102.
- [42] I. Aprahamian, *Chemical Communications* **2017**, 53, 6674–6684.
- [43] B. Shao, I. Aprahamian, *Chem* **2020**, 6, 2162–2173.
- [44] B. Mravec, Budzák, M. Medved', L. F. Pašteka, C. Slavov, T. Saßmannshausen, J. Wachtveitl, J. Kožišek, L. Hegedüsová, J. Filo, M. Cigáň, *Journal of Organic Chemistry* **2021**, 86, 11633–11646.

- [45] L. A. Tatum, X. Su, I. Aprahamian, *Accounts of Chemical Research* **2014**, *47*, 2141–2149.
- [46] C. Slavov, N. Bellakbil, J. Wahl, K. Mayer, K. Rück-Braun, I. Burghardt, J. Wachtveitl, M. Braun, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2015**, *17*, 14045–14053.
- [47] Y. Yokoyama, *Chemical Reviews* **2000**, *100*, 1717–1739.
- [48] T. Cordes, S. Malkmus, J. A. DiGirolamo, W. J. Lees, A. Nenov, R. de Vivie-Riedle, M. Braun, W. Zinth, *The Journal of Physical Chemistry A* **2008**, *112*, 13364–13371.
- [49] S. Malkmus, F. Koller, B. Heinz, W. Schreier, T. Schrader, W. Zinth, C. Schulz, S. Dietrich, K. Rück-Braun, M. Braun, *Chemical Physics Letters* **2006**, *417*, 266–271.
- [50] C. Slavov, C. Boumrifak, C. A. Hammer, P. Trojanowski, X. Chen, W. J. Lees, J. Wachtveitl, M. Braun, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2016**, *18*, 10289–10296.
- [51] S. Shim, T. Joo, S. C. Bae, K. S. Kim, E. Kim, *The Journal of Physical Chemistry A* **2003**, *107*, 8106–8110.
- [52] J. Ern, A. Bens, A. Bock, H.-D. Martin, C. Kryschi, *Journal of Luminescence* **1998**, *76-77*, 90–94.
- [53] C. Kaiser, T. Halbritter, A. Heckel, J. Wachtveitl, *ChemistrySelect* **2017**, *2*, 4111–4123.
- [54] C. Özçoban, T. Halbritter, S. Steinwand, L. M. Herzig, J. Kohl-Landgraf, N. Askari, F. Groher, B. Fürtig, C. Richter, H. Schwalbe, B. Suess, J. Wachtveitl, A. Heckel, *Organic Letters* **2015**, *17*, 1517–1520.
- [55] J. Kohl-Landgraf, M. Braun, C. Özçoban, D. P. N. Gonçalves, A. Heckel, J. Wachtveitl, *Journal of the American Chemical Society* **2012**, *134*, 14070–14077.

- [56] B. Seefeldt, R. Kasper, M. Beining, J. Mattay, J. Arden-Jacob, N. Kemnitzer, K. H. Drexhage, M. Heilemann, M. Sauer, *Photochemical & Photobiological Sciences* **2010**, *9*, 213–220.
- [57] T. Stafforst, D. Hilvert, *Chemical communications (Cambridge England)* **2009**, *100*, 287–288.
- [58] M. Hammarson, J. R. Nilsson, S. Li, T. Beke-Somfai, J. Andréasson, *Journal of Physical Chemistry B* **2013**, *117*, 13561–13571.
- [59] M. Levitus, G. Glasser, D. Neher, P. F. Aramendía, *Chemical Physics Letters* **1997**, *277*, 118–124.
- [60] M. Bletz, U. Pfeifer-Fukumura, U. Kolb, W. Baumann, *The Journal of Physical Chemistry A* **2002**, *106*, 2232–2236.
- [61] J. Keyvan Rad, Z. Balzade, A. R. Mahdavian, *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* **2022**, *51*, 100487.
- [62] C. L. Fleming, S. Li, M. Grötli, J. Andréasson, *Journal of the American Chemical Society* **2018**, *140*, 14069–14072.
- [63] C. Kaiser, T. Halbritter, A. Heckel, J. Wachtveitl, *Chemistry - A European Journal* **2021**, *27*, 9160–9173.
- [64] L. Wimberger, S. K. Prasad, M. D. Peeks, J. Andréasson, T. W. Schmidt, J. E. Beves, *Journal of the American Chemical Society* **2021**, *143*, 20758–20768.
- [65] F. D. Lewis, Y. Wu, X. Liu, *Journal of the American Chemical Society* **2002**, *124*, 12165–12173.
- [66] K. Yamana, A. Yoshikawa, H. Nakano, *Tetrahedron Letters* **1996**, *37*, 637–640.
- [67] K. Yamana, K. Kan, H. Nakano, *Bioorg. Med. Chem.* **1999**, *7*, 2977–2983.
- [68] R. L. Letsinger, T. Wu, *Journal of the American Chemical Society* **1994**, *116*, 811–812.

- [69] Q. Wang, L. Yi, L. Liu, C. Zhou, Z. Xi, *Tetrahedron Letters* **2008**, 49, 5087–5089.
- [70] R. L. Stanfield, I. A. Wilson, *Current Opinion in Structural Biology* **1995**, 5, 103–113.
- [71] W. E. Stites, *Chemical Reviews* **1997**, 97, 1233–1250.
- [72] P. R. Westmark, J. P. Kelly, B. D. Smith, *Journal of the American Chemical Society* **1993**, 115, 3416–3419.
- [73] T. Hohsaka, K. Kawashima, M. Sisido, *Journal of the American Chemical Society* **1994**, 116, 413–414.
- [74] A. M. Kolpak, J. C. Grossman, *Nano Letters* **2011**, 11, 3156–3162.
- [75] A. Lennartson, A. Roffey, K. Moth-Poulsen, *Tetrahedron Letters* **2015**, 56, 1457–1465.
- [76] A. G. Griesbeck, H. Görner, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **1999**, 129, 111–119.
- [77] P. Berci, V. G. Toscano, M. J. Politi, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **1988**, 51–58.
- [78] N. J. Turro, V. Ramamurthy, J. C. Scaiano, *Principles of Molecular Photochemistry: An Introduction*, University Science Books, **2009**.
- [79] M. Oelgemöller, A. G. Griesbeck, *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* **2002**, 3, 109–127.
- [80] U. C. Yoon, C. W. Lee, S. W. Oh, P. S. Mariano, *Tetrahedron* **1999**, 55, 11997–12008.
- [81] U. C. Yoon, P. S. Mariano, *Accounts of Chemical Research* **2001**, 34, 523–533.
- [82] A. G. Griesbeck, N. Hoffmann, K.-d. Warzecha, *Accounts of Chemical Research* **2007**, 40, 128–140.
- [83] D. W. Cho, P. S. Mariano, U. C. Yoon, *Beilstein Journal of Organic Chemistry* **2014**, 10, 514–527.

- [84] J. L. Santos, P. R. Yamasaki, C. M. Chin, C. H. Takashi, F. R. Pavan, C. Q. Leite, *Bioorganic & Medicinal Chemistry* **2009**, *17*, 3795–3799.
- [85] P. F. Lamie, J. N. Philoppes, A. O. El-Gendy, L. Rarova, J. Gruz, *Molecules* **2015**, *20*, 16620–16642.
- [86] F. Baumann, B. Bienert, G. Rösch, H. Vollmann, W. Wolf, *Angewandte Chemie* **1956**, *68*, 133–150.
- [87] A. Shaabani, R. Maleki-Moghaddam, A. Maleki, A. Rezayan, *Dyes and Pigments* **2007**, *74*, 279–282.
- [88] P. Josse, C. Dalinot, Y. Jiang, S. Dabos-Seignon, J. Roncali, P. Blanchard, C. Cabanetos, *Journal of Materials Chemistry A* **2016**, *4*, 250–256.
- [89] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A. V. Marenich, J. Bloino, B. G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H. P. Hratchian, J. V. Ortiz, A. F. Izmaylov, J. L. Sonnenberg, Williams, F. Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J. Goings, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe, V. G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, K. Throssell, J. A. Montgomery Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. J. Bearpark, J. J. Heyd, E. N. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. A. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. P. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, J. M. Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, O. Farkas, J. B. Foresman, D. J. Fox, *Gaussian 16 Rev. C.01*, **2016**.
- [90] J. Tirado-Rives, W. L. Jorgensen, *Journal of Chemical Theory and Computation* **2008**, *4*, 297–306.
- [91] J.-D. Chai, M. Head-Gordon, *The Journal of Chemical Physics* **2008**, *128*, 084106.

- [92] J.-D. Chai, M. Head-Gordon, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2008**, *10*, 6615.
- [93] D. G. Truhlar, *Chemical Physics Letters* **1998**, *294*, 45–48.
- [94] C. A. Barboza, P. A. M. Vazquez, D. Mac-Leod Carey, R. Arratia-Perez, *International Journal of Quantum Chemistry* **2012**, *112*, 3434–3438.
- [95] J. Tomasi, B. Mennucci, R. Cammi, *Chemical Reviews* **2005**, *105*, 2999–3094.
- [96] C. Slavov, H. Hartmann, J. Wachtveitl, *Analytical chemistry* **2015**, *87*, 2328–2336.
- [97] Y. Zhao, S. Ippolito, P. Samorì, *Advanced Optical Materials* **2019**, *7*, 1–25.
- [98] M. M. Lerch, M. J. Hansen, G. M. van Dam, W. Szymanski, B. L. Feringa, *Angewandte Chemie International Edition* **2016**, *55*, 10978–10999.
- [99] F. Würthner, R. Wortmann, K. Meerholz, *ChemPhysChem* **2002**, *3*, 17–31.
- [100] N. P. Ernsting, T. Arthen-Engeland, *The Journal of Physical Chemistry* **1991**, *95*, 5502–5509.
- [101] N. Blaise, J. A. Green, C. Benitez-Martin, C. Kaiser, M. Braun, J. M. Schaible, J. Andréasson, I. Burghardt, J. Wachtveitl, *ChemPhotoChem* **2024**, e202300327.
- [102] C. Berton, D. M. Busiello, S. Zamuner, E. Solari, R. Scopelliti, F. Fadaei-Tirani, K. Severin, C. Pezzato, *Chemical Science* **2020**, *11*, 8457–8468.
- [103] L. N. Patnaik, B. Sahu, *Journal of Solution Chemistry* **1994**, *23*, 1317–1330.
- [104] A. Eilmes, *The Journal of Physical Chemistry A* **2013**, *117*, 2629–2635.

- [105] K. Horie, K. Hirao, I. Mita, Y. Takubo, T. Okamoto, M. Washio, S. Tagawa, Y. Tabata, *Chemical Physics Letters* **1985**, 119, 499–502.
- [106] M. Kullmann, S. Ruetzel, J. Buback, P. Nuernberger, T. Brixner, *Journal of the American Chemical Society* **2011**, 133, 13074–13080.
- [107] J. T. C. Wojtyk, A. Wasey, P. M. Kazmaier, S. Hoz, E. Buncel, *The Journal of Physical Chemistry A* **2000**, 104, 9046–9055.
- [108] N. Abeyrathna, Y. Liao, *Journal of Physical Organic Chemistry* **2017**, 30, e3664.
- [109] X. F. Xu, A. Kahan, S. Zilberg, Y. Haas, *The Journal of Physical Chemistry A* **2009**, 113, 9779–9791.
- [110] X. Su, I. Aprahamian, *Chemical Society Reviews* **2014**, 43, 1963–1981.
- [111] R. Raue, A. Brack, K. H. Lange, *Angewandte Chemie International Edition in English* **1991**, 30, 1643–1644.
- [112] P. Vicini, M. Incerti, P. La Colla, R. Loddo, *European Journal of Medicinal Chemistry* **2009**, 44, 1801–1807.
- [113] L. Savini, L. Chiasserini, V. Travagli, C. Pellerano, E. Novellino, S. Consentino, M. Pisano, *European Journal of Medicinal Chemistry* **2004**, 39, 113–122.
- [114] M. T. Cocco, C. Congiu, V. Lilliu, V. Onnis, *Bioorganic & Medicinal Chemistry* **2006**, 14, 366–372.
- [115] A. Masunari, L. C. Tavares, *Bioorganic & Medicinal Chemistry* **2007**, 15, 4229–4236.
- [116] C. Loncle, J. M. Brunel, N. Vidal, M. Dherbomez, Y. Letourneux, *European Journal of Medicinal Chemistry* **2004**, 39, 1067–1071.
- [117] J.-M. Lehn, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, 36, 151–160.
- [118] J.-M. Lehn, *Angewandte Chemie International Edition* **2013**, 52, 2836–2850.

- [119] R. Lygaitis, V. Getautis, J. V. Grazulevicius, *Chemical Society Reviews* **2008**, 37, 770.
- [120] R. Pichon, P. Courtot, J. Le Saint, *Tetrahedron* **1981**, 1517–1524.
- [121] M. N. Chaur, D. Collado, J.-M. Lehn, *Chemistry - A European Journal* **2011**, 17, 248–258.
- [122] B. Shao, I. Aprahamian, *ChemPhotoChem* **2019**, 3, 361–364.
- [123] B. Shao, H. Qian, Q. Li, I. Aprahamian, *Journal of the American Chemical Society* **2020**, 141, 8364–8371.
- [124] Q. Li, H. Qian, B. Shao, R. P. Hughes, I. Aprahamian, *Journal of the American Chemical Society* **2018**, 140, 11829–11835.
- [125] B. Mravec, J. Filo, K. Csicsai, V. Garaj, M. Kemka, A. Marini, M. Mantero, A. Bianco, M. Cigáň, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2019**, 21, 24749–24757.
- [126] D. Zheng, Y. Gu, X. Li, L. Zhang, W. Zhao, J. Ma, *Journal of Chemical Information and Modeling* **2019**, 59, 2110–2122.
- [127] R. L. Reeves, R. S. Kaiser, *The Journal of Organic Chemistry* **1970**, 35, 3670–3675.
- [128] L. Antonov, S. Kawauchi, M. Satoh, J. Komiyama, *Dyes and Pigments* **1999**.
- [129] E. W. Driscoll, J. R. Hunt, J. M. Dawlaty, *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2016**, 7, 2093–2099.
- [130] E. W. Driscoll, J. R. Hunt, J. M. Dawlaty, *The Journal of Physical Chemistry A* **2017**, 121, 7099–7107.
- [131] J. R. Hunt, J. M. Dawlaty, *The Journal of Physical Chemistry A* **2018**, 122, 7931–7940.
- [132] M. Sittig, J. C. Tom, J. K. Elter, F. H. Schacher, B. Dietzek, *Chemistry - A European Journal* **2021**, 27, 1072–1079.

- [133] E. V. Donckt, R. Dramaix, J. Nasielski, C. Vogels, *Trans. Faraday Soc.* **1969**, *65*, 3258–3262.
- [134] G. Wang, Y. Li, T. Song, C. Shang, J. Yang, M. Lily, Y. Fang, F. Liu, *The Journal of Physical Chemistry A* **2020**, *124*, 6411–6419.
- [135] L. Hegedüsová, N. Blaise, L. F. Pašteka, Budzák, M. Medved, J. Filo, B. Mravec, C. Slavov, J. Wachtveitl, A. M. Grabarz, M. Cigáň, *Chemistry - A European Journal* **2023**, e202303509.
- [136] C. Liebermann, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft* **1883**, *16*, 2858–2864.
- [137] S. Ameer-Beg, S. M. Ormson, R. G. Brown, P. Matousek, M. Towrie, E. T. J. Nibbering, P. Foggi, F. V. R. Neuwahl, *The Journal of Physical Chemistry A* **2001**, *105*, 3709–3718.
- [138] A. N. Bader, F. Ariese, C. Gooijer, *The Journal of Physical Chemistry A* **2002**, *106*, 2844–2849.
- [139] W. A. Sheppard, *Journal of the American Chemical Society* **1970**, *92*, 5419–5422.
- [140] J. Wachtveitl, A. Zumbusch, *ChemBioChem* **2011**, *12*, 1169–1170.
- [141] S. Frech, P. Theato, *ACS Macro Letters* **2022**, *11*, 161–165.
- [142] S. Frech, E. Molle, C. Hub, P. Theato, *Macromolecular Rapid Communications* **2022**, *43*, 2200068.
- [143] Y. Sato, H. Nakai, T. Mizoguchi, M. Kawanishi, Y. Hatanaka, Y. Kanaoka, *Chemical Pharmaceutical Bulletin* **1981**, *30*, 1263–1270.
- [144] Y. Takahashi, T. Miyashi, U. C. Yoon, S. W. Oh, M. Mancheno, Z. Su, D. F. Falvey, P. S. Mariano, *Journal of the American Chemical Society* **1999**, *121*, 3926–3932.
- [145] A. Reiffers, C. Torres Ziegenbein, L. Schubert, J. Diekmann, K. A. Thom, R. Kühnemuth, A. Griesbeck, O. Weingart, P. Gilch, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2019**, *21*, 4839–4853.

- [146] M. Oelgemöller, A. Haeuseler, M. Schmittel, A. G. Griesbeck, J. Lex, Y. Inoue, *Journal of the Chemical Society Perkin Transactions 2* **2002**, 676–686.
- [147] Q. Fang, L. Ding, W. Fang, *Science China Chemistry* **2012**, 55, 2089–2094.
- [148] M. Oelgemöller, A. G. Griesbeck, J. Lex, A. Haeuseler, M. Schmittel, M. Niki, D. Heseck, Y. Inoue, *Organic Letters* **2001**, 3, 1593–1596.
- [149] J. Gawronski, F. Kazmierczak, K. Gawronska, U. Rychlewska, B. Nordén, A. Holmén, *Journal of the American Chemical Society* **1998**, 120, 12083–12091.
- [150] H. Görner, A. G. Griesbeck, T. Heinrich, W. Kramer, M. Oelgemöller, *Chemistry* **2001**, 7, 1530–1538.
- [151] A. G. Griesbeck, W. Kramer, M. Oelgemöller, *Synlett* **1999**, 1999, 1169–1178.
- [152] X.-Q. Hu, Z.-K. Liu, Y.-X. Hou, Y. Gao, *iScience* **2020**, 23, 101266.
- [153] S. Palkovits, R. Palkovits, *Chemie Ingenieur Technik* **2019**, 91, 699–706.
- [154] H.-J. Schäfer, *Electrochemistry IV*, Berlin, Heidelberg, **1990**, pp. 91–151.
- [155] D. Sorigué, B. Légeret, S. Cuiné, S. Blangy, S. Moulin, E. Billon, P. Richard, S. Brugière, Y. Couté, D. Nurizzo, P. Müller, K. Brettel, D. Pignol, P. Arnoux, Y. Li-Beisson, G. Peltier, F. Beisson, *Science* **2017**, 357, 903–907.
- [156] K. Neumann, M. K. Verhoefen, J. M. Mewes, A. Dreuw, J. Wachtveitl, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2011**, 13, 17367–17377.
- [157] D. Sorigué, K. Hadjidemetriou, S. Blangy, G. Gotthard, A. Bonvalet, N. Coquelle, P. Samire, A. Aleksandrov, L. Antonucci, A. Benachir, S. Boutet, M. Byrdin, M. Cammarata, S. Carbajo, S. Cuiné, R. B. Doak, L. Foucar, A. Gorel, M. Grünbein, E. Hartmann, R. Hienerwadel,

M. Hilpert, M. Kloos, T. J. Lane, B. Légeret, P. Legrand, Y. Li-Beisson, S. L. Y. Moulin, D. Nurizzo, G. Peltier, G. Schirò, R. L. Shoeman, M. Sliwa, X. Solinas, B. Zhuang, T. R. M. Barends, J.-P. Colletier, M. Joffre, A. Royant, C. Berthomieu, M. Weik, T. Domratcheva, K. Brettel, M. H. Vos, I. Schlichting, P. Arnoux, P. Müller, F. Beisson, *Science* **2021**, 372, eabd5687.