
Femtosekundenspektroskopie an Hemithioindigo: Der Einfluss neuartiger Substitutionen auf die Photoreaktion

Benjamin März



München 2017

**Femtosekundenspektroskopie an
Hemithioindigo: Der Einfluss neuartiger
Substitutionen auf die Photoreaktion**

Benjamin März

Dissertation

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

vorgelegt von
Benjamin März
aus Ingolstadt.

München, den 17.05.2017

Erstgutachter: Prof. Dr. Wolfgang Zinth

Zweitgutachter: Dr. Henry Dube

Tag der mündlichen Prüfung: 26.07.2017

Kurzfassung

Verschiedene Hemithioindigo Photoschalter (HTI) werden aufgrund ihrer hervorragenden Eigenschaften immer häufiger in biologischen, biochemischen und supra-molekularen Fragestellungen eingesetzt. Aufgrund dessen ist es unerlässlich die fundamentalen Prozesse des Schaltvorgangs zu verstehen. In der vorliegenden Arbeit wird die Photoreaktion neuartig substituierter HTI mit Hilfe der transienten Absorptionsspektroskopie untersucht. Zur Entwicklung von Reaktionsmodellen werden ergänzende Messmethoden herangezogen.

Zunächst liegt der Fokus auf einer Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit. Es werden Gruppen an der Stilbenhälfte der HTI substituiert, deren starke Elektronen donierende Wirkung die bisher untersuchten Einflüsse bei weitem übersteigen. In diesem Bereich kommt es überraschenderweise zu einer Änderung der Potentialfläche des angeregten Zustandes. Dies wirkt sich sowohl auf die Absorption und die Emission als auch auf die Raten der Reaktion aus. Der Einfluss der Substitutionen auf die Reaktionsdynamik wird in einem Modell veranschaulicht. Im Gegensatz zum Verhalten im bekannten Bereich bewirkt eine Steigerung der Elektronen donierenden Wirkung der Substituenten im neuen Bereich eine Verlangsamung der Reaktion. Daher existiert für die Isomerisierung der HTI ein Geschwindigkeitslimit, welches bei ca. einer Pikosekunde liegt. Des weiteren wird gezeigt, dass die entdeckten Effekte auch durch Mehrfachsubstitution mit schwächeren Elektronen donierenden Gruppen erzielt werden können.

In weiteren Studien werden die Effekte einer Vordrehung der HTI um ihre zentrale C-C Einfachbindung untersucht. Durch Substitution an beiden ortho-Positionen der Stilbenhälfte kann der Winkel der Verdrillung variiert werden, während durch die Wahl der ortho- sowie para-Substituenten der Elektronen donierende Charakter der Stilbenhälfte bestimmt wird. Es wird gezeigt, dass in stark mit Elektronen donierten und stark verdrillten Systemen eine neue Reaktionskoordinate geöffnet werden kann: durch die Drehung der C-C Bindung im angeregten Zustand werden die konjugierten Elektronensysteme der beiden Molekülhälften entkoppelt und ein verdrillter intramolekularer Ladungstrennungszustand (TICT) entsteht. Ein Modell für den Reaktionspfad wird entwickelt. In einer stark polaren Umgebung wird vornehmlich der hochpolare TICT besetzt und die Reaktion verläuft fast ausschließlich über eine Drehung der C-C Bindung, ohne Isomerisierung um die C=C Doppelbindung ab. In unpolarer Umgebung ist nur die C=C Bindung an der Reaktion beteiligt und die Isomerisierung erfolgt mit hoher Ausbeute. In Systemen in denen nur eine Voraussetzung erfüllt ist kann ein TICT Zustand nicht besetzt und dadurch eine Rotation der C-C Bindung nicht induziert werden.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
2. Theoretische Grundlagen	5
2.1. Spektroskopische Grundlagen	5
2.1.1. Absorption	5
2.1.2. Reaktionen aus dem angeregten Zustand	6
2.1.3. Zeitaufgelöste Absorptionsspektroskopie	9
2.2. Der Photoschalter Hemithioindigo	11
2.2.1. Reaktionsmodell	12
2.2.2. Substitutionseffekte	14
2.2.3. Der Einfluss des Lösungsmittels	17
3. Experimentelle Methoden	19
3.1. Stationäre Absorptions- und Emissionsmessungen	19
3.2. Zeitaufgelöste Absorptionsmessungen	19
3.2.1. Femtosekundenimpulserzeugung	19
3.2.2. Anregungs- und Abtastimpuls	20
3.2.3. Frequenzkonversion	21
3.2.4. Die Durchflussküvette	22
3.2.5. Das Spektralphotometer	23
3.2.6. Datenaufnahme	23
3.2.7. Datenverarbeitung	24
3.3. Bestimmung der Reaktionsquantenausbeute	26
3.4. Probenvorbereitung und -charakterisierung	28
4. Geschwindigkeitslimit der Isomerisierung bei starker Donor-Akzeptor-Substitution	29
4.1. Absorption und Fluoreszenz	31
4.1.1. Variation der Substituenten	31
4.1.2. Variation der Polarität des Lösungsmittels	33
4.2. Simulationen	34
4.3. Quantenausbeuten	36
4.4. Transiente Absorption	37
4.4.1. Geschwindigkeitslimit in DCM	37
4.4.2. Variation der Polarität des Lösungsmittels	41

4.5.	Entwicklung eines Modells	47
4.5.1.	Schwach substituierte HTI	48
4.5.2.	Stark substituierte HTI	50
5.	Kombination elektronischer Effekte durch Mehrfachsubstitution	55
5.1.	Stationäre und transiente Absorption	56
5.2.	Diskussion	57
6.	Lösungsmittelabhängige Kontrolle des Zerfallsweges verdrillter HTI	61
6.1.	Absorption und Fluoreszenz	63
6.2.	Zeitaufgelöste Absorption	65
6.2.1.	Lösungsmittelabhängige Auswertung der 2D-Spektren	65
6.2.2.	Globale Anpassung und Zuordnung der Zerfallszeiten	69
6.3.	Quantenausbeuten	74
6.3.1.	Reaktionsquantenausbeute	74
6.3.2.	Fluoreszenzquantenausbeute	75
6.4.	Zeitaufgelöste Fluoreszenz	75
6.5.	Diskussion	76
6.5.1.	Das planare Molekül	76
6.5.2.	Tw-HTI-p-NMe ₂	77
6.5.3.	Tw-HTI-Julo	82
6.6.	Entwicklung eines Modells	83
6.6.1.	Die Reaktionskoordinate von T	83
6.6.2.	Das Modell	84
7.	Voraussetzungen für die Bildung von TICT-Zuständen in HTI	89
7.1.	Methyl-Substituierte HTI	90
7.1.1.	Absorption und Fluoreszenz	90
7.1.2.	Transiente Absorption	92
7.2.	Methoxy-Substituierte HTI	93
7.2.1.	Absorption und Fluoreszenz	94
7.2.2.	Transiente Absorption	95
7.3.	Dimethylamin-Substituierte HTI	96
7.3.1.	Absorption und Fluoreszenz	97
7.3.2.	Transiente Absorption	98
7.3.3.	Quantenausbeuten	100
7.4.	Diskussion	100
8.	Zusammenfassung	105
A.	Anhang	109
	Literatur	119

1. Einleitung

Photochrome molekulare Schalter sind Moleküle mit mindestens zwei Zuständen welche durch die Absorption eines Photons reversibel ineinander überführbar sind. Die Zustände unterscheiden sich dabei sowohl in ihren elektronischen wie auch geometrischen Eigenschaften. Der Übergang zwischen den Zuständen erfolgt dabei meist über die Isomerisierung einer Doppelbindung oder einer Ringschlussreaktion. Die am häufigsten genutzten Vertreter dieser Klasse sind Stilbene [SMK66, WAL91, PL01, Sta02], Azobenzole [Gar13, BB12, Ble12, BSW11, Ban04, Vol06, Ven11, Arc98], Spiropyrane [LL05, Koc05, Iva13, Koh12] und Dithienylethene [Iri97, Bud12, CJ13, OMI10]. Ihr Reaktionsmechanismus ist weitgehend geklärt [Gar13, TM00, DD03]. Molekulare Schalter weisen mannigfaltige Anwendungsmöglichkeiten auf, von der Verwendung als optischer Speicher [TM00, Ray02, RT05, BCV03], als Impulsgeber für molekulare Bewegungen [MKA06, Hab13, Rag15], in funktionalen Materialien [RH10, GSH14, DAR10a, DAR10b, YH11] und biologischen Systemen [Gol15, Lap15, CJ13, Sam12], oder als Rotor in molekularen Motoren [Li15, Del05, Kou99, GL14].

Das Schaltermolekül Hemithioindigo (HTI) [Fri09, MI61, MSI62, MI63, MI65] erfreut sich seit seiner gelungenen Einbindung in das Skeletts eines Peptids [EFM01] mit der Demonstration eines reversiblen Schaltvorgangs seit den Zweitausender Jahren gesteigertem wissenschaftlichen Interesse. Gegenüber der bekannten Photoschalter weist HTI Vorzüge durch die Kombination der vorteilhaften Eigenschaften jener auf. Neben einer hohen Photostabilität [ICH90, YAM92] besitzt HTI einen sehr großen Absorptionsquerschnitt ($\epsilon \approx 10\,000 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$). Die Absorptionsbanden des Z-Isomers und des E-Isomers liegen im sichtbaren Spektralbereich. In biologischer Umgebung kann dadurch eine höhere Eindringtiefe erreicht werden, wie auch die schädliche Absorption von UV-Strahlung durch z.B. DNA vermieden werden. Die Absorptionsbanden von Z- und E-Isomer sind um bis zu 30 nm zueinander verschoben was eine selektive Anregung und dadurch eine reversible Schaltbarkeit der Isomere ermöglicht. Die photochemischen Reaktionsquantenausbeuten der bisher bekannten HTI liegen im Bereich von 5 - 20 % während der thermische Rückgang vom E- in das Z-Isomer aufgrund hoher Barrieren ($\approx 25 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$) sehr langsam ist und eine exzellente Ausgangsposition für verschiedene Experimente und Anwendungen bietet.

Diese Eigenschaften machten HTI interessant als Impulsgeber für Peptidfaltungen [Cor06, Cor07, Cor08a, Cor09, Reg12], für biologische Anwendungen [Lou04, EFM01, Kit16], in der supramolekularen [DR12, Tan08, Tan05] und medizinischen [Her06] Chemie sowie auf dem Gebiet der molekularen Motoren [Gue15]. Für die Auswahl

passender Photoschalter in zukünftigen Anwendungen ist die Kenntnis der lichtinduzierten elektronischen und geometrischen Prozesse von fundamentaler Bedeutung. In zahlreichen Veröffentlichungen konnte bisher schon ein grundlegendes Verständnis der Photoreaktion von HTI entwickelt werden [Cor08b, Cor08c, Nen10, Gra15].

In dieser Arbeit soll mit einer systematischen Variation des Lösungsmittels oder dem Austausch von Substituenten die dem Grundkörper des HTI zu eigenen Eigenschaften variiert und dabei eine Änderung des Reaktionsmechanismus durch spezielle Substitutionen erreicht werden. Insbesondere wird der Einfluss von Substituenten mit sehr starkem Einfluss auf die elektronische oder die geometrische Konfiguration des HTI-Grundkörpers untersucht. Dazu werden Substitutionen mit unterschiedlich starken elektronischen und/oder sterischen Eigenschaften, an verschiedenen Positionen und in verschiedenen Lösungsmitteln untersucht.

Inhalt der Arbeit

Im Folgenden werden die in dieser Arbeit behandelten Inhalte vorgestellt. In Kapitel 2 wird ein Überblick über die experimentellen Konzepte und theoretischen Grundlagen, die in dieser Arbeit benötigt werden, gegeben. Zuerst werden die spektroskopischen Methoden zur Analyse von Dynamiken in angeregten Molekülen erläutert. Des Weiteren wird das Molekülsystem HTI und dessen aus der Literatur bekannter Reaktionsmechanismus vorgestellt. Zuletzt wird auf den für diese Arbeit relevante Einfluss von verschiedenen Parametervariationen im System HTI eingegangen.

In Kapitel 3 werden die in dieser Arbeit verwendeten experimentellen Methoden vorgestellt. Es wurden stationäre Absorptions- und Fluoreszenzmessungen sowie transiente Absorptionsmessungen durchgeführt. Des Weiteren wurde ein Experiment zur Messung der Reaktionsquantenausbeute von HTI aufgebaut. Die Methoden zur Vorbereitung, Charakterisierung und Analyse der Proben werden zuletzt erläutert.

In Kapitel 4 werden HTI, welche an der para-Position der Stilbenhälfte substituiert sind, in verschiedenen Lösungsmitteln untersucht. Die Substituenten besitzen sehr unterschiedliche elektronische Eigenschaften, die von stark Elektronen donierender bis hinzu schwach Elektronen aufnehmender Wirkung reichen. Anhand der Ergebnisse wird ein Modell für den neu entdeckten Reaktionsmechanismus in stark mit Elektronen donierten HTI erstellt.

In Kapitel 5 werden die Experimente an planaren HTI, die an einer ortho-Position substituiert sind, vorgestellt. Durch die Kombination von ortho-, meta- und para-Substitutionen wird gezeigt, dass die in Kapitel 4 entdeckten Effekte einer starken Donierung von Elektronen durch die Kombination mehrerer schwach Elektronen donierender Substituenten erreicht werden kann.

In Kapitel 6 werden HTI behandelt, die neben einer Substitution mit starker Elektronen donierender Wirkung an der para-Position auch an beiden ortho-Positionen der Stilbenhälfte substituiert sind. Dadurch sind die Moleküle in ihrem Grundzustand

nicht mehr planar, sondern um ihre zentrale Einfachbindung verdreht. Der Einfluss dieser stark veränderten Startbedingungen wird in einer lösungsmittelabhängigen Studie untersucht. Die Reaktionsdynamik des untersuchten Systems wird anhand eines neu entwickelten Modells, unter Einbeziehung eines Zustands der Ladungstrennung durch eine Verdrillung des Moleküls (TICT), beschrieben.

In Kapitel 7 werden die Voraussetzungen untersucht die für eine Änderung der Reaktionsdynamik, wie sie in Kapitel 6 behandelt wurde, von Nöten sind. Dazu werden die Substituenten an den para- und ortho-Positionen variiert und somit verschiedene Winkel der Rotation der Einfachbindung sowie verschieden starke Wirkung auf das Elektronensystem eingestellt. Die Ergebnisse werden im Hinblick auf die Bildung eines TICT Zustands analysiert.

In Kapitel 8. werden die Ergebnisse der letzten 4 Kapitel noch einmal zusammengefasst.

2. Theoretische Grundlagen

In diesem Kapitel werden sowohl die physikalischen Grundlagen, welche zum Verständnis der verwendeten Untersuchungsmethoden vonnöten sind, als auch die bereits bekannten experimentellen und theoretischen Erkenntnisse über das Molekülsystem Hemithioindigo vorgestellt.

2.1. Spektroskopische Grundlagen

Spektroskopie ist die Untersuchung von elektromagnetischer Strahlung, die mit physikalischen Systemen wechselwirkt. In ausgedehnten Molekülsystemen in Lösung ist der Ausgangspunkt einer spektroskopischen Untersuchung der elektronische Grundzustand mit einer möglichen thermischen Anregung der Schwingungszustände.

2.1.1. Absorption

Durch die Absorption von elektromagnetischer Strahlung der Wellenlänge λ bzw. der Frequenz $\nu = c/\lambda$ in quantisierten Energieeinheiten ($h\nu$), oder auch Photonen, wird die elektronische Konfiguration eines Moleküls in einen angeregten Zustand versetzt. Messtechnisch zugänglich ist die Absorption über das Verhältnis der von der Probe transmittierten Intensität (I) des Lichts zu dessen eingestrahelter Intensität (I_0). Die Ausbreitung von elektromagnetischen Wellen in einem Medium wird durch den imaginären Anteil des Brechungsindex $n = n_R + in_I$ mit zunehmender Propagation z durch die Probe abgeschwächt:

$$E(z, t) = E_0 \exp\left[\frac{\omega n_I}{c} z\right] \exp\left[i\omega t - i\frac{\omega n_R}{c} z\right]. \quad (2.1)$$

Die Intensität des transmittierten Lichts hängt also von den Eigenschaften der Probe, der Wellenlänge und dem zurückgelegten Weg ab. Bei Molekülen in Lösung ist die Konzentration eine wichtige Stellgröße, weshalb hier die Schreibweise nach dem Gesetz von Lambert-Beer verwendet wird:

$$\frac{I}{I_0} = 10^{-\epsilon(\lambda) \cdot c \cdot d} = 10^{-A(\lambda)}. \quad (2.2)$$

Die Absorption

$$A = c \cdot d \cdot \epsilon(\lambda) \quad (2.3)$$

wird in Einheiten der optischen Dichte (OD) angegeben. Sie ist proportional zur zu durchdringenden Schichtdicke (d [cm]), der Konzentration der gelösten Probe (c [$\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$]) und dem molaren dekadischen Absorptionskoeffizienten ($\epsilon(\lambda)$ [$\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$]). Letzterer ist ein Maß für die Wahrscheinlichkeit, dass ein Photon mit der Wellenlänge λ absorbiert wird.

In mehratomigen Molekülen mit ausgeprägten delokalisierten Elektronensystemen existieren unterschiedliche Elektronenkonfigurationen (Zustände), welche Licht absorbieren können. In den in dieser Arbeit untersuchten Molekülen, ist die Absorption vom Typ einer $\pi\pi^*$ Anregung im ultravioletten und sichtbaren (UV/vis) Spektralbereich diejenige mit der größten Wahrscheinlichkeit (Oszillatorstärke). Während $n\pi^*$ Anregungen, die ebenfalls im UV/vis-Spektralbereich vorkommen, von einem lokalisierten in ein delocalisiertes Molekülorbital übergehen und dadurch nur einen geringen Überlapp ihrer Wellenfunktionen haben, findet ein $\pi\pi^*$ Übergang zwischen zwei delokalisierten Zuständen des konjugierten Systems statt. Der optische Übergang kann das Molekül ebenfalls in höhere Schwingungsmoden versetzen. In Lösung ist die davon erzeugte Feinstruktur häufig so stark verbreitert, dass im Normalfall nur eine breite und unstrukturierte Absorptionsbande für einen elektronisch angeregten Zustand existiert. In unpolaren Lösungsmitteln kann die Schwingungsprogression zu sehen sein. Eine Anregung von Rotationszuständen kann in Lösung nicht erfolgen.

2.1.2. Reaktionen aus dem angeregten Zustand

In höhere Zustände angeregte Moleküle relaxieren meist strahlungslos und ultraschnell (< 100 fs) in den niedrigsten angeregten Zustand S_1 . Nach Kashas Regel [Kas50] finden strahlende Übergänge in den Grundzustand nur aus dem niedrigsten angeregten Zustand statt. Für das Molekül gibt es von dort jedoch verschiedene Möglichkeiten in den Grundzustand zurückzukehren. In einem sogenannten Jablonski-Diagramm können diese übersichtlich dargestellt werden (Abb. 2.1). Bei der optischen Anregung in den S_1 werden in der Regel vibronisch angeregte Zustände besetzt. Die Konfiguration der Kerne bleibt bei diesem Prozess ($\approx 10^{-15}$ s) unverändert (Franck-Condon Zustand, FC). Das gilt für alle optischen Übergänge. Sie werden im Jablonski-Diagramm als senkrechte Pfeile dargestellt. Auf kürzester Zeitskala relaxiert die elektronische Konfiguration des Moleküls und das niedrigste Schwingungsniveau wird innerhalb der ersten 10^{-12} s besetzt [Lak06]. Von dort aus kann durch einen optischen Übergang (Emission eines Photons, Fluoreszenz) der Grundzustand erreicht werden. Über eine Interkombination (ISC, *intersystem crossing*, k_{ISC}) kann ein Triplett Zustand (T_1) erreicht werden. Von T_1 existiert ein Dipol-verbotener Übergang in den Grundzustand (Phosphoreszenz), der zu sehr langen strahlenden Lebensdauern von Triplett Zuständen führt. In Konkurrenz dazu können ein strahlungsloser Übergang in den Grundzustand oder andere Deaktivierungsmechanismen stehen (k_{Tr}). Der elektronischen Relaxation folgt häufig eine Anpassung der Kernkoordinaten auf die sich geänderten Eigenschaften des angeregten Zustands und dadurch eine energetische

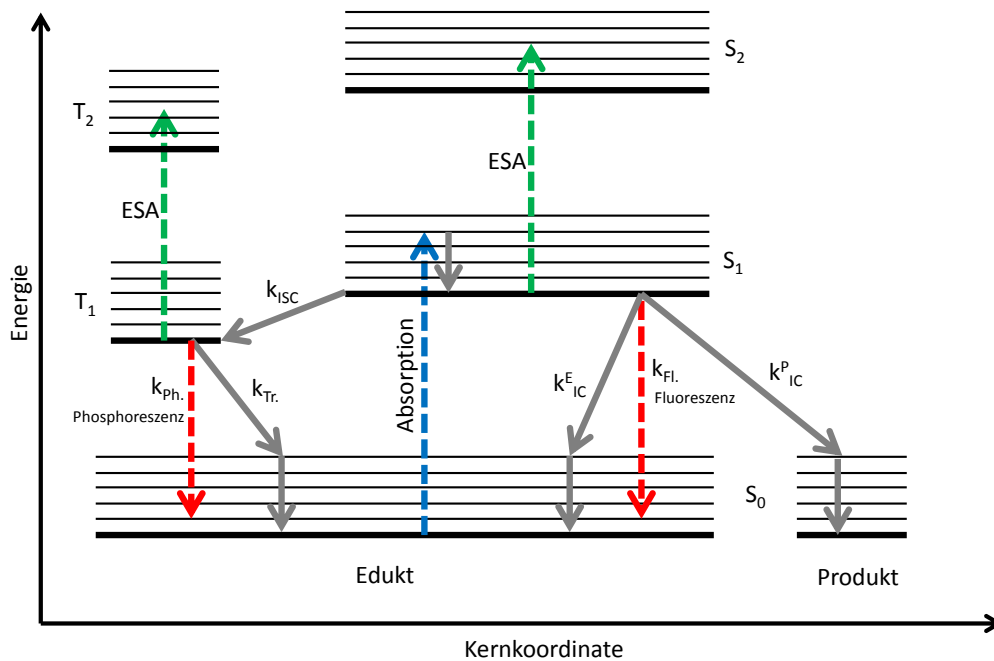


Abbildung 2.1.: Schema für die möglichen Reaktionswege ($k_{[Prozess]}$) eines Moleküls nach der Absorption eines Photons und die detektierbaren Signale der Fluoreszenz, Phosphoreszenz und Absorption der angeregten Zustände (ESA, siehe zeitaufgelöste Absorption). Optische Übergänge sind mit senkrechten, gestrichelten Linien gezeichnet. Reaktionsprozesse, bei denen sich die Kernkoordinate ändern kann, sind in grauen Pfeilen dargestellt. In grün ist die Absorption des angeregten Zustand dargestellt, welche zusätzlich als Signal der transienten Absorption detektierbar ist.

Optimierung (der Übersichtlichkeit halber nicht im Diagramm dargestellt, aber durch einen Wechsel der Kernkoordinaten angedeutet). Durch eine interne Konversion (IC, *internal conversion*) kann das Molekül strahlungslos den Grundzustand erreichen. Diese sind in Abbildung 2.1 durch schräge Pfeile gekennzeichnet, da bei der IC die Kernkoordinate nicht notwendigerweise konstant bleiben muss. Bei der Rückkehr in den S_0 werden zuerst hohe Vibrationsniveaus erreicht, welche auf einer Zeitskala von $\approx 10^{-11} s$ in den thermischen Grundzustand zurückkehren (*vibrational cooling*). In den, in dieser Arbeit untersuchten Molekülklassen ist über eine IC nicht ausschließlich der Rückgang in das Edukt möglich. Ebenso kann das Molekül aus dem angeregten Zustand in ein Produkt übergehen.

Die Dynamik, welche von einer Photoanregung ausgeht, hängt von den Raten der darauffolgenden Prozesse ab: Jeder Übergang in einen neuen Zustand lässt sich anhand einer Rate k [1/s] beschreiben. Diese gibt die Wahrscheinlichkeit für jeden speziellen Übergang an, z.B. für die Drehung eines Spins (k_{ISC}), den optischen Übergang zu einem niedrigeren Niveau (k_{Fl} , k_{Ph}) oder die thermische Überwindung

einer Barriere (z.B. k_{IC} oder zwischen zwei angeregten Zuständen). Die Rate, mit der ein Zustand entleert wird, ist dabei die Summe aller möglichen Raten aus diesem Zustand. Die Lebensdauer am Beispiel des S_1 im Jablonski-Diagramm ist

$$\tau = \frac{1}{k} = \frac{1}{k_{Fl} + k_{ISC} + k_{IC}^P + k_{IC}^E}. \quad (2.4)$$

Dabei gibt k_{IC}^E die Rate der strahlungslosen Rückkehr in das Edukt und k_{IC}^P in das Produkt an. Die Dynamik eines angeregten Moleküls kann mit verschiedenen experimentellen Methoden verfolgt werden, die im Folgenden dargelegt werden.

Fluoreszenz

Jeder besetzte angeregte Zustand besitzt eine charakteristische Fluoreszenz. Eine stationäre, wellenlängenabhängige Messung der emittierten Photonen enthält wichtige Informationen über die energetische Lage und die Form der emittierenden Zustände.

Eine weitere wichtige Messgröße ist das Verhältnis der aus einem Zustand emittierten Photonen zur Anzahl der von der Probe absorbierten Photonen, die Fluoreszenzquantenausbeute Φ_{Fl} . Sie ist durch die zur Fluoreszenz konkurrierenden Prozesse (IC, ISC) in der Regel kleiner 1 und durch das Verhältnis der strahlenden Rate zur gesamten Rate bestimmt:

$$\Phi_{Fl} = \frac{k_{Fl}}{\sum_i k_i} = \frac{\tau}{\tau_{Fl}} = \frac{k_{Fl}}{k_{Fl} + k_{ISC} + k_{IC}^P + k_{IC}^E}. \quad (2.5)$$

τ ist dabei die Lebensdauer des angeregten Zustands und τ_{Fl} dessen natürliche strahlende Lebensdauer.

Reaktionsquantenausbeute

Vollführt das Molekül nach der Anregung eine photochemische Reaktion in ein Produkt, so beschreibt die Reaktionsquantenausbeute Φ_{PC} das Verhältnis von gebildeten Produktmolekülen N_P zur Anzahl der im Edukt absorbierten Photonen $N_{h\nu}$. Sie kann ebenfalls durch das Verhältnis konkurrierender Prozessen im angeregten Zustand beschrieben werden:

$$\Phi_{PC} = \frac{N_P}{N_{h\nu}} = \frac{k_{IC}^P}{k_{Fl} + k_{ISC} + k_{IC}^P + k_{IC}^E}. \quad (2.6)$$

Anhand einer Charakterisierung mit den etablierten oben beschriebenen Techniken kann ein guter erster Überblick über das untersuchte System gewonnen werden. Jedoch können bei komplizierteren Systemen mit mehreren angeregten Zuständen nicht mehr alle Details mit den Standardtechniken erfasst werden. Zur besseren Charakterisierung aller relevanten Prozesse nach der Photoanregung können die Moleküle mit zeitaufgelösten Methoden vermessen werden.

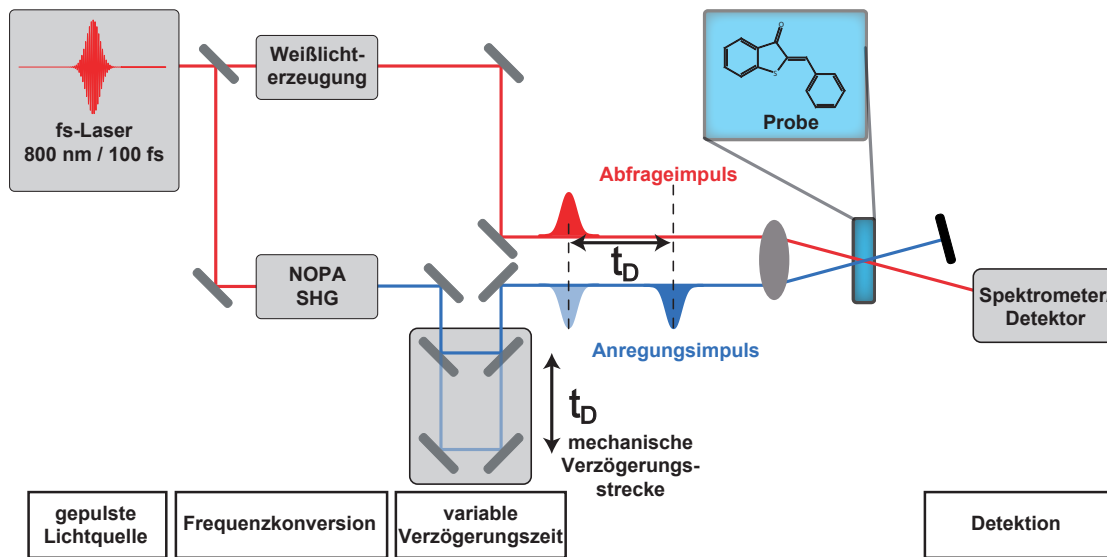


Abbildung 2.2.: Schematische Darstellung einer transienten Absorptionsmessung mit einem Pump-Probe-Spektrometer. Ein ultrakurzer Lichtimpuls wird in einen Pump- und einen Probeimpuls aufgespalten und mit veränderlichen Verzögerungszeiten auf die Probe fokussiert. Mit einem Spektrometer werden die Absorptionseigenschaften zu verschiedenen Verzögerungszeiten detektiert.

2.1.3. Zeitaufgelöste Absorptionsspektroskopie

Photochemische Reaktionen in angeregten Zuständen finden im Bereich von Femto-, Piko- und Nanosekunden statt. Um deren zeitlichen Verlauf zuverlässig zu erfassen sind oft Methoden mit einer Zeitauflösung im Femtosekundenbereich notwendig. Mit modernen Lasersystemen können Lichtimpulse mit einer Dauer von wenigen Femtosekunden erzeugt werden. Zur Untersuchung von Farbstoffmolekülen eignet sich die Absorption als Messgröße besonders gut.

Das Prinzip der transienten (zeitlich aufgelösten) Absorptionsmessung ist in Abbildung 2.2 skizziert. Es wird ein ultrakurzer Lichtimpuls (Zeitdauer ≈ 100 fs) durch einen halbdurchlässigen Spiegel in einen Anregungsimpuls (*pump pulse*) und einen Abfrageimpuls (*probe pulse*) geteilt. Die Wellenlänge des Anregungsimpulses wird mittels nichtlinearer Frequenzkonversion so verändert, dass er von der Probe absorbiert werden kann. Die Absorption des Anregungsimpulses durch die zu untersuchende Probe startet die photochemische Reaktion. Die Besetzung des angeregten elektronischen Zustands in einem Molekül führt zur Änderung der spektroskopischen Eigenschaften der Probe. Der Abfrageimpuls wird durch nichtlineare Prozesse so moduliert, dass ein Weißlichtkontinuum mit ultrakurzer Pulsdauer entsteht. Nach einer veränderlichen Verzögerungszeit t_D wird er mit dem Anregungsimpuls am Probenort räumlich überlagert. t_D kann über eine mechanische Verzögerungsstrecke eingestellt werden, indem die Weglänge des Anregungsimpulses verlängert bzw. verkürzt wird. Der Abfrageimpuls wird nach dem Durchgang durch die Probe in einem

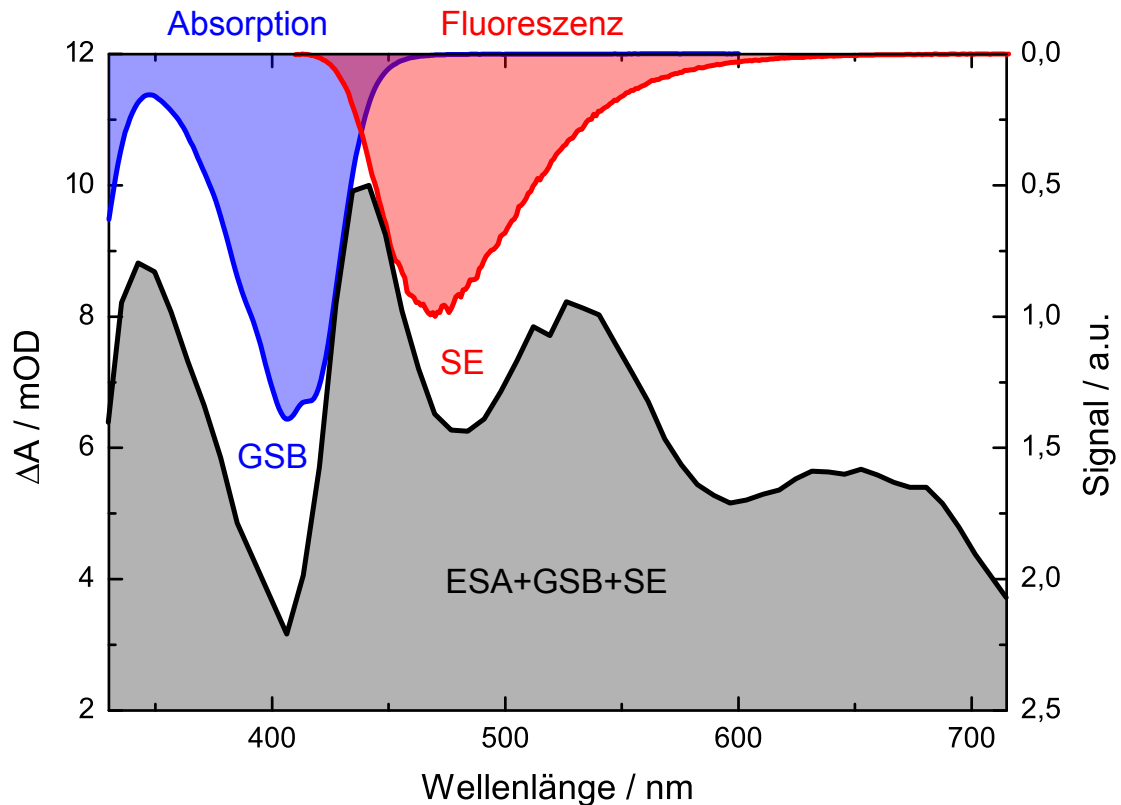


Abbildung 2.3.: Beispiel eines transienten Spektrums zur Verzögerungszeit t_D (schwarze Linie und Füllung, linke Skala). Die positive ESA weist Senken im Bereich des GSB und der SE auf. Diese befinden sich an den spektralen Positionen der Grundzustandsabsorption und der Fluoreszenz. Die Absorption und Emission des Beispielmoleküls ist jeweils in blau und rot (rechte Skala) dargestellt.

Spektrometer in seine spektralen Anteile zerlegt und mit einem Detektor die durch die Probe transmittierte Intensität aufgenommen. Aus der transmittierten Intensität zum Zeitpunkt $I(t_D)$ und der transmittierten Intensität durch eine nicht angeregte Probe I^0 kann die Absorptionsänderung ΔA der Probe zum Zeitpunkt t_D nach der Photoanregung bestimmt werden:

$$\Delta A(\lambda, t_D) = A(\lambda, t_D) - A^0(\lambda) = -\left(\log \frac{I(\lambda, t_D)}{I_0(\lambda)} - \log \frac{I^0(\lambda)}{I_0(\lambda)}\right) = -\log \frac{I(\lambda, t_D)}{I^0(\lambda)}. \quad (2.7)$$

Ein transientes Spektrum (Abb. 2.3, schwarze Linie) zeigt die wellenlängenabhängige Differenzabsorption ΔA zu einer bestimmten Verzögerungszeit t_D . Es setzt sich aus unterschiedlichen Beiträgen zusammen. Moleküle im angeregten Zustand besitzen eine, zum Grundzustand veränderte, Absorption. Die Absorption in höhere angeregte Zustände bezeichnet man als *excited state absorption* (ESA, siehe Abb. 2.1). Sie führt auf der Skala von ΔA ausschließlich zu positiven Werten. Die Anregung der Moleküle

führt gleichzeitig dazu, dass im Bereich ihrer Grundzustandsabsorption jetzt weniger Photonen absorbiert werden. Die fehlende Grundzustandsabsorption (GSB, *ground state bleach*) trägt mit negativen Werten zu ΔA bei. Die angeregten Zustände können des weiteren vom Abfrageimpuls zur stimulierten Emission (SE, *stimulated emission*) eines Photons angeregt werden. Dies bedingt eine erhöhte Anzahl an detektierten Photonen im Spektrometer was zu einer scheinbar verringerten Absorption der Probe in diesem Bereich führt. Die SE hat einen negativen Beitrag zum transienten Spektrum. Ein Beispiel eines transienten Spektrums ist in Abbildung 2.3 dargestellt. Das Signal zeigt eine positive ESA welche im Bereich der Grundzustandsabsorption durch den GSB eine Senke aufweist. Im Bereich der Fluoreszenz des Moleküls ist durch die SE ebenfalls eine Senke im Spektrum vorhanden.

2.2. Der Photoschalter Hemithioindigo

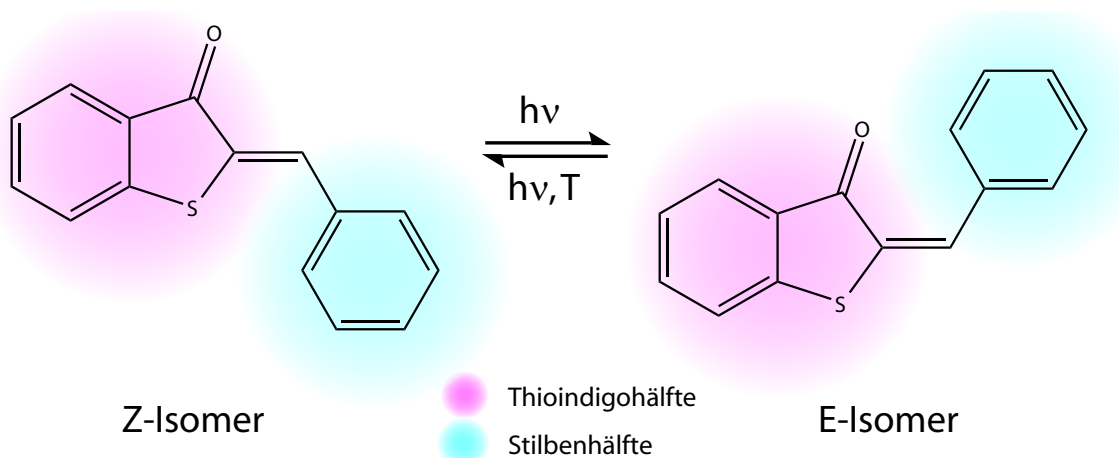


Abbildung 2.4.: Struktur des Photoschalters Hemithioindigo (HTI) in seinem Z- und E-Isomer. Der reversible photochemische Schaltvorgang kann mit der Absorption eines passenden Photons angestoßen werden. Das E-Isomer liegt energetisch höher als das Z-Isomer und kann thermisch in dieses zurückkehren.

Seinen Namen verdankt das Molekül Hemithioindigo (HTI) der Herkunft seiner Struktur. Dabei wurden je eine Hälfte des symmetrischen Thioindigos und des symmetrischen Stilbens kombiniert. Der Grundzustand des HTI besitzt zwei stabile und planare Isomere (Abb. 2.4) mit unterschiedlichen Absorptionen, die nach Absorption von Licht durch Isomerisierung der zentralen C=C Doppelbindung ineinander übergehen können. Der niedrigsten angeregte Zustand des Z-Isomers absorbiert am Rand des sichtbaren Spektrums zwischen 400 und 500 nm. Das E-Isomer hat eine um ca. 20 bis 30 nm ins Rote verschobene Absorption mit etwas geringerer Oszillatorstärke. Das Z-Isomer ist dabei thermisch stabil, während der Grundzustand des E-Isomers leicht energetisch angehoben ist. Je nach Temperatur, Substitution und Lösungsmittel

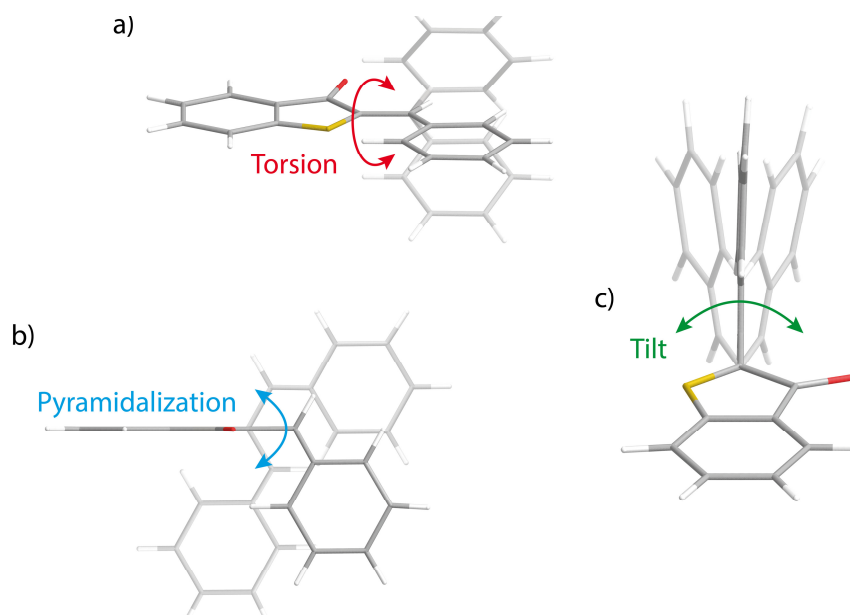


Abbildung 2.5.: An der Reaktion des angeregten Zustands beteiligte Molekülkoordinaten des unsubstituierten HTI.

liegt die Halbwertszeit für die thermische Isomerisierung vom E- in das Z-Isomer im Bereich von Minuten bis Monaten. HTI ist reversibel schaltbar. Die Wahrscheinlichkeit einer Isomerisierung bei der Anregung des Z-Isomers liegt im Bereich von 20 %, während sie beim Übergang vom E-Isomer aus in einer Größenordnung von nur 5 % liegt. Im Folgenden wird das bekannte Reaktionsschema von HTI kurz vorgestellt.

2.2.1. Reaktionsmodell

Basierend auf zeitaufgelösten Messungen wurde mit quantenchemischen Rechnungen ein Modell für die Isomerisierung eines nicht substituierten HTI nach dessen Photoanregung in einem unpolaren Lösungsmittel aufgestellt [Nen10]. Es wurden für die Z→E-Isomerisierung, wie auch für die entgegengesetzte Richtung, drei relevante Reaktionskoordinaten identifiziert (Abb. 2.5). Die dominierende und für die Isomerisierung unerlässliche Koordinate ist eine Drehung um die zentrale C=C Doppelbindung (*torsion*). Im Laufe der Reaktion kann es zu einem Verkippen der Stilbenhälfte um das Bindungsatom der C=C Bindung auf der Thioindigohälfte kommen. Ein Verkippen senkrecht zur Thioindigoebene wird als *pyramidalization*, ein Verkippen parallel dazu als *tilt* bezeichnet. Die Kombination der verschiedenen Koordinaten wird im Folgenden vereinfacht als Reaktionskoordinate bezeichnet. In Abbildung 2.6 werden die verschiedenen Reaktionspfade verdeutlicht.

exakte geometrische Lage der CoIn bestimmt die Wahrscheinlichkeit, mit welcher eine Isomerisierung in das E-Isomer erfolgt. Entlang des Saums ändert sich diese kontinuierlich und besitzt an ihren Endpunkten Isomerisierungswahrscheinlichkeiten von 50% (CoIn_{AC}) bis zu 0% (CoIn_S). Der Übersichtlichkeit halber wurde in Abbildung 2.6 der Saum an CoIns nur durch einen Zustand dargestellt. Des Weiteren existiert in einem unpolaren Lösungsmittel ein zusätzlicher Zerfallskanal. Durch ihre energetische Nähe ist neben der $\pi\pi^*$ -Anregung ebenfalls eine $n\pi^*$ -Anregung möglich. Von diesem Zustand aus kann ein kurzlebiger Triplett-Zustand erreicht werden (transparente Pfeile), welcher auf einer Zeitskala von mehreren hundert Pikosekunden in den Grundzustand des Z-Isomers zurückkehrt. In polaren Lösungsmitteln gibt es keine Hinweise auf einen Reaktionspfad mit Beteiligung eines Triplett-Zustands [Cor08a].

Im FC-Bereich des E-Isomers (gelbe Pfeile) wurde nicht nach einem relaxierten Zustand gesucht. Vom Franck-Condon Zustand FC_E aus bewegt sich das Molekül entlang der Reaktionskoordinate in das lokale Minimum Min_{S1E}. Durch die Nähe der Stilbenhälfte zum Sauerstoffatom der Thioindigohälfte ist von hier aus die konische Durchschneidung CoIn_{CHD} über eine Bewegung entlang der *torsion*- und *pyramidalization*-Koordinaten zugänglich, welche das Molekül selektiv in das E-Isomer zurückführt. Dies führt zu einer erheblichen Verringerung der Lebensdauer des angeregten Zustands. Der isomerisierende Zustand kann über die Barriere TS_{S1E} erreicht werden. Durch die Asymmetrie des HTI kann im S₂, vom E-Isomer startend, der Saum der CoIn nur im Bereich von CoIn_{AC}, mit der Isomerisierungswahrscheinlichkeit von 50%, erreicht werden. Die Aufspaltung des Reaktionspfads mit dem Verlassen von Min_{S1E} führt zu einer, verglichen mit dem Z-Isomer, verringerten Reaktionsquantenausbeute, trotz einer, die Isomerisierung begünstigenden Unzugänglichkeit von CoIn_S.

Berechnungen der elektrostatischen Potentiale ausgewählter Zustände zeigen, dass es sich bei Min_{S1Z} um einen Zustand mit Ladungstrennungscharakter handelt. Während auf der Stilbenhälfte ein negativer Ladungsüberschuss herrscht, wurde am Schwefel eine positive Teilladung gefunden. Der Charakter des S₂ zeigt ebenfalls eine Ladungstrennung, jedoch herrscht hier auf der Stilbenhälfte ein positiver Ladungsüberschuss, während am Schwefel eine negative Teilladung vorhanden ist.

2.2.2. Substitutionseffekte

In photochemischen Reaktionen, die im Pikosekundenbereich vonstattengehen, verfügt das Molekül über genug Zeit eine relaxierte Konfiguration des besetzten angeregten Zustands einzunehmen. Der Übergang in den darauf folgenden Zustand erfolgt in diesem Fall thermisch über eine Barriere auf der Potentialoberfläche zwischen den beteiligten Zuständen [Cor08a]. Über die Kontrolle der energetischen Lage der beteiligten Zustände und damit die Barrierenhöhe kann somit Einfluss auf die Geschwindigkeit und die Effizienz der Reaktion genommen werden [Cor08b]. In einem

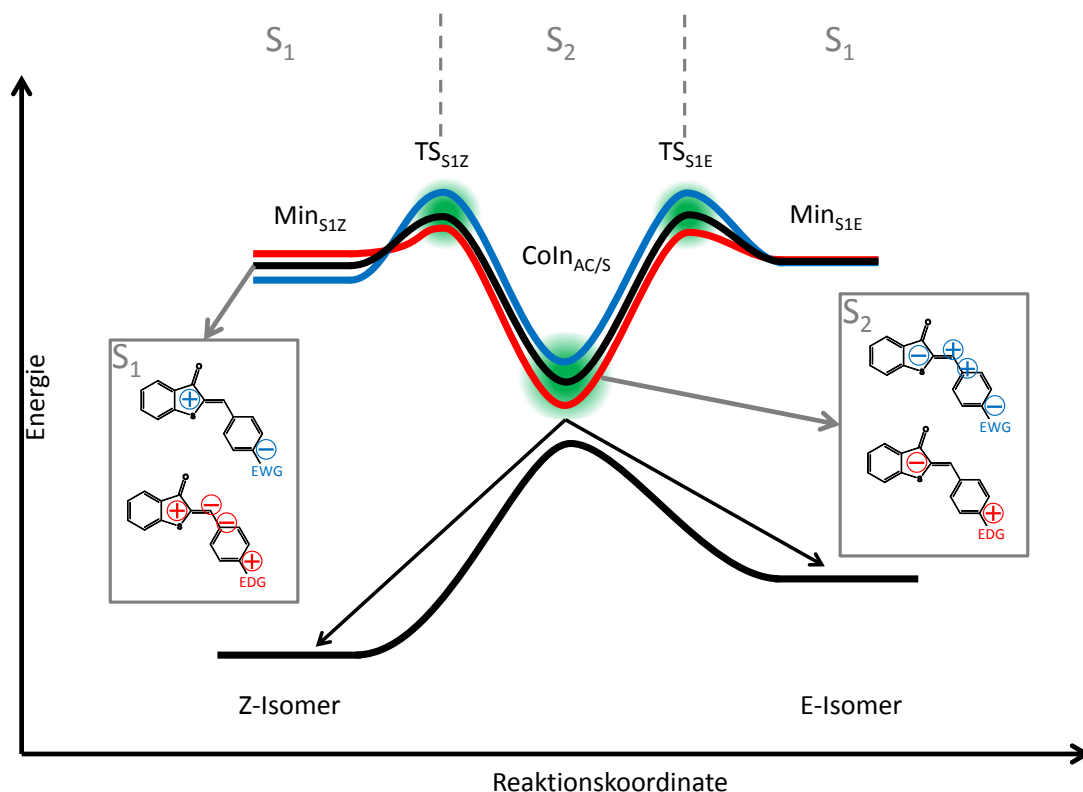


Abbildung 2.7.: Schematische Darstellung der Wirkung von Elektronen schiebenden (EDG, rot) und Elektronen ziehenden (EWG, blau) Substitutionen am Stilbenteil auf die Lage der angeregten Zustände. In den grauen Kästen ist der Einfluss der EDG und EWG auf die Polarisation der Zustände dargestellt.

Donor-Akzeptor-System, wie dem HTI, kann die Manipulation über die Substitution von Heteroatomen herbeigeführt werden. Wie sich der Einfluss von Elektronen donierenden Substituenten (EDG, *electron donating group*) und Elektronen aufnehmenden Substituenten (EWG, *electron withdrawing group*) auf das HTI Molekül auswirkt, wurde in [Cor08b] und [Cor08c] untersucht.

Der Einfluss der Substitution ist schematisch in Abbildung 2.7 dargestellt. Der niedrigste angeregte Zustand S_1 des HTI besitzt einen Ladungstrennungscharakter, bei welchem auf der Stilbenhälfte eine negative Teilladung und auf der Thioindigohälfte eine positive Teilladung sitzt. Die Substitution mit einer EWG auf der Stilbenhälfte verstärkt diesen Effekt durch die Aufnahme der negativen Teilladung durch den Substituenten und der Zustand S_1 wird stabilisiert. Eine EDG auf der Stilbenhälfte wirkt der Ladungstrennung im S_1 entgegen und dieser wird energetisch angehoben. Im S_2 besitzt das HTI eine dem S_1 entgegengesetzte Polarisation, nun mit einer positiven Teilladung auf der Stilbenhälfte. Eine EWG-Substitution auf der Stilben-

hälfte bewirkt nun eine Destabilisierung des S_2 , während eine EDG-Substitution eine Stabilisierung des S_2 zur Folge hat.

Der Übergang vom S_1 in den S_2 erfolgt über ein *avoided crossing* [Cor08b] zwischen den beiden Potentialoberflächen der Zustände, wodurch die Barriere TS_{S_1Z} bzw. TS_{S_1E} gebildet wird. Eine Absenkung der Energie des S_1 führt zusammen mit einer Erhöhung des S_2 zu einer vergrößerten Barriere und damit zu einer Verlangsamung der Reaktionsgeschwindigkeit. Die EDG induzierte Destabilisierung des S_1 und Stabilisierung des S_2 führt zu einer verringerten Barriere und damit zu einer beschleunigten Reaktion.

Die Hammett-Gleichung

Um die effektive Auswirkung eines bestimmten Substituenten vorhersagen zu können entwickelte L.P. Hammett ein Konzept auf Basis einer linearen freien Energie-Beziehung (LFER, *linear free energy relationship*) [Ham35, Ham37]. Die sogenannte Hammett-Gleichung

$$\log \left(\frac{k_R}{k_H} \right) = \rho \cdot \sigma \quad (2.8)$$

setzt die kinetischen Raten eines substituierten (k_R) und eines unsubstituierten Phenylrings (k_H) ins Verhältnis zu einem substituentenspezifischen Hammett-Parameter σ und einer Reaktionskonstanten ρ , welche aus der Art der Reaktion folgt. Die Hammett-Parameter werden empirisch aus der Säurestärke von Benzoesäure ermittelt. Somit kann bei Kenntnis der Reaktionskonstanten anhand von σ die Geschwindigkeit der Reaktion bei einer definierten Substitution bestimmt werden.

Cordes u. a. zeigten, dass die Reaktionsgeschwindigkeiten wie auch die Emissionseigenschaften für an der Stilbenhälfte substituierte HTI einer LFER folgen [Cor08b]. Insbesondere stellten sie fest, dass die Geschwindigkeit des Zerfalls des angeregten Zustands ($k_R = 1/\tau_R$) von sowohl Z- als auch E-Isomer [Cor08a] der Hammett-Gleichung gehorchen. Als geeigneten Hammett-Parameter identifizierten sie den modifizierten Parameter σ^+ , der für den Fall einer direkten Konjugation zwischen Substituent und Reaktionszentrum bei einem elektrophilen Reaktionstyp entwickelt wurde. Demnach kann die Reaktion im angeregten Zustand anhand ermittelter Grundzustandsparameter vorhergesagt werden. Alle untersuchten Substitutionen weisen einen gemeinsamen Reaktionsmechanismus auf. Mit einer Zunahme der Elektronen donierenden Wirkung bzw. einer Abnahme der Elektronen aufnehmenden Wirkung der Substituenten, welches durch einen kleiner werdenden σ^+ -Wert ausgedrückt wird, wird die Reaktion im angeregten Zustand beschleunigt.

2.2.3. Der Einfluss des Lösungsmittels

Das das HTI umgebende Lösungsmittel hat einen direkten Einfluss auf die Reaktionsdynamik des Moleküls. Wie oben beschrieben wurde, handelt es sich bei den angeregten Zuständen des HTI um mehr oder weniger stark polare Zustände. Die Übergänge zwischen diesen sind teilweise mit großen geometrischen Änderungen verbunden. In [Gra15] wurden der Einfluss der Polarität und der Viskosität des Lösungsmittels untersucht.

Polarität des Lösungsmittels Graupner zeigte, dass in HTI-Derivaten mit Substitutionen variierender σ^+ -Werte sowohl der S_1 als auch der S_2 ein hohes Dipolmoment aufweisen. Jedoch kann es im Übergangsbereich zwischen diesen Zuständen zu einer Richtungsumkehr des molekularen Dipolmoments kommen. Somit kommt es im Bereich des TS_{S1Z} zu einer neutralen Ladungsverteilung. Eine Erhöhung der Polarität des Lösungsmittels hat somit zur Folge, dass das Minimum, welches im S_1 besetzt wird, durch die Wechselwirkung mit dem Lösungsmittel stabilisiert wird. Es wird gegenüber dem TS_{S1Z} , in dessen Umgebung die Wechselwirkung mit dem Lösungsmittel eine untergeordnete Rolle spielt, energetisch abgesenkt. Je polarer das Lösungsmittel wird, desto stärker wird dieser Effekt und eine Verringerung der Reaktionsgeschwindigkeit ist die Folge. Ferner wird durch ein polares Medium ein polarer Zwischenzustand auf dem Reaktionspfad vom FC_Z in das Min_{S1Z} stabilisiert, wodurch gegenüber unpolaren Medien eine zusätzliche Zeitkonstante beobachtet werden kann.

Verschiedene Konzepte sind für die quantitative Bestimmung der Polarität eines Lösungsmittels bekannt. Die gängigsten sollen hier kurz vorgestellt werden:

- Die einfachste Möglichkeit bietet die Betrachtung des intrinsischen Dipolmoments μ eines Lösungsmittelmoleküls, welches sich aus der Ladungsverteilung im Molekül berechnen lässt. Dieses Modell vernachlässigt jedoch die zusätzliche Polarisierbarkeit der Lösungsmittelmoleküle durch den Einfluss umgebender Lösungsmittelmoleküle oder die gelöste Proben.
- Lippert [Lip55] und Mataga [MKK56] entwickelten eine Beschreibung der Lösungsmittelpolarität, welche sowohl den Einfluss der Polarisierbarkeit des Lösungsmittels durch die Rotation seines Dipolmoments als auch die schnelle Polarisierbarkeit durch die Neuorientierung der Elektronenschale des Lösungsmittels einbezieht: $\Delta f = \frac{\epsilon-1}{2\epsilon+1} - \frac{n^2-1}{2n^2+1}$, wobei ϵ die Dielektrizitätskonstante und n der Brechungsindex des Lösungsmittels ist. Diese Beschreibung vernachlässigt in ihrer Herleitung jedoch Terme höherer Ordnung sowie die Polarisierbarkeit des gelösten Moleküls.
- Eine empirisch entwickelte Polaritätsskala für Lösungsmittel ($E_T(30)$) wurde von Dimroth und Reichert [Dim63, DRS63] veröffentlicht. Sie gibt die Polari-

tät des Lösungsmittels anhand der Änderung der Übergangsenergie zwischen angeregtem und Grundzustand eines stark solvatochromen Referenzfarbstoffs an.

- Kamlet und Taft [KAT77, Kam83, Taf85] leiten die Lösungsmittleigenschaften aus drei mikroskopischen Größen des Lösungsmittels ab: Der Möglichkeit als Wasserstoffbrücken-Donor (α) oder -Akzeptor (β) zu fungieren, sowie der kombinierten Polarität und Polarisierbarkeit des Moleküls (π^*). Für eine möglichst allgemeingültige Beschreibung wurden die mikroskopischen Größen empirisch anhand von 47 verschiedenen Indikatorverbindungen ermittelt.

Wenn in dieser Arbeit von Lösungsmittelpolarität gesprochen wird, wird diese anhand der $E_T(30)$ Skala definiert. Die energetische Absenkung des polaren angeregten Zustands des Referenzfarbstoffs liefert mit dem Verhalten der bekannten HTI die beste Übereinstimmung. HTI besitzt im Grundzustand nur ein geringes Dipolmoment, während es im angeregten Zustand Min_{S1Z} eine hohe Solvatochromizität aufweist. Der relevante Reaktionsschritt verläuft über die Barriere TS_{S1Z} , welche wiederum nicht entscheidend von der Lösungsmittelpolarität beeinflusst wird. Des Weiteren werden in dieser Arbeit keine protischen Lösungsmittel untersucht, weshalb keine Differenzierung der Protizität durch die Lösungsmittelskala notwendig ist.

Viskosität des Lösungsmittels Die Lösungsmittelviskosität η spielt in der Reaktion des angeregten Zustands von HTI nur eine untergeordnete Rolle [Gra15]. Während bereits eine geringe Änderung der Polarität des Lösungsmittels zu einer sehr starken Veränderung der Barrieren führt, verringert sich die Reaktionsgeschwindigkeit bei fünffacher Viskosität lediglich um ca. 40%. Die Hinderung der Bewegung des HTI längs seiner Reaktionskoordinaten durch die Viskosität des Lösungsmittels führt zu einer, im Vergleich zur Lösungsmittelpolarität zu vernachlässigenden, Veränderung der Reaktionsraten.

3. Experimentelle Methoden

In diesem Kapitel werden die verwendeten Methoden, die experimentellen Aufbauten und die Behandlung der Proben erläutert.

3.1. Stationäre Absorptions- und Emissionsmessungen

Die stationären Absorptionsmessungen wurden mit einem kommerziellen Absorptionsspektrometer (Shimadzu, UV1800 oder UV2600) durchgeführt. Das Spektrum der gelösten Probe wird in einer Küvette aus Quarzglas mit einer Schichtdicke von 1 mm aufgenommen. Im Referenzstrahl des Spektrometers wurde für die Messung eine, mit purem Lösungsmittel gefüllte identische Küvette, gestellt um die Reflexionen an den Oberflächen der Küvette und die Absorption des Lösungsmittels zu korrigieren.

Die stationären Emissionsmessungen wurden in einem HORIBA Fluorolog3 Spektrofluorimeter durchgeführt. Die Probe wurde dafür in einer Küvette aus Quarzglas mit einer Schichtdicke von 10 mm gelöst. Während der Messung wurde sie mit einem magnetischen Rührer innerhalb der Küvette ausgetauscht um Belichtungseffekte auszuschließen. Das Spektrum wurde im Modus „front face“, also Rückwärtsgerichtet unter einem kleinen Winkel zum einfallenden Anregungslicht, aufgenommen.

3.2. Zeitaufgelöste Absorptionsmessungen

Die zeitaufgelösten Absorptionsmessungen wurden mit einem Femtosekunden Absorptionsspektrometer durchgeführt. Die Funktionsweise des Experiments ist in vollem Detail in [Her12] beschrieben. Die wichtigsten Komponenten werden hier nur in Kürze erläutert.

3.2.1. Femtosekundenimpulserzeugung

Die Grundlage der Erzeugung der ultrakurzen Lichtimpulse bildet ein Ti:Saphir Laser-Oszillator (Spectra Physics, Tsunami). In dessen aktivem Lasermedium wird von einem diodengepumpten, frequenzverdoppelten Festkörperlaser (Spectra Physics, Millennia Pro 5sJ) die Besetzungsinversion erzeugt. Über eine sich im Ti:Saphir-Kristall ausbildende Kerr-Linse wird mit einer passenden Güteschaltung eine Kopplung verschiedener transversaler Lasermoden induziert (Kerr-Lens mode locking).

Der Oszillator liefert einen kontinuierlichen Zug aus Lichtimpulsen mit einer Zentralwellenlänge von 800 nm, einer Halbwertsbreite des Spektrums von 35 nm, einer Impulsdauer von ca. 30 fs, einer Repetitionsrate von 82 MHz und einer Impulsenergie von 6 nJ.

Die Impulsenergie ist für die folgenden Experimente noch zu gering und wird in einem regenerativen Verstärker (Spectra Physics, Spitfire Pro-35F-1KxP) erhöht. In diesem werden die ultrakurzen Impulse zuerst über ein Gitter zeitlich gestreckt um Schäden durch zu große Intensitäten in den folgenden Kristallen zu vermeiden. Durch zwei kombinierte Pockelszellen und ein Brewsterfenster wird ein einzelner Impuls in einen Resonator eingekoppelt. Dessen aktives Medium, ein Ti:Saphir-Kristall, wird von einem gepulsten Nanosekundenlaser (Spectra Physics, Empower) gepumpt. Durch den wiederholten Durchgang durch das Medium wird der eingekoppelte Puls systematisch verstärkt. Nach der Auskopplung aus dem Resonator mittels einer Pockelszelle wird der langgezogene Lichtimpuls mit einem Gitterkompressor wieder komprimiert. Die Ausgangsenergie eines ausgekoppelten Impulses beträgt ca. 3 mJ bei einer Repetitionsrate von 1 kHz. Die Impulsdauer beträgt ca. 90 ps.

3.2.2. Anregungs- und Abtastimpuls

Der vom Lasersystem zur Verfügung gestellte Lichtimpuls wird durch einen teildurchlässigen Spiegel in einen Anregungsimpuls und einen Abtastimpuls aufgespalten. Über verschiedene Frequenzkonversionen werden die jeweiligen Impulse so angepasst, dass sie für das Experiment die geeigneten Eigenschaften aufweisen (siehe Kap. 3.2.3).

Der Anregungsimpuls wird über ein Teleskop so eingestellt, dass sich auf einer Strecke von ca. 5 m sein Durchmesser nicht ändert. Das quasi-parallele Strahlenbündel wird über eine Verzögerungsstrecke geführt. Diese besteht aus einem über eine Mikrometerschraube verfahrbaren Schlitten, auf welchem ein Retroreflektor angebracht ist. Der Strahlengang des Anregungsimpulses wird so justiert, dass er die Verzögerungsstrecke einmal in jeder Richtung durchläuft und beim Verfahren des Schlittens nur einen zeitlichen, nicht jedoch einen räumlichen Versatz erfährt. Das Verfahren des Schlittens von 1 μm entspricht einem geänderten Lichtweg von 4 μm und einer zeitlichen Verzögerung des Anregungsimpulses von 13,3 fs.

Über einen mechanischen Chopper (eine mit definierter Frequenz rotierende flache Scheibe in welcher sich Bereiche mit 100 % und 0 % Transmission für den Anregungsimpuls regelmäßig abwechseln) wird im weiteren Verlauf jeder zweite Anregungsimpuls geblockt. Dies dient der Verbesserung der Signalqualität über eine Referenzierung des Abtastimpulses (Kap. 3.2.6).

Der Anregungsimpuls wird über einen Hohlspiegel auf die Probe fokussiert (Krümmungsradius $R = -600$ mm). Die Position des Fokus wird so eingestellt, dass er kurz vor der Probe liegt und der Durchmesser des Anregungsimpulses im Bereich zwischen

180 μm und 300 μm liegt. Nach dem Durchgang durch die Probe wird über eine Photodiode die Energie der einzelnen Impulse sowie die Zuverlässigkeit des Choppers überprüft.

Vor der Probe wird über einen zur Wellenlänge passenden Polarisator die Polarisierung des Anregungsimpulses so eingestellt, dass zwischen Anregungs- und Abtastimpuls ein Winkel von $54,7^\circ$ (magischer Winkel) liegt. So kann bei der Aufnahme der transienten Daten das Störsignal durch die Rotationsdepolarisation [Fle86] vermieden werden. Über eine $\lambda/2$ -Platte vor dem Polarisator kann die Energie der Anregungsimpulse kontinuierlich eingestellt werden. Typisch verwendete Impulsenergien im Experiment lagen zwischen 200 nJ und 500 nJ.

Der Abfrageimpuls wird über einen Hohlspiegel ($R = -300 \text{ mm}$) auf die Probe fokussiert. Sein Durchmesser an der Probe wird auf den Bereich zwischen 50 μm und 80 μm eingestellt. Über eine Sammellinse aus Quarzglas wird das Licht des Abtastimpulses nach der Probe eingefangen und in einen Spektrographen eingekoppelt. Die Impulsenergie des Abtastimpulses lag bei $< 10 \text{ nJ}$.

Der Winkel zwischen Anregungs- und Abtastimpuls liegt bei ca. 5° . In der Probe überlagern sich der Anregungs- und Abtastimpuls räumlich. Die optimale Überlagerung (Abtastimpuls im Zentrum des Anregungsimpulses, maximales Signal) wird über einen Referenzfarbstoff mit großem Signal eingestellt. Zum Zeitnullpunkt des Experiments müssen die optischen Weglängen der beiden Impulse von der Spaltung am teildurchlässigen Spiegel bis zum Probenort identisch sein.

3.2.3. Frequenzkonversion

Zur Anregung der Probe, insbesondere zur selektiven Anregung der einzelnen Isomere der verschiedenen HTIs, ist eine Konversion der vom Oszillator erzeugten Impulse ($\lambda = 800 \text{ nm}$) zu den gewünschten Wellenlängen notwendig. Des Weiteren besitzt der Abfrageimpuls ein möglichst breites Spektrum, damit ein möglichst breiter Spektralbereich der Absorption mit einem einzelnen Impuls detektiert werden kann. Deshalb werden verschiedene Methoden der Frequenzkonversion verwendet.

Weißlichterzeugung Zur Erzeugung eines ultrakurzen Impulses mit extrem breitem Spektrum (super-continuum, Weißlicht) [AS70, Shi67, For83, Hub01] wird der Abtastimpuls in einen 3 mm dicken Kalziumfluorid-Kristall (CaF_2) fokussiert. Ausschlaggebend für die Entstehung sind Effekte der Selbstfokussierung, Selbstphasenmodulation und des Aufsteigens der Impulsfront. Um Schäden im CaF_2 -Kristall zu vermeiden wird dieser während des Experiments dauerhaft senkrecht zum Abtastimpuls bewegt. Die intensive Fundamentale (800 nm Impuls) wird durch einen HR800 Spiegel mit hoher Transmission im Bereich 290 nm bis 710 nm ($> 80 \%$)

herausgefiltert. Das im Experiment erzeugte Weißlicht hat ein nutzbares Spektrum von 320 nm bis 720 nm.

SHG Mit einem Teleskop wird der Durchmesser des Anregungsimpulses auf unter 5 mm verengt und in einen BBO-Kristall (Typ 1, $d = 0,5$ mm, $\theta = 29^\circ$, $\phi = 0^\circ$, p-coating) eingekoppelt. Durch die hohe Intensität im Kristall wird die zweite Harmonische des eingestrahnten Impulses erzeugt (SHG, second harmonic generation). Der ausgekoppelte Impuls enthält sowohl Teile mit der Wellenlänge $\lambda = 800$ nm als auch mit $\lambda = 400$ nm. Über eine Verkippung des Kristallwinkels kann die Phasenanpassung optimiert und eine Konversionseffizienz von bis zu 30 % erreicht werden. In den Experimenten wurde mit Impulsenergien von 60 μ J bis 70 μ J gearbeitet.

NOPA In einem zweistufigen nichtkollinearen optisch parametrischen Verstärker (NOPA) kann der in der SHG erzeugte 400 nm Impuls in einen Wellenlängenbereich von 470 nm bis 750 nm kontinuierlich abstimmbaar konvertiert werden [Rie00, CD03]. Dabei wird ein 400nm-Impuls in einem β -BBO-Kristall mit einem Seed-Impuls überlagert und in zwei niederenergetische Photonen (Signal und Idler) aufgespalten. Diese müssen sowohl der Energieerhaltung ($h\nu_{pump} = h\nu_{signal} + h\nu_{idler}$) als auch der Impulserhaltung ($k_{pump} = k_{signal} + k_{idler}$) genügen. Eine effektive Verstärkung erfolgt, wenn Signal- und Seed-Impuls eine Überlagerung sowohl in Zeit, Raum als auch Frequenz innehaben. Durch den Winkel zwischen Signal und Idler, sowie der Phasenanpassung des BBO-Kristalls kann die verstärkte Wellenlänge eingestellt werden.

In der ersten Stufe des NOPA (BBO: $d = 1$ mm) wird als Seed-Impuls das Weißlicht eines 800 nm Impulses, welches durch dessen Fokussierung in einen 3 mm dicken Saphir-Kristall erzeugt wurde, verwendet. Er wird so justiert, dass der Signal-Impuls die im Experiment benötigte Wellenlänge besitzt. In der zweiten Stufe des NOPA (BBO: $d = 2$ mm) wird der Signal-Impuls der ersten Stufe als Seed-Impuls verwendet. In den Experimenten wurden Impulsenergien von bis zu 8 μ J bei einer Halbwertsbreite von ca. 20 nm genutzt.

In einem Prismenkompressor wurden die vom NOPA erzeugten Impulse wieder auf Impulsdauern von weniger als 100 fs komprimiert.

3.2.4. Die Durchflussküvette

Die Lösung von HTI-Molekülen wird in einer Durchflussküvette aus Quarz senkrecht zum Strahlengang gepumpt. Die Schichtdicke beträgt 1 mm, ebenso wie die Dicke des Glases auf der Frontseite der Küvette. Mit einer peristaltischen Pumpe wird über Teflonschläuche die Probe in der Lösung durch die Küvette hindurch gepumpt. Die Geschwindigkeit wird so eingestellt, dass im Durchflusskanal innerhalb von

1 ms die Probe um mindestens 300 μm verschoben wird. Das garantiert, dass zwischen aufeinanderfolgenden Lichtimpulsen die komplette Probe ausgetauscht wurde und keine Effekte der Mehrfachbelichtung (z.B. Absorptionsänderung durch Isomerisierung) die Messergebnisse beeinflussen. Für ein Standardexperiment wurden ca. 2 ml bis 3 ml Lösung angesetzt und in einem Reservoir gelagert, aus welchem die Probe entnommen, durch die Küvette gepumpt und wieder in das Reservoir zurückgeführt wurde. Das Volumen der Lösung wurde so gewählt, dass immer wenigstens 1 ml Lösung im Reservoir zurück bleibt, auch wenn von der Pumpe ein Teil der Lösung entnommen wird. Während der Messung wurde die Lösung im Reservoir mit Licht bestrahlt, welches ein passendes Spektrum besitzt, um vom Anregungsimpuls umbelichtete Moleküle zurück in deren Ausgangszustand zu belichten. In speziellen Messungen, in welchen das ausgewählte HTI kein passendes Absorptionsspektrum zur Rückbelichtung besaß, wurde ein Lösungsvolumen von > 10 ml gewählt, das Reservoir während der Messung nicht belichtet und vor Tageslicht geschützt. Das große Probenvolumen, die geringe Anregungsenergie und eine geringe Messzeit (ca. 24 min.) ermöglichten, dass während einer Messung auf diese Weise im Schnitt maximal 1% der Moleküle des falschen Isomers angeregt wurden. Diese geringe Menge führt in der Auswertung zu keinem messbaren Fehler, was anhand von Analysen der Absorptionsspektren nach der Messung und den transienten Spektren kontrolliert wurde.

3.2.5. Das Spektralphotometer

Mit einer Quarzlinse ($f = +50$ mm) wird der Abtastimpuls in ein selbstgebautes Spektralphotometer (Stefan Laimgruber, Institut für BioMolekulare Optik [Lai08]) eingekoppelt. Die Größe des Eintrittsspalts kann über eine Mikrometerschraube eingestellt werden. Ein abbildendes Gitter (Zeiss, 264510 2952 624, $N = 320$ Linien/mm) fokussiert das Spektrum des Abtastimpulses auf eine Diodenzeile (Hamamatsu S3902-512Q, 512 Pixel, 500 μm Pixelhöhe, 50 μm Pixelbreite) und erreicht dadurch eine Pixelauflösung von 1,4 nm / Pixel. Die zweite Ordnung der niedrigen Wellenlängen ($\lambda < 400$ nm) wird durch einen Kantenfilter (Schott, GG495) herausgefiltert, der vor dem Bereich der Diodenzeile für die Detektion der höheren Wellenlängen angebracht ist. Dieser Aufbau ermöglicht eine Detektion der Wellenlängen im Bereich von 250 nm bis 900 nm.

3.2.6. Datenaufnahme

Mit dem Spektralphotometer kann die durch die Probe transmittierte Intensität in Abhängigkeit der Wellenlänge und der Verzögerungszeit aufgenommen werden. Die Differenzabsorption wird durch den Quotienten aus der transmittierten Intensität der angeregten Probe $I(\lambda, t_D)$ und der transmittierten Intensität der nicht angeregten Probe $I^0(\lambda)$ bestimmt. $I^0(\lambda)$ wird durch eine Messung bei der Verzögerungszeit

$t_D = -4$ ps bestimmt ($I(\lambda, -4ps)$). Fehler in dem mit der Zeit veränderlichen Intensitätsspektrum des Weißlichts werden durch eine Referenzierung mit Hilfe eines gepulsten Pumpsignals herausgerechnet. Dafür wird nach jeder Messung von $I(\lambda, t_D)$ eine Messung der transmittierten Intensität bei geblocktem Anregungsimpuls $J(\lambda, t_D)$ aufgenommen. Der Quotient der beiden liefert eine auf das aktuelle Intensitätsspektrum des Weißlichts normierte transmittierte Intensität. Die referenzierte Differenzabsorption ist gegeben durch

$$\Delta A^r(\lambda, t_D) = \frac{I(\lambda, t_D)/J(\lambda, t_D)}{I^0(\lambda)/J^0(\lambda)}. \quad (3.1)$$

Für jeden Messpunkt wird in einer Standardmessung die Differenzabsorption aus einer Mittelung über 1000 Laserimpulse erhoben. In speziellen Fällen kann die Mittelung verringert (500 Impulse, instabile Probe erfordert kurze Messzeiten) oder erhöht (1500 Impulse, geringes Signal erfordert besseres Signal-Rausch-Verhältnis) werden.

In einem transienten Experiment werden Verfahrensschritte des Schlittens der Verzögerungsstrecke von mindestens 5 μm gewählt. Dies entspricht einer Verzögerung des Anregungsimpulses von 66,7 fs und gibt die maximal erreichbare Zeitauflösung vor. Im Laufe des Experiments wird der Lichtweg des Anregungsimpulses immer weiter verkürzt, so dass das Zeitintervall zwischen Anregungs- und Abtastimpuls immer größer wird. Als Beginn des Experiments wird $t_D = -1$ ps gewählt. Ab einer Verzögerungszeit von ca. 1,5 ps wird der Verfahrensweg in exponentiell anwachsenden Schrittweiten erhöht, so dass in jeder Dekade gleich viele Messpunkte aufgenommen werden. Die maximale Verzögerungszeit beträgt 3,5 ns und ist durch den Verfahrensweg des Schlittens und die Qualität des Anregungsbündels begrenzt. Es werden ca. 100 Messpunkte zu verschiedenen Verzögerungszeiten aufgenommen.

In einer direkt nachfolgenden Messung wird die erste Messung unter Umkehr der Verzögerungsschritte wiederholt. Die Datenpunkte bei $t_D = 3,5$ ns werden demnach zuerst aufgenommen und das Experiment endet mit der Messung bei $t_D = -4$ ps. Dieses Verfahren erhöht nicht nur die Anzahl der Mittelungen, sondern es können insbesondere der „Hin- und Rückweg“ miteinander verglichen werden und so konstante Bedingungen des Experiments verifiziert werden (z.B. Energie der Laserimpulse, Überlapp der Strahlengänge, konstante Startbedingungen der Probe). Für die Datenverarbeitung werden der Hin- und Rückweg gemittelt. In der Regel wird für einen Datenpunkt die Mittelung von 2000 Einzelmessungen herangezogen. In Spezialfällen kann eine Messung mehrfach wiederholt werden, um das Signal-Rausch-Verhältnis zu verbessern.

3.2.7. Datenverarbeitung

Die spektrale Auflösung des Spektrometers ist durch die Größe des Eintrittsspalts niedriger als die durch die Diodenzeile erreichbare Auflösung. Daher werden die

ΔA -Werte von jeweils 5 benachbarten Pixeln gemittelt und in einem neuen Kanal ihrer mittleren Wellenlänge zugeordnet.

Durch die große spektrale Breite des Weißlichts, gepaart mit der Transmission durch mehrere optische Komponenten, hat der Abtastimpuls am Ort der Probe durch seine Dispersion eine Zeitdauer von ca. 0,5 ps. Die zeitliche Auflösung für die einzelnen detektierbaren Wellenlängenbereiche (7 nm/Kanal) ist davon nicht betroffen, jedoch stimmt der reale zeitliche Nullpunkt des Experiments (zeitlicher Überlapp von Anregungs- und Abfrageimpuls in der Probe) nicht mit dem experimentellen Zeitnullpunkt $t_D = 0$ ps überein. Um dies zu korrigieren, wird manuell der reale Zeitnullpunkt für einzelne Wellenlängen im gesamten Bereich des Weißlichts bestimmt. Diese Datenpunkte werden mit einer Sellmeierfunktion angepasst und damit im kompletten Datensatz eine Nullpunktkorrektur (t_0) durchgeführt.

Die korrigierte Datenmatrix wird über einen globalen Fit, mit einem am Lehrstuhl für BioMolekulare Optik der Universität München entwickelten Programm, an folgende Funktion angepasst:

$$\Delta A_{fit} = GA(\lambda, t_0, KK) + AF(\lambda, t_0, KK) * \sum_{i \geq 0} a_i(\lambda) * e^{-\frac{(t_D - t_0)}{\tau_i}}. \quad (3.2)$$

Der erste Term GA besteht aus der Summe einer Gauß-Funktion und deren ersten und zweiten Ableitung und ist abhängig von der Wellenlänge, einer Korrektur des Nullpunkts und der Kreuzkorrelation (zeitliche Auflösung des Experiments, gegeben durch die Faltung von Anregungs- und Abfrageimpuls) des Experiments. Er gibt die Nullpunktsartefakte wieder, die durch die Wechselwirkung zwischen Anregungs- und Abfrageimpuls bei der zeitgleichen Propagation durch die Küvette und das Lösungsmittel entstehen.

Die Apparatefunktion AF ist ebenfalls abhängig von der Wellenlänge, der Korrektur des Nullpunkts und der Kreuzkorrelation. Sie definiert den schnellstmöglichen Anstieg bzw. Abfall der folgenden Funktionen und ist durch die Pulsdauer von Anregungs- und Abfrageimpuls bestimmt.

Die einzelnen Prozesse, die der Anregung folgen, können durch mehrere Zeitkonstanten (τ_i) beschrieben werden. Die Anzahl der für eine optimale Anpassung benötigten Zeitkonstanten ist von der untersuchten Probe abhängig und muss für jeden Einzelfall optimiert werden. Das einem spezifischen Zerfall zugeordnete Spektrum (DAS, *decay associated spectrum*) $a_i(\lambda)$ gibt die spektralen Änderungen wieder, die mit der Zeitkonstante τ_i beim Übergang vom Zustand i in die folgenden Zustände einhergehen. Ein positiver Wert steht für eine Abnahme des transienten Signals. Dies kann vom Zerfall einer ESA oder den Aufbau einer SE herrühren. Ein negativer Wert beschreibt eine Zunahme des transienten Signals und damit einen Aufbau einer ESA oder den Zerfall einer SE. Die Amplituden der DAS sind zusammengesetzt aus dem

Absorptionsquerschnitt σ_i und der Besetzungszahl n_i der beteiligten Zustände. Bei der Kenntnis einer der beiden kann der fehlende Wert aus den transienten Daten berechnet werden. Da im Allgemeinen die exakten Reaktionsparameter im angeregten Zustand nicht bekannt sind, muss mit Hilfe weiterer Methoden analysiert werden, ob z.B. eine Zunahme der SE aus einer erhöhten Besetzungszahl oder einem erhöhten Übergangsdipolmoment herrührt.

3.3. Bestimmung der Reaktionsquantenausbeute

Die Reaktionsquantenausbeute kann über das Verhältnis der Anzahl gebildeter Produktmoleküle N_P zur Anzahl angeregter Moleküle des Edukts N_E bestimmt werden. Dazu wird das Edukt mit einer monochromatischen Lichtquelle (λ_{exc}) bekannter Leistung P bestrahlt. Die Absorption des Edukts wird so eingestellt, dass sie während des gesamten Messprozesses im Bereich $2 \leq A \leq 3$ liegt. Dies garantiert eine nahezu vollständige Absorption der eingestrahnten Photonen (99% bis 99,9%). Die Anzahl absorbierter Photonen und damit die Anzahl angeregter Moleküle pro Zeiteinheit ergibt sich in diesem Bereich zu

$$N_E = \frac{P * \lambda_{exc}}{h * \nu} * \Delta t. \quad (3.3)$$

Kennt man den Absorptionskoeffizient von Produkt ϵ_P und Edukt ϵ_E bei der Abtastwellenlänge λ_{pr} sowie Volumen V und Schichtdicke d der Probe, kann über eine zu einem definierten Zeitpunkt gemessene Absorption die Anzahl der Produktmoleküle in der Lösung errechnet werden:

$$N_P = \frac{N_A * V}{(\epsilon_E(\lambda_{pr}) - \epsilon_P(\lambda_{pr})) * d} * \Delta A, \quad (3.4)$$

wobei N_A die Avogadrozahl und ΔA die Differenz der Absorption am Ende und zu Beginn der Messung ist. Da mit steigendem Produktanteil in der Lösung auch vermehrt das Produkt angeregt wird (welches zurück in das Edukt reagieren kann), sowie sich die absorbierte Leistung verringert, stimmen die oben gemachten Annahmen nach kurzer Zeit nicht mehr. In einem Zeitbereich zu Beginn der Messung kann jedoch näherungsweise davon ausgegangen werden, dass aufgrund der geringen Anzahl an Produktmolekülen in der Lösung ausschließlich das Edukt angeregt wird. In diesem Bereich ist der Zusammenhang zwischen absorbierten Photonen und reagierten Molekülen linear.

In Abbildung 3.1 ist der Aufbau zur Messung der Quantenausbeuten schematisch dargestellt. Über ein Linsensystem wird der Durchmesser des Anregungslasers (442nm: RLTM DL-442-10-5, Roithner Lasertechnik GmbH; 473nm: RLTM BL-473-20, Roithner Lasertechnik GmbH; VA-I-N-473, Viasho; tunable ns-Laser: NT200, Ekspla) aufgeweitet. Über einen Graufilter und eine Blende werden die Laserleistung und der

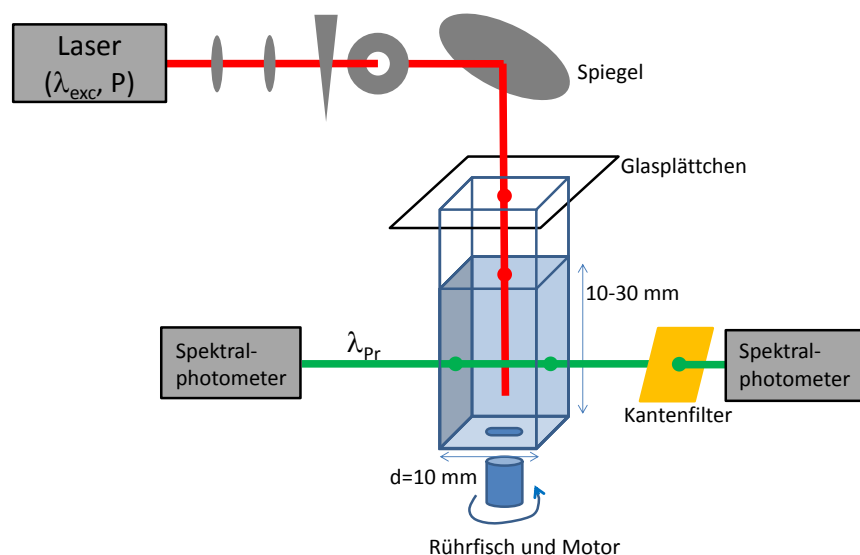


Abbildung 3.1.: Schematische Darstellung des Aufbaus für die Reaktionsquantenausbeutemessung.

Durchmesser an der Probe kontrolliert. Die Wellenlänge des Lasers wird nach dem Absorptionsspektrum des Edukts sowie des Produkts ausgewählt. Die Leistung wird mit einem thermischen oder photoelektrischen Messkopf am Probenort gemessen und mit den Verlusten durch Reflexion an der Lösungsmitteloberfläche korrigiert.

Die Probe befindet sich in einer Küvette mit einer Schichtdicke von $d = 10$ mm. Die Absorption bei der Anregungswellenlänge λ_{exc} ist in vertikaler Richtung auf den Wert $A = 3$ OD eingestellt. Die Küvette ist mit einem Glasplättchen abgedeckt um eine Volumenänderung durch Verdampfen während der Messung zu verhindern. Die Probe wird mit einem Magnetrührer während der Messung ständig gerührt um konstante Bedingungen im ganzen Probenvolumen zu garantieren.

Die Absorption der Probe wird in Abständen von 1 s während der Belichtung mit einem Spektralphotometer in horizontaler Richtung gemessen. Mit einem Kantenfilter wird vor dem Detektor des Spektralphotometers Streulicht des Anregungslasers abgeschirmt. Der Kantenfilter wird so gewählt, dass er bei λ_{exc} eine OD größer 3 und bei λ_{pr} eine OD kleiner 0,5 aufweist. Existiert kein geeigneter Kantenfilter, so wird die Probe für mindestens 10 s belichtet, anschließend der Anregungslaser geblockt und ohne Kantenfilter die Absorption der Probe gemessen.

Die Messdaten ($\Delta A(t)$) im Anfangsbereich der Messung werden linear angepasst. Dabei wird besonders darauf geachtet, dass nur Daten des linearen Bereichs zu Beginn der Messung verwendet werden. Die Kontrolle erfolgt über die Qualität der

linearen Anpassung; der Datenbereich wird gegebenenfalls vergrößert oder verringert. Über die Steigung der linearen Anpassung kann mit dem Verhältnis

$$\Phi_{PC} = \frac{h * c * N_A * V}{P * \lambda_{exc} * (\epsilon_E(\lambda_{pr}) - \epsilon_P(\lambda_{pr})) * d} * \frac{\Delta A}{\Delta t} \quad (3.5)$$

die Reaktionsquantenausbeute bestimmt werden.

3.4. Probenvorbereitung und -charakterisierung

Alle Proben wurden von Sandra Wiedbrauk und Dr. Henry Dube (LMU München) hergestellt. Die Synthese wie auch die Charakterisierung (Absorptionskoeffizienten, Reinheit der Probe, thermische Stabilität, photochemische Stabilität, NMR-Analyse, Röntgenbeugungsexperimente) wurden von Sandra Wiedbrauk, Henry Dube und Peter Mayer (wie in [Mae14, Wie16, Wie17] beschrieben) durchgeführt.

Vor den Messungen wurden die Proben anhand ihrer Absorptionsspektren auf Verunreinigungen, photochemisches Schaltverhalten, Empfindlichkeit auf Tageslicht/Laborbeleuchtung, thermische Stabilität und photochemische Stabilität untersucht. Traten dabei Abweichungen vom Standardverhalten der Proben auf, so wurden die Messbedingungen dahingehend verändert, dass ein fehlerfreies Experiment durchgeführt werden konnte (Verringerung der Belichtungsstärke, keine Mehrfachbestrahlung der Probe, Abschirmung gegenüber Tageslicht, Anpassung der Dauer des Experiments bzw. einer Messung).

Geringe Mengen der kristallinen Proben wurden im entsprechenden Lösungsmittel (Merck, spektroskopische Qualität) gelöst. Mit einem Spektralphotometer wurde die Absorption der Lösung überprüft und ggf. die für das geplante Experiment benötigte Absorption durch Verdünnen der Lösung exakt eingestellt. Schlecht lösliche Proben wurden in einem warmen Ultraschallbad unter Lichtausschluss behandelt und ggf. filtriert (50 μm Porengröße).

Die Belichtung der Lösung erfolgte in $Z \rightarrow E$ -Richtung mit einer LED (Roithner; 420 nm, 470 nm, 490 nm) oder in $E \rightarrow Z$ -Richtung mit einer Kaltlichtlampe (Schott, KLC2500) mit entsprechenden Filtern (Schott, GG475 bis OG570 + KG2).

Vor und nach einem Experiment wurde ein Absorptionsspektrum der Probe aufgenommen um zu garantieren, dass während der Messung konstante Bedingungen herrschten bzw. die Probe keine Zeichen einer Degradation zeigt.

4. Geschwindigkeitslimit der Isomerisierung bei starker Donor-Akzeptor-Substitution

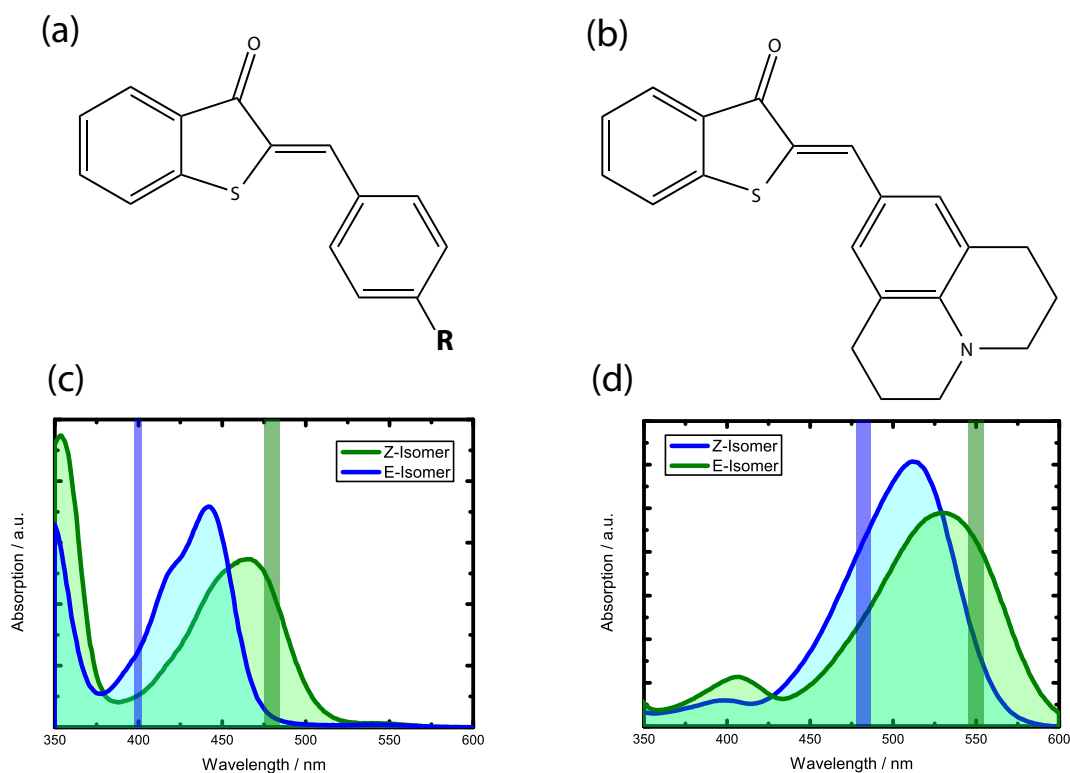


Abbildung 4.1.: (a): Die in diesem Abschnitt untersuchten HTI werden an der para-Position der Stilbenhälfte substituiert (R). (b): Struktur des Derivats HTI-Julolidin. Beispiele für die Absorption des Z-(blau) und des E-Isomers (grün) für HTI-p-OMe (c) und HTI-Julolidin (d). Die vertikalen Balken geben die Wellenlänge an, mit welcher das entsprechende Isomer im transienten Experiment belichtet wurde.

Aufgrund seiner hervorragenden Eigenschaften als stabiler Schalter mit hoher Photochromizität und starken Absorptionsbanden im sichtbaren Spektralbereich wurde HTI als Schaltermolekül für verschiedenste biophysikalische und -chemische Reaktionen verwendet. Als Auslöser extrem schneller Reaktionen ist dabei eine sehr

4. Geschwindigkeitslimit der Isomerisierung bei starker Donor-Akzeptor-Substitution

Substituent	Kurzform	σ^+
Brom	p-Br	+0,15
Wasserstoff	p-H	0
Methyl	p-Me	-0,31
Thiomethyl	p-SMe	-0,60
Methoxy	p-OMe	-0,78
Amine	p-NH ₂	-1,3
Dimethylamine	p-NMe ₂	-1,7
Julolidin	Julo.	-2,0

Tabelle 4.1.: Auflistung der untersuchten Substituenten und deren elektronische Eigenschaften als Donor oder Akzeptor anhand des Hammett-Parameters σ^+ . Der vorangestellte Buchstabe bei der Kurzform gibt die Position des Substituenten am Stilbenring an. In diesem Fall werden nur para-Substitutionen untersucht. Bei der Julolidin-Substitution wird die Dimethylamin-Gruppe über jeweils zwei weitere Methylgruppen an den meta-Positionen des Benzolrings fixiert.

hohe Schaltgeschwindigkeit, eine hohe Quantenausbeute wie auch eine hohe Photochromizität wichtig. Die schnellsten bisher veröffentlichten Isomerisierungszeiten für das Z-Isomer von substituiertem HTI lagen bei über 10 ps. Dies ist deutlich langsamer als die Isomerisierung bei Photoschaltern wie Azobenzol, welche in der Größenordnung von einer Pikosekunde liegt. Um schnellste Schaltzeiten auch mit HTI-Verbindungen erreichen zu können, werden im Folgenden HTI-Substitutionen untersucht die eine Beschleunigung der Reaktionsgeschwindigkeit erwarten lassen. Als erster Schritt wird dabei auf die früher verwendete Methyl-Substitution an der 5-Position der Thioindigo-Hälfte verzichtet, da diese die Reaktionszeiten verlängert [Cor08c]. An der para-Position des Stilbenteils werden die Moleküle mit Substituenten von unterschiedlicher Elektronen donierender bzw. aufnehmender Wirkung versehen (siehe Abb. 4.1). Die untersuchten Substituenten sind in Tabelle 4.1 aufgeführt. Die Einordnung der Substituenten wird nach deren Hammettparameter σ^+ vorgenommen, der sich bereits als optimal zur Beschreibung der Reaktionszeiten erwies [Cor08a]. Ein positiver Wert steht für Elektronen aufnehmende Eigenschaften und ein negativer Wert für eine Elektronen donierende Wirkung. Die Hammettparameter variieren dabei von kleinen positiven Werten (p-Br: $\sigma^+ = +0,15$) bis zu extrem großen negativen Werten (Julo.: $\sigma^+ = -2,0$). In bisherigen Arbeiten waren Elektronen donierende Substituenten lediglich bis zu σ^+ -Werten von -0,78 untersucht worden.

Diese Arbeit erweitert den Bereich der Hammettparameter weit in den negativen Bereich hinein. Alleine der Substituent Brom weist einen positiven jedoch geringen Hammettparameter auf. Für eine übersichtliche Beschreibung wird daher folgende Nomenklatur eingeführt: Substituenten deren Hammettparameter im Bereich der bereits in 5-Me-HTI untersuchten Werte von $\sigma^+ \geq -0,78$ liegen werden als **schwach** Elektronen donierende/aufnehmende Substituenten bzw. vereinfacht als **schwache** Substituenten bezeichnet. Substituenten im neuen Bereich mit $\sigma^+ < -0,78$ werden im

Folgenden als **stark** Elektronen donierende Substituenten bzw. vereinfacht als **starke** Substituenten bezeichnet.

Für die verschiedenen HTI-Substitutionen wird folgende Kurzform verwendet: Der Molekülbezeichnung HTI nachgestellt wird die Position der Substitution auf der Stilben-Hälfte und das Kürzel des Substituenten. Der Bezeichnung HTI vorangestellt wird die Position der Substitution auf der Thioindigo-Hälfte und das Kürzel des Substituenten.

Der Einfluss der Substituenten auf das Molekül wird mittels verschiedenster Messmethoden verfolgt. Neben absorptions- und emissionsspektroskopischen Messungen werden die Dynamiken im angeregten Zustand in verschiedenen Lösungsmitteln durch transiente Absorptionsänderungen verfolgt, deren Isomerisierungsquantenausbeuten gemessen und die elektronischen Zustände im angeregten Molekül durch quantenchemische Simulationen berechnet. Anhand der ermittelten Daten wird zunächst die Gültigkeit der bekannten Modelle für das Molekül HTI überprüft. Im Anschluss werden die Grenzen für dieser Modelle bestimmt. Für die bisher nicht zugänglichen Bereiche wird darüber hinaus ein neues Modell entwickelt.

Vorveröffentlichung von Daten Teile der folgenden Messungen und Ergebnisse sind bereits in Kooperation mit Sandra Wiedbrauk, Sven Oesterling, Elena Samoylova, Peter Mayer, Regina de Vivie-Riedle, Wolfgang Zinth und Henry Dube in der Fachzeitschrift „*Chemistry. A European Journal*“ veröffentlicht [Mae14]. Die Messungen und deren Ergebnisse werden in den folgenden Kapiteln zusammengefasst. Für eine darüber hinausgehende Beschreibung der Daten sei dabei auf die Veröffentlichung sowie die entsprechende *Supporting Information* verwiesen.

4.1. Absorption und Fluoreszenz

4.1.1. Variation der Substituenten

Die Absorption und die Fluoreszenz der untersuchten HTI-Derivate im Lösungsmittel Dichlormethan (DCM) wurden in [Mae14] veröffentlicht. Die wichtigsten Ergebnisse sind in Abbildung 4.2 dargestellt.

In verschiedenen HTI-Derivaten mit schwachen Substituenten ändern sich die Absorptionseigenschaften des Z-Isomers nur marginal (Abb. 4.2a). Sowohl die Oszillatorstärke als auch die Form der S_1 -Absorptionsbande ist bei einer Variation nur leicht geändert. Das Maximum der S_1 -Absorption verschiebt sich über den gesamten Bereich nur um wenige Nanometer. Diese Verhalten ändert sich dramatisch bei Substituenten mit Werten $\sigma^+ \leq -1,3$. Die Oszillatorstärke dieser Verbindungen nimmt zu [Mae14], die Absorptionsbanden sind stark rotverschoben (Abb. 4.2a) und kleine

4. Geschwindigkeitslimit der Isomerisierung bei starker Donor-Akzeptor-Substitution

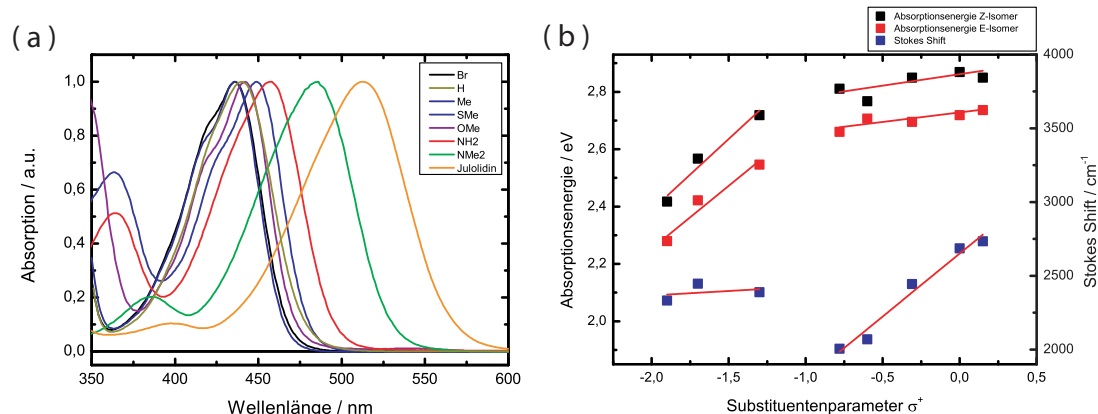


Abbildung 4.2.: a: Absorption des Z-Isomers der verschiedenen Derivate in DCM. Das Maximum des niedrigsten angeregten Zustands ist jeweils auf 1 normiert. b: Absorptionsenergie des Z- und E-Isomers und Stokes-Shift des Z-Isomers aufgetragen gegen den Hammettparameter. Die Daten wurden jeweils in den Bereichen ober und unterhalb von $\sigma^+ = -1,0$ linear angepasst.

Modulationen in der Absorption, welche bei größeren Hammettparametern unter der S_1 -Absorptionsbande versteckt lagen, werden sichtbar.

Trägt man die Absorptionsenergie (Maximum der Absorption der S_1 -Bande) der einzelnen Derivate gegen ihren Hammettparameter auf, so erkennt man zwei Bereiche mit je linearem Verhalten. Bei schwachen EDG und EWG ist die Absorptionsenergie nahezu konstant während bei starken EDG diese mit fallendem σ^+ abnimmt (Abb. 4.2b). In diesem Bereich wird durch das verstärkte donieren von Elektronen die energetische Lage des S_1 systematisch abgesenkt.

Die Fluoreszenzeigenschaften ändern sich im gesamten σ^+ -Bereich nur wenig. Die Form der Fluoreszenzspektren zeigt bei keiner Substitution eine Verbreiterung oder Modulation auf und ist im Vergleich zu den Absorptionsspektren leicht rotverschoben [Mae14]. Betrachtet man die Differenz der Absorptions- und Emissionsenergie, erkennt man im Bereich kleiner σ^+ -Werte einen geringen Abfall des Stokes-Shifts mit steigender Elektronen donierender Wirkung des Substituenten (Abb. 4.2b). Dies zeigt ein Anheben des fluoreszierenden Zustands im S_1 in Relation zum FC Punkt. Das Verhalten deckt sich mit Beobachtungen an 5-Me-HTI-Derivaten [Cor08b]. Dieses Modell (siehe Kap. 2.2.2) kann für alle schwach substituierten HTI direkt übernommen werden.

In stark substituierten HTI setzt sich dieser Trend nicht fort (Abb. 4.2b). Die energetische Absenkung des Min_{S1Z} gegenüber dem FC Punkt ist größer als in HTI-p-OMe. Der Stokes-Shift der stark substituierten HTI ist nahezu konstant. Dies deutet auf eine geänderte Potentialoberfläche des angeregten Zustands hin.

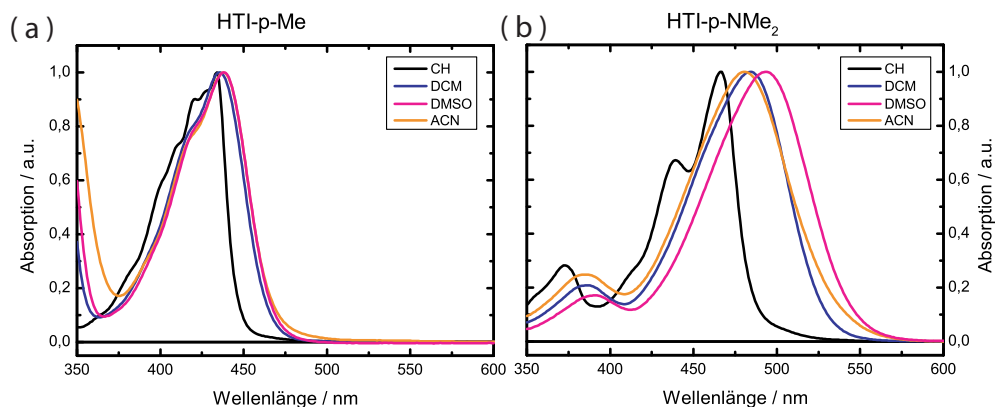


Abbildung 4.3.: Normierte Absorptionsspektren von HTI-p-Me (a) und HTI-p-NMe₂ (b) in verschiedenen Lösungsmitteln

Die Absorption der reinen E-Isomere ist für alle Substituenten im Vergleich zu ihren entsprechenden Z-Isomeren um etwa 20-30 nm rotverschoben [Mae14]. Ihr Verhalten bei der Variation der Substituenten ist identisch zu dem des Z-Isomers. Im Bereich schwacher Substituenten bleibt die Absorptionsenergie nahezu konstant. Im Bereich starker Substituenten wird die niedrigste Absorptionsbande mit steigender Elektronen donierenden Wirkung energetisch stark abgesenkt (Abb. 4.2b). Das E-Isomer ist thermisch nicht stabil. Die thermische Rückisomerisierung in das Z-Isomer findet für alle Moleküle auf Zeitskalen von Tagen bis Monaten statt. Einzig das E-Isomer von HTI-Julolidin hat lediglich eine Lebensdauer im Bereich von Minuten [Mae14].

4.1.2. Variation der Polarität des Lösungsmittels

Eine genauere Analyse der elektronischen Konfiguration des FC Zustands erlaubt die Variation der Polarität des Lösungsmittels. Zu diesem Zweck wurden die Absorptionseigenschaften der Z-Isomere ausgewählter Derivate zusätzlich zu DCM in einem unpolaren (Cyclohexan (CH)) und zwei polaren Lösungsmitteln (Acetonitril (ACN) und Dimethylsulfoxid (DMSO)) untersucht. Die Polarität des Lösungsmittels wird dabei anhand seines $E_T(30)$ -Wertes beschrieben.

Die Absorption der untersuchten Derivate sind stellvertretend durch die Substitutionen HTI-p-Me und HTI-p-NMe₂ in Abbildung 4.3 dargestellt (Die Daten für die weiteren Substitutionen sind in Anhang A zu finden). Sie weisen in CH schmale Modulationen auf den breiten Absorptionsbanden auf, welche Folge der Schwingungsprogression sind und typischerweise in unpolaren Lösungsmitteln sichtbar werden. In den polaren Lösungsmitteln ist diese Modulation nicht zu erkennen. Die Form der S_1 -Absorptionsbanden sind hier, bis auf eine lösungsmittelabhängige Verschiebung auf

4. Geschwindigkeitslimit der Isomerisierung bei starker Donor-Akzeptor-Substitution

Substituent	CH	ACN	DMSO
p-Br	436	432	-
p-Me	434	438	438
p-OMe	348	438	-
p-NH ₂	448	460	482
p-NMe ₂	466	481	493
Julo.	486	509	522

Tabelle 4.2.: Absorptionsmaxima, angegeben in nm, verschiedener HTI-Substitutionen in verschiedenen Lösungsmitteln. Mit „-“ gekennzeichnete Werte wurden nicht erhoben.

der Wellenlängenskala, sehr ähnlich. Einzig in ACN ist die Bande etwas verbreitert. Ein Vergleich der Lage der Absorptionsbanden in den verschiedenen Lösungsmitteln zeigt nur eine geringe Verschiebung für HTI-p-Me, während es für HTI-p-NMe₂ zu einer Rotverschiebung von bis zu 27 nm in polarem DMSO kommt. Die Lage der Absorptionsmaxima für die verschiedenen Lösungsmittel ist in Tabelle 4.2 angegeben.

Eine quantitative Auswertung der Absorptionsmaxima zeigt, dass es auch in den Lösungsmitteln CH, ACN und DMSO zu einer energetischen Absenkung der Absorptionsbanden bei starker Substitution kommt. Trägt man die Energie der Absorptionsmaxima gegen den σ^+ -Wert der Substituenten auf, erkennt man in allen Lösungsmitteln eine systematische Absenkung der Absorptionsenergien bei Werten von $\sigma^+ < -1$ (siehe Abb. 4.4a). Die Änderung der elektronischen Konfiguration im FC des S_1 , welche zu der geänderten Bandenlage führt, wird also nicht durch die Polarität des Lösungsmittels induziert, sondern ist durch die Substitution des HTI vorgegeben. Sie wird durch das Lösungsmittel lediglich moduliert.

Betrachtet man die bathochrome Verschiebung der Absorptionsbanden der einzelnen Substitutionen bei zunehmender Lösungsmittelpolarität, fällt diese bei starken Substituenten deutlich höher aus. In Abbildung 4.4b sind stellvertretend die Absorptionsmaxima für die Substituenten p-Me und p-NMe₂ gegen den Poläritätsparameter des Lösungsmittels aufgetragen. Die starke Absenkung der Absorptionsenergie mit steigender Polarität des Lösungsmittels in stark substituierten HTI deutet auf einen FC Zustand im S_1 hin, der deutlich polarer ist als der Grundzustand. In schwach substituierten HTI geht nur eine relativ geringe Änderung des Dipolmoments beim Übergang vom S_0 in den S_1 einher. Die Änderung der elektronischen Struktur des angeregten Zustands bei stark donierender Substitution bedingt demnach eine starke Änderung der elektronischen Konfiguration bei der Photoanregung.

4.2. Simulationen

Einen detaillierten Einblick der geänderten elektronischen Konfiguration in den stark substituierten HTI können quantenchemische Simulationen gewähren. Dazu wurden

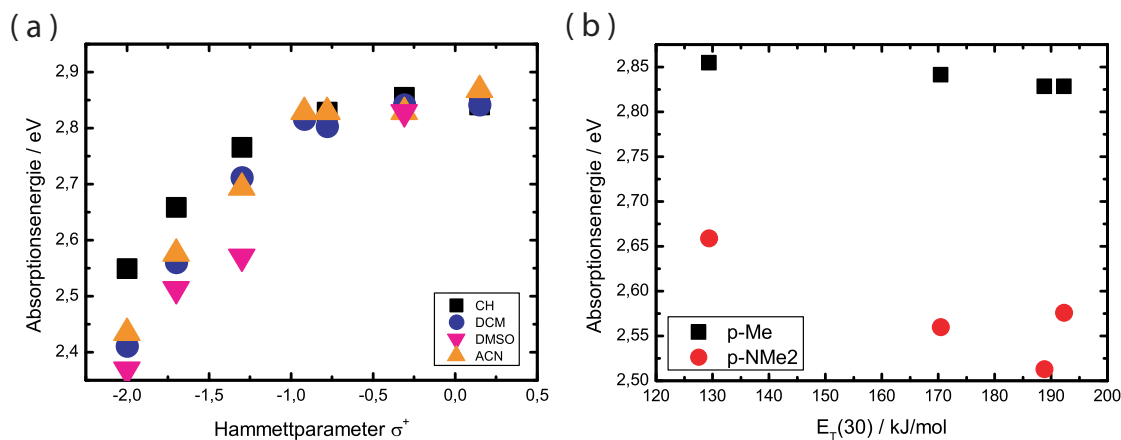


Abbildung 4.4.: (a) Absorptionsmaxima der verschiedenen Substitutionen aufgetragen gegen deren Hammettparameter. (b) Absorptionsmaxima von HTI-p-Me und HTI-p-NMe2 aufgetragen gegen den $E_7(30)$ -Parameter des Lösungsmittels.

in [Mae14] sowohl die Absorptionsenergie, als auch die Besetzung der beteiligten Atomorbitale von ausgewählten Substitutionen berechnet.

Simulationen der elektronischen Eigenschaften im Grundzustand und im FC Punkt des S_1 zeigen gute Übereinstimmungen des Verhaltens der Absorptionsenergien und der Oszillatorstärken mit den experimentellen Daten. Das geänderte Verhalten stark substituierter Systeme kann durch die Simulation der an der Anregung beteiligten Elektronenorbitale erklärt werden. Während in schwach substituierten Systemen die höchst besetzten Molekülorbitale HOMO und HOMO-1 ebenso wie das niedrigste unbesetzte Orbital LUMO über das ganze Molekül delokalisiert sind, geschieht die Anregung in stark substituierten Molekülen von lokalisierten Orbitalen HOMO bzw. HOMO-1 aus in ein delokalisiertes LUMO. Dies hat zur Folge, dass es im angeregten Zustand zu einer Trennung der Ladungen kommt und ein Zustand mit hohem Dipolmoment besetzt wird. Die Ladungstrennung ist ebenso in den elektrostatischen Potentialen zu erkennen. In diesen kann ein weiterer Unterschied zwischen stark und schwach substituierten HTI gezeigt werden. Während bei schwacher Substitution (ähnlich wie in [Nen10]) die HTI in S_1 eine negative Teilladung am Stilbenteil aufweisen, zeigen die Simulationen bei starker Substitution ein entgegengesetzt polarisiertes Molekül mit negativer Teilladung am Thioindigoteil und positiver Teilladung am Stilbenteil.

Es wurden ebenfalls die elektrostatischen Potentiale in der Nähe des Saums an konischen Durchschneidungen berechnet. In allen simulierten Systemen unterscheiden sich diese nur gering, und wie in [Nen10] findet sich hier eine negative Teilladung auf der Thioindigohälfte und eine positive auf der Stilbenhälfte. Eine Erhöhung der

4. Geschwindigkeitslimit der Isomerisierung bei starker Donor-Akzeptor-Substitution

Substituent	σ^+	$\phi_{Z \rightarrow E}$	$\phi_{E \rightarrow Z}$
p-Br	+0,15	18	5
p-Me	-0,31	14	8
p-SMe	-0,60	23	9
p-OMe	-0,78	17	10
p-NH ₂	-1,4	21	17
p-NMe ₂	-1,7	16	22
Julo.	-2,0	20*	33*

Tabelle 4.3.: Isomerisierungsquantenausbeuten in DCM für die Reaktionen Z->E und E->Z in Prozent. Der relative Fehler der Messwerte liegt bei 20%. (*): Für die Substitution HTI-Julo. kann aufgrund der schnellen thermischen Rückreaktion der Absorptionskoeffizient wie auch die Steigung der Messung nicht exakt bestimmt werden. Der relative Fehler der Quantenausbeutemessung kann daher nur abgeschätzt werden und liegt bei über 30%.

Elektronen donierenden Wirkung scheint großen Einfluss auf den S_1 zu nehmen, während der Effekt auf den S_2 eher gering ist.

4.3. Quantenausbeuten

Die Quantenausbeute für die Isomerisierung nach der Absorption eines Photons wurde für die Reaktion Z->E und E->Z im Lösungsmittel DCM bestimmt. Die ermittelten Werte sind in Tabelle 4.3 angegeben.

Z→E Isomerisierung Die Quantenausbeuten für die Photoisomerisierung des Z-Isomers zeigen keine systematische Abhängigkeit von den elektronischen Eigenschaften der Substituenten. Auch in früheren Messungen [Cor08a] zeigte sich kein systematisches Verhalten was darauf zurückgeführt wird, dass die Verzweigung zwischen Z- und E-Isomer erst nach dem Übergang in den S_2 erfolgt.

E→Z Isomerisierung Im Gegensatz zum Z-Isomers zeigen die Quantenausbeuten für die Photoisomerisierung des E-Isomers eine systematische Abhängigkeit von der Elektronen donierenden Wirkung der Substituenten. Bei fallendem σ^+ -Wert nimmt die Quantenausbeute für die Isomerisierung stetig zu. Während in HTI-p-Br nur 5% der angeregten Moleküle isomerisieren, kann in stark substituierten HTI eine Quantenausbeute von über 20% erreicht werden welches ein Vielfaches der bis dahin untersuchten verwandten HTI-Derivate ist.

4.4. Transiente Absorption

Das Schaltverhalten der substituierten Moleküle im angeregten Zustand wurde mittels zeitaufgelöster Pump-Probe-Absorptionsspektroskopie im ultravioletten und sichtbaren Spektralbereich untersucht. Aus den Messdaten wurden der Zerfall des angeregten Zustands und die spektrale Signatur der Produktbildung identifiziert. Mittels einer globalen Anpassung wurden die Zerfallszeiten des angeregten Zustands bestimmt und diese mit Hilfe der Hammett-Gleichung analysiert. Im Lösungsmittel DCM wurde das Schaltverhalten sowohl des Z- als auch des E-Isomers untersucht. Diese wurden durch Messungen ausgewählter Substitutionen am Z-Isomer in den Lösungsmitteln CH, ACN sowie DMSO ergänzt.

4.4.1. Geschwindigkeitslimit in DCM

Im Folgenden wird die Reaktion in DCM sowohl in Z→E- als auch in E→Z-Richtung analysiert. Dazu werden stellvertretend die Daten von HTI-p-OMe und HTI-Julo. beschrieben. Die Daten der weiteren Substitutionen können dem Anhang A entnommen werden.

Die Reaktion Z→E Die Z→E-Isomerisierung zeigt für alle schwach substituierten HTI ein ähnliches Verhalten (Abb. 4.5a, HTI-p-OMe). Auf einer Zeitskala von 60 ps (HTI-p-Br) bis 3,6 ps (HTI-p-OMe) zerfällt bei steigender Elektronen donierender Wirkung der angeregte Zustand mit zunehmender Geschwindigkeit. Der angeregte Zustand ist gekennzeichnet durch eine starke und breite Absorption (ESA), welche Modulationen im Bereich der Grundzustandsabsorption (GSB) und der stimulierten Emission (SE) aufweist. In den ersten Pikosekunden nach der Anregung erkennt man kleine Verschiebungen in den Spektren der ESA, welche der Relaxation vom FC-Zustand in das Minimum des angeregten Zustands zugeordnet werden können. Aus diesem Minimum zerfällt der angeregte Zustand. Nach der Rückkehr in den Grundzustand ist deutlich die Signatur einer Isomerisierung in das E-Isomer zu erkennen. Bei Zerfallszeiten des angeregten Zustands von unter 10 ps ist zusätzlich das vibronische Kühlen des Grundzustands sichtbar.

In den transienten Spektren der stark substituierten HTI (Abb. 4.5b, HTI-p-Julo.) zeigt sich ebenfalls eine schnelle Relaxation des S_1 in dessen Minimum. Die Modulation durch den GSB und die SE ist jedoch aufgrund der verschobenen Grundzustandsabsorption dieser Substitutionen im Vergleich mit den schwach substituierten HTI zu höheren Wellenlängen verschoben. Mit dem Zerfall des angeregten Zustands bildet sich die spektrale Signatur des Produkts aus. Die Zerfallszeit des angeregten Zustands wird mit steigender Elektronen donierender Wirkung jedoch nicht weiter beschleunigt. Die Lebensdauer des angeregten Zustands nimmt im Bereich von $\sigma^+ = -1,3$ bis $\sigma^+ = -2,0$ stetig von 2,4 ps (HTI-p-NH₂) auf 29 ps (HTI-Julo.) zu. Alle Zeiten für die Isomerisierung wurden durch eine globale exponentielle Anpassung

4. Geschwindigkeitslimit der Isomerisierung bei starker Donor-Akzeptor-Substitution

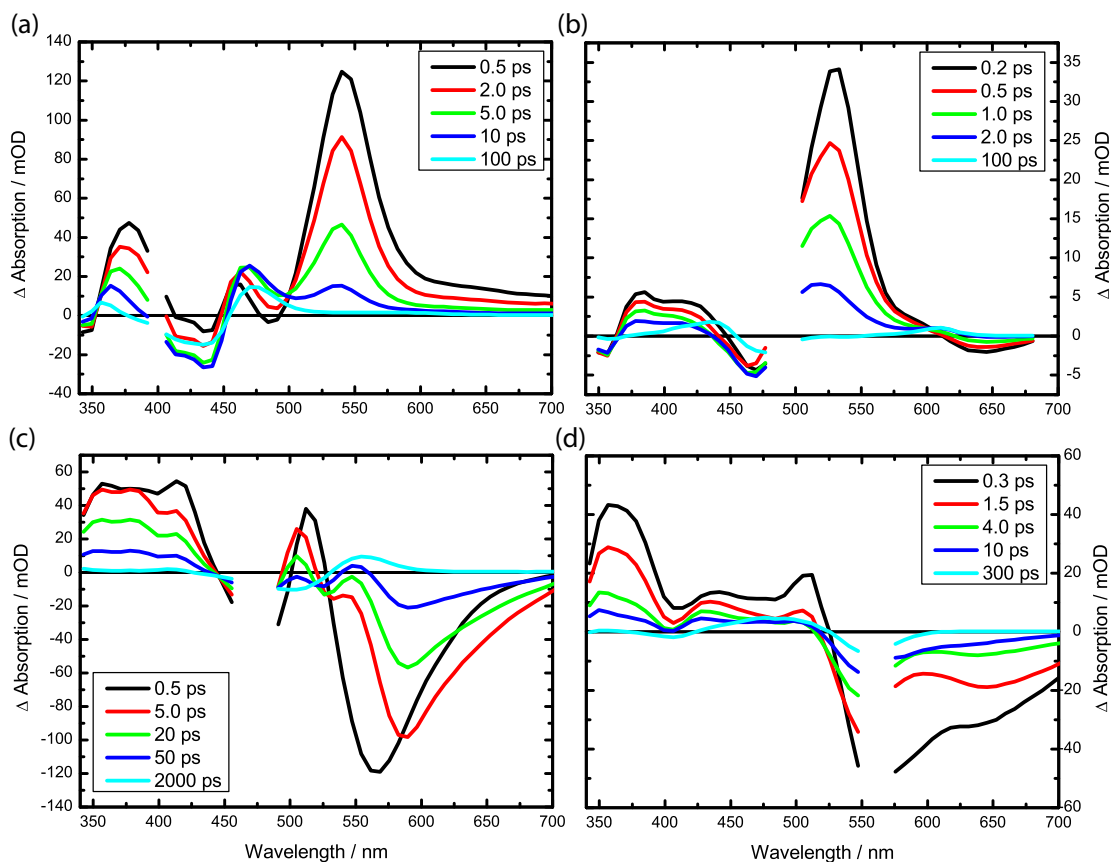


Abbildung 4.5.: Transiente Spektren der Differenzabsorption zu verschiedenen Verzögerungszeiten (siehe Legende) in DCM. (a) Z→E-Isomerisierung von HTI-p-OMe, (b) Z→E-Isomerisierung von HTI-Julo, (c) E→Z-Isomerisierung von HTI-p-OMe und (d) E→Z-Isomerisierung von HTI-Julo. Die Abbildungen sind der *Supporting Information* von [Mae14] entnommen.

bestimmt und sind in Tabelle 4.4 zusammengefasst.

Eine Analyse anhand der Hammett-Gleichung lässt eine quantitative Beschreibung der Abhängigkeit der Isomerisierungszeiten von der Elektronen donierenden Wirkung der Substituenten zu. Trägt man nach Gleichung 2.8 die Isomerisierungsraten gegen den jeweiligen Hammettparameter σ^+ auf (siehe Abb. 4.6), zeigt sich im Bereich $-0,78 \leq \sigma^+ \leq +0,15$ ein lineares Verhalten mit einer negativen Steigung. In diesem Bereich wirkt sich die Elektronen donierende Wirkung der Substituenten nur geringfügig auf die Lage und Form des S_1 aus (Kap. 4.1). Wie in [Cor08b, Cor08c, Nen10] bereits beschrieben, besitzt der Zustand S_2 , welcher über eine Barriere vom S_1 aus thermisch besetzt wird, einen ladungstrennten Charakter mit dem positiven Teilladung am Stilbenteil. Das zusätzliche Einbringen negativer Teilladungen durch Elektronen donierende Substituenten wirkt somit stabilisierend auf die elektronische

Substituent	σ^+	$\tau_{Z \rightarrow E}$ / ps	$\tau_{E \rightarrow Z}$ / ps
p-Br	+0,15	60	3,3
p-Me	-0,15	13	1,6
p-SMe	-0,60	4,8	1,2
p-OMe	-0,78	3,6	0,9
p-NH ₂	-1,3	2,4	0,8
p-NMe ₂	-1,7	10	1,0
Julo.	-2,0	29	2,0

Tabelle 4.4.: Zeitkonstanten für die Isomerisierung von Z nach E und von E nach Z für die einzelnen Substituenten in DCM. Alle Zeiten sind in ps angegeben.

Verteilung des S_2 . Dieser wird energetisch abgesenkt und reduziert die Barriere zwischen den beiden Zuständen. Mit fallendem σ^+ wird der Übergang beschleunigt und damit die Lebensdauer des angeregten Zustands verkürzt.

Im Bereich der stark Elektronen donierenden Substituenten kann der oben beschriebene Einfluss der Substituenten die Veränderungen der Isomerisierungszeiten nicht erklären. Bei fallendem σ^+ -Wert nimmt die Lebensdauer des angeregten Zustands wieder zu. Eine Analyse nach der Hammett-Gleichung zeigt auch in diesem Bereich ein lineares Verhalten. Die Steigung im Bereich der Hammettparameter $-1,3 \leq \sigma^+ \leq -2,0$ ist positiv. Dies zeigt, dass es sich wie in schwach substituierten HTI um eine systematische Veränderung im angeregten elektronischen Zustand handelt. Die Verringerung des Hammettparameters muss dabei zu einer Erhöhung der Barriere des Übergangs vom S_1 in den S_2 führen. Diese wäre mit einer Stabilisierung des S_1 oder einer Destabilisierung des S_2 durch die elektronische Konfiguration des jeweiligen Zustände erklärbar. Ebenfalls denkbar wäre eine Erhöhung der Polarität des S_1 . Dies könnte durch die Wechselwirkung mit dem polaren Lösungsmittel DCM zu einer Stabilisierung des Zustands führen.

E- \rightarrow Z Isomerisierung Der Zerfall des angeregten Zustands des E-Isomers im Vergleich zum Z-Isomer der jeweiligen Substitutionen weist leicht geänderte Charakteristiken auf (Abb. 4.5c&d, HTI-p-OMe & HTI-Julo.). Durch die rotverschobene Grundzustandsabsorption sind die Modulationen der GSA und der SE ebenfalls rotverschoben. Aufgrund der extrem kurzen Zerfallszeiten sind spektrale Verschiebungen beim Verlassen des FC nicht mehr sichtbar. Nach Verlassen des angeregten Zustands wird die Signatur der Isomerisierung in das Z-Isomer sichtbar. Die Zeiten für die Isomerisierung $\tau_{E \rightarrow Z}$ wurden durch eine globale exponentielle Anpassung bestimmt und sind in der Tabelle 4.4 angegeben. Für alle Substituenten sind diese erheblich kleiner als in der dazugehörigen Reaktion des Z Isomers. Für 5-Me-HTI-Derivate ist bekannt, dass parallel zum Zerfall vom S_{1E} durch die konische Durchschneidung und der damit verbundenen E \rightarrow Z-Isomerisierung, ein konkurrierender zweiter

4. Geschwindigkeitslimit der Isomerisierung bei starker Donor-Akzeptor-Substitution

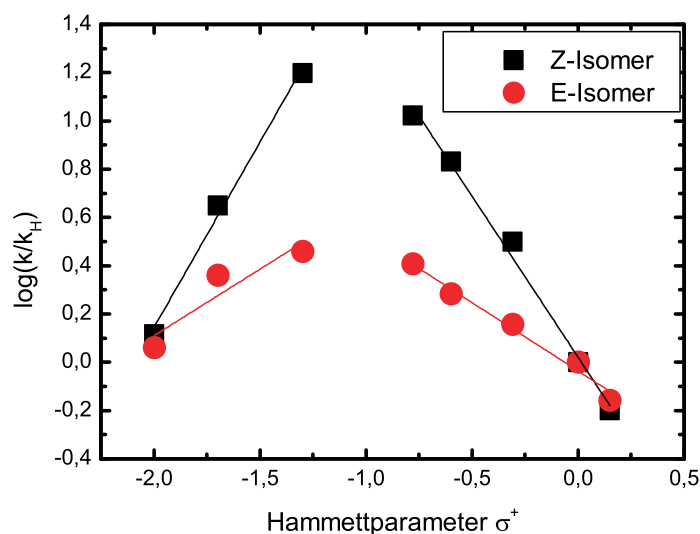


Abbildung 4.6.: Hammett-Analyse für das Z-Isomer (schwarze Punkte) und das E-Isomer (rote Punkte). Alle Daten beziehen sich auf das Lösungsmittel DCM. Es wurde für jedes Isomer je eine lineare Anpassung für die Hammettparameter größer und kleiner $\sigma^+ = 1,0$ vorgenommen (schwarze Linien für das Z-Isomer und rote Linien für das E-Isomer).

Zerfallskanal existiert welcher ausschließlich in den Grundzustand des E-Isomers zurück geht [Nen10, Cor08b]. Obige Messungen zeigen, dass ein solcher paralleler Zerfallskanal nicht nur in schwach substituierten, sondern auch in stark substituierten HTI zugänglich ist.

Dieser isomerspezifische Kanal, der bei der Anregung des Z-Isomers nicht zugänglich ist, ändert jedoch das Zerfallsverhalten der HTI mit unterschiedlich starken Substituenten nicht maßgeblich. In der Hammettanalyse (Abb. 4.6) der Isomerisierungsraten zeigt sich wie im Z-Isomer im Bereich starker und schwacher Substituenten ein gegenläufiges Verhalten. Während der Hammettwert $\log(k/k_H)$ bei schwach substituierten HTI mit abnehmendem σ^+ linear ansteigt, fällt er im Bereich stark substituierten HTI wieder ab. Die Anwesenheit des zusätzlichen Zerfallskanals führt dazu, dass die relativen Änderungen der E \rightarrow Z-Isomerisierung schwächer ausfallen als bei der Z \rightarrow E-Isomerisierung, welches zu einer geringeren Steigung ρ der Hammett-Geraden führt. Die elektronischen Eigenschaften der Substituenten müssen bei Anregung des E-Isomers zu den selben systematischen Änderungen im Reaktionsmechanismus wie bei Anregung des Z-Isomers führen.

4.4.2. Variation der Polarität des Lösungsmittels

Ergänzende Aussagen zu den Eigenschaften des angeregten Zustands lassen sich sehr gut durch lösungsmittelabhängige Studien treffen. Da es sich sowohl bei der Potentialoberfläche des S_1 als auch des S_2 um polare bzw. stark polare Zustände handelt (Kap. 4.1.2, [Nen10]), hat eine Änderung der Polarität des Lösungsmittels auf die Dynamik im angeregten Zustand einen großen Einfluss.

Für diese Studie wurden verschiedene Derivate schwach und stark substituierter HTI für die Reaktion $Z \rightarrow E$ in unterschiedlichen Lösungsmitteln mittels zeitaufgelöster Absorptionsspektroskopie untersucht. Die Substitutionen p-Br, p-Me, p-OMe, p-NH₂, p-NMe₂ und Julolidin wurden in CH sowie ACN vermessen. Ergänzend wurden HTI-p-NMe₂ und HTI-Julo. in DMSO untersucht. Die Auswertung der Daten konzentriert sich vornehmlich auf die Polarität des Lösungsmittels. Die Viskosität des Lösungsmittels hat bei Zerfällen mit extrem schnellen und großen Bewegungen ausgedehnter Molekülteile normalerweise einen nicht zu vernachlässigenden Einfluss. Eine hohe Viskosität hindert diese Bewegungen und die Verweildauer in den Ausgangszuständen erhöht sich. Da bei Zerfall des angeregten Z-Isomers nur eine einzige Reaktionskoordinate beteiligt ist wird bei einer Erhöhung der Viskosität des Lösungsmittels einzig eine Verlangsamung der Isomerisierung erwartet. Des weiteren ist im Vergleich zur extremen Variation der Polarität der Unterschied der Lösungsmittelviskosität in den Lösungsmitteln CH, DCM und ACN von sehr geringem Ausmaß ($0,3 \text{ cP} \leq \eta \leq 1,0 \text{ cP}$). Einzig im polaren DMSO ist die Viskosität im Vergleich zu den anderen deutlich erhöht ($\eta = 2,0 \text{ cP}$).

Die spektralen Absorptionsänderungen zu ausgewählten Verzögerungszeiten sind stellvertretend anhand der Substitutionen p-Me und p-NMe₂ in Abbildung 4.7 gezeigt (Die Daten der weiteren Substitutionen können dem Anhang A entnommen werden). Die weiteren Substitutionen zeigen jeweils im stark bzw. schwach substituierten Bereich ein sehr ähnliches Verhalten, weshalb hier auf ihre Darstellung verzichtet wird.

Die transiente Absorption unmittelbar nach der Anregung zeigt für p-Me in CH (Abb. 4.7a) eine ESA im gesamten Abtastbereich von 340 - 720 nm. Diese wird vom Ausbleichen der Grundzustandsabsorption bei 425 nm und der stimulierten Emission bei 490 nm überlagert. In einem ca. 20 nm schmalen Bereich bei 425 nm führt die Abnahme des Signals durch den GSB zu negativen Werten, während die stimulierte Emission durch eine Senke in der ESA erkannt werden kann. Auf der Zeitskala von einer Pikosekunde ändert sich die Charakteristik der induzierten Absorption nicht, es kommt jedoch zu kleinen spektralen Verschiebungen, die einer Bewegung des Moleküls auf der Potentialoberfläche des angeregten Zustands zugeordnet werden können. Auf einer Zeitskala von 10 ps zerfällt nahezu das gesamte Signal der ESA. Lediglich im Wellenlängenbereich unter 575 nm bleibt eine flach ansteigende Absorptionsänderung stehen, welche nur von der Modulation des GSB überlagert ist. Auf einer Zeitskala

4. Geschwindigkeitslimit der Isomerisierung bei starker Donor-Akzeptor-Substitution

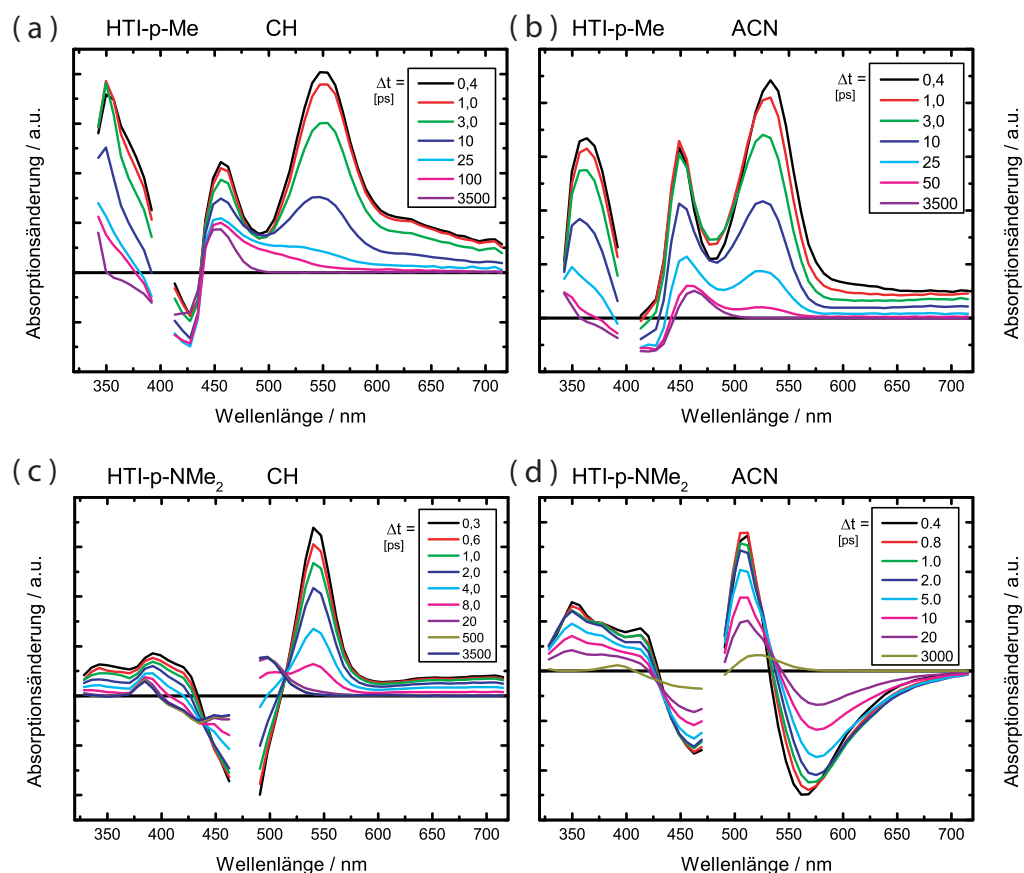


Abbildung 4.7.: Gezeigt sind die spektrale Absorptionsänderung zu bestimmten Verzögerungszeiten Δt nach dem Anregungsimpuls für (a) HTI-p-Me in CH; (b) HTI-p-Me in ACN; (c) HTI-p-NMe₂ in CH; (d) HTI-p-NMe₂ in ACN. Die Verzögerungszeiten sind in Pikosekunden angegeben. Die Datenpunkte bei 400 bzw. 480 nm sind durch Streulicht der jeweiligen Anregungswellenlänge verfälscht und wurden aus diesem Grund nicht dargestellt.

von über 100 ps zerfällt dieser Zustand wieder und ein sinusoidales Signal, welches die Charakteristik der Z→E-Isomerisierung aufweist, bildet einen konstanten Offset.

Im polaren Lösungsmittel ACN ändert sich das Verhalten des HTI-p-Br zunächst wenig (Abb. 4.7b). Erneut ist eine ESA über den gesamten spektralen Bereich sichtbar, welche Senken im Bereich 420 nm (GSB) und 480 nm (SE) aufweist. In den ersten Pikosekunden kommt es in ACN zu deutlichen spektralen Verschiebungen. Eine Zunahme der ESA im Bereich um 480 nm bei einer gleichzeitigen Abnahme des Signals bei 520 nm deutet auf eine Rotverschiebung der SE hin. Auf einer Zeitskala von 50 ps zerfällt der angeregte Zustand komplett und es bleibt zu großen Verzögerungszeiten ein konstanter sinusoidaler Offset stehen, welcher die Charakteristik der Z→E-Isomerisierung aufweist.

In CH scheint sich im stark substituierten Derivat HTI-p-NMe₂ auf den ersten Blick das Verhalten des angeregten Zustands deutlich zu ändern (Abb. 4.7c). Das starke ESA-Signal im UV fällt deutlich geringer aus und die doppelte Modulation durch GSB und SE fehlt. Durch einen Vergleich mit der Grundzustandsabsorption in Abb. 4.3 zeigt sich, dass sich das negative Signal von 440 nm bis 520 nm direkt nach Photoanregung aus einer Überlagerung des GSB und der SE zusammensetzt. Das Fehlen der ESA im UV ist durch die Überlagerung mit dem GSB und eine, durch die Absenkung des S_1 , veränderte energetische Lage der höheren Zustände in stark donierten HTI bedingt. Der weitere zeitliche Verlauf nach Photoanregung unterscheidet sich qualitativ kaum vom HTI-p-Br in CH. Nach sehr kleinen spektralen Verschiebungen zerfällt der angeregte Zustand auf einer Zeitskala von 10 ps nahezu komplett und die typische spektrale Verteilung der Z→E-Isomerisierung bleibt stehen. Auf einer Zeitskala von ca. 500 ps zerfällt ein sehr schwach absorbierender Zustand mit einer flach abfallenden ESA zwischen 320 nm und 500 nm.

In ACN findet man für HTI-p-NMe₂ die gleichen Zerfallscharakteristika wie sie schon für HTI-p-Me beschrieben wurden. Die Senken in der ESA für den GSB und die SE sind deutlich getrennt und entsprechend der geänderten Grundzustandsabsorption deutlich zu höheren Wellenlängen verschoben. Nach spektralen Verschiebungen der ESA und einer deutlichen Rotverschiebung der SE zerfällt der angeregte Zustand und ein konstanter Offset aus der Absorptionsdifferenz zwischen Z- und E-Isomer bleibt stehen.

Mit Hilfe eines multiexponentiellen Fits können aus den Daten der transienten Messungen sowohl die Zerfallszeiten der einzelnen Zwischenzustände als auch deren spektrale Charakteristika (DAS) exakt bestimmt werden. Anhand der spektralen Verläufe der Zwischenzustände lassen sich die dazugehörigen molekularen Prozesse leicht identifizieren. Die DAS für die oben vorgestellten Substitutionen HTI-p-Me und HTI-p-NMe₂ in CH und ACN sind in Abbildung 4.8 dargestellt. Dabei sind für die untersuchten Moleküle folgende Prozesse besonders wichtig: In allen Messungen ist direkt nach der Anregung eine schnelle Relaxation des FC_{S_1Z} feststellbar (schwarze Linien). Im polaren ACN sind die Amplituden dieser spektralen Änderungen größer als im unpolaren CH, was eine Folge der starken Stabilisierung des angeregten Zustands durch das Lösungsmittel ist. Des Weiteren findet sich hier eine zusätzliche Zerfallskomponente, welche auf eine Modulation des Reaktionsweges durch das polare Lösungsmittel hinweist. Der schließlich besetzte Zustand bildet ein lokales Minimum auf der Oberfläche der S_1 -Potentiallandschaft und wird mit Min_{S_1Z} bezeichnet. Mit dem Zerfall des lokalen Minimums wird über den Zustand S_2 durch eine konische Durchschneidung der Grundzustand besetzt. Der S_2 ist aufgrund seiner kurzen Lebensdauer experimentell nicht auflösbar. Die Zerfallszeit des Min_{S_1Z} wird als Isomerisierungszeit $\tau_{Z \rightarrow E}$ angegeben (CH: dicke rote Linien; ACN: dicke grüne Linien). Das gebildete E-Isomer geht im Allgemeinen innerhalb von Stunden oder Tagen thermisch zurück ins Z-Isomer. Dieser Prozess wird aufgrund der endlichen

4. Geschwindigkeitslimit der Isomerisierung bei starker Donor-Akzeptor-Substitution

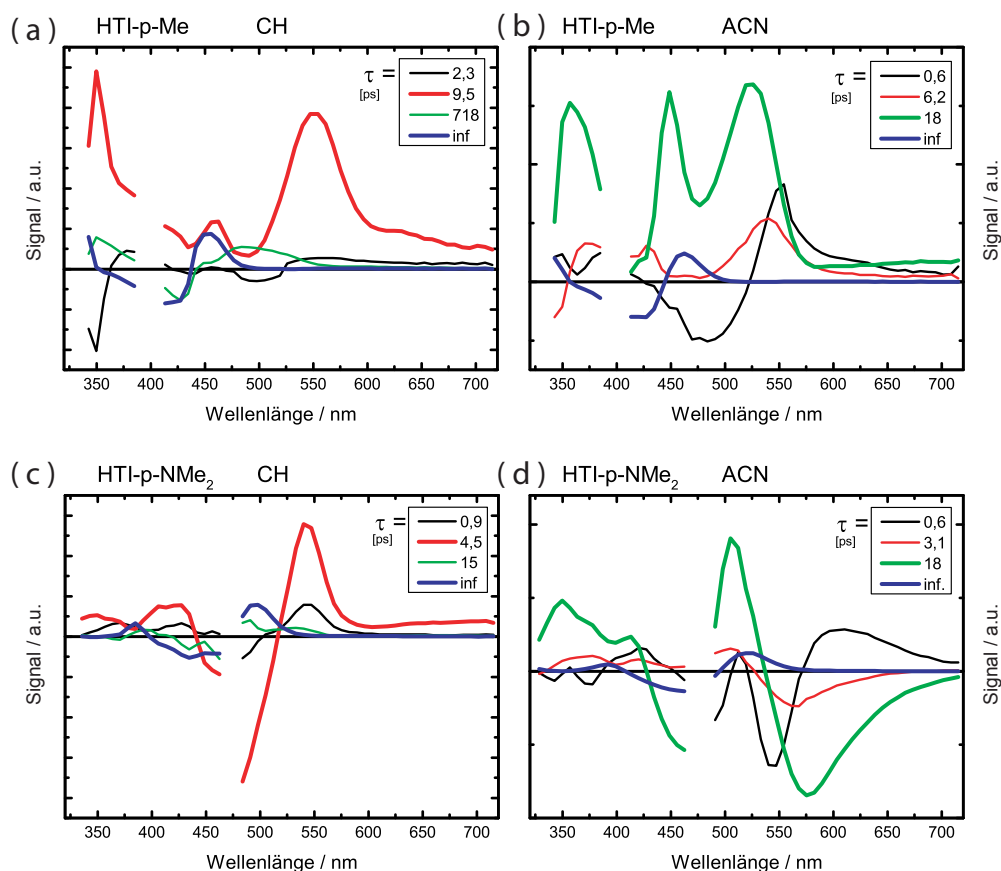


Abbildung 4.8.: Die spektralen Zerfallscharakteristika sind für (a) HTI-p-Me in CH; (b) HTI-p-Me in ACN; (c) HTI-p-NMe₂ in CH; (d) HTI-p-NMe₂ in ACN gezeigt. Die Zerfallszeiten τ der einzelnen Zwischenzustände sind in den jeweiligen Graphen angegeben. Der Übersichtlichkeit halber sind die wichtigsten Zerfallsprozesse, der Zerfall des Min_{S1Z} und der Offset der Messung, in dickerer Strichstärke aufgetragen. Die Datenpunkte bei 400 bzw. 480 nm sind durch Streulicht der jeweiligen Anregungswellenlänge verfälscht und werden aus diesem Grund nicht abgebildet.

Verzögerungsstrecke im Experiment mit einer quasi-unendlichen Zerfallszeit angepasst (dicke blaue Linien).

Weitere Prozesse, welche nicht direkt mit der Z→E-Isomerisierung in Verbindung stehen, können selektiv bei bestimmten Lösungsmitteln oder Molekülen detektiert werden. In unpolaren Lösungsmitteln findet sich ein $n\pi^*$ -Zustand nahe des $\pi\pi^*$ -Übergangs [Nen10]. Über diesen Zustand kann durch den Anregungspuls ebenfalls ein Triplet-Zustand besetzt werden, welcher auf einer Zeitskala von mehreren hundert Pikosekunden in den S_1 und von dort aus in den Grundzustand zurückkehrt. In Molekülen mit Zeiten $\tau_{Z \rightarrow E} < 10$ ps ist zusätzlich das vibronische Kühlen des heißen Grundzustands sichtbar.

Substituent	σ^+	$\tau_{Z \rightarrow E}$	$\tau_{Z \rightarrow E}$	$\tau_{Z \rightarrow E}$	$\tau_{Z \rightarrow E}$
		CH	DCM	ACN	DMSO
p-Br	+0,15	12	60	106	-
p-Me	-0,15	9,5	13	19	-
p-OMe	-0,78	4,9	3,6	3,6	-
p-NH ₂	-1,4	2,4	2,4	4,2	-
p-NMe ₂	-1,7	4,6	10	17	41
Julo.	-2,0	12	29	16	63

Tabelle 4.5.: Isomerisierungszeiten der einzelnen Substitutionen in den verschiedenen Lösungsmitteln. Alle Zeiten sind in ps angegeben. Mit „-“ markierte Werte sind nicht erhoben worden. Die Zeiten für DCM aus dem vorangegangenen Kapitel werden der Vollständigkeit halber wiederholt.

Die aus der globalen Analyse extrahierten Isomerisierungszeiten sind in Tabelle 4.5 für die Lösungsmittel CH, ACN und DMSO angegeben.

Lösungsmittelabhängige Hammettanalyse Sowohl in nicht polarem CH als auch in stark polarem ACN sieht man ein zu DCM äquivalentes Verhalten der Zerfallszeiten. In schwach substituierten HTI beschleunigt sich die Isomerisierung mit sinkendem σ^+ . Ab einem gewissen Schwellwert steigen die Zerfallszeiten wieder an. In der Analyse nach der Hammettgleichung (siehe Abb. 4.9) zeigt sich für beide Lösungsmittel, dass sowohl in schwach, als auch in stark substituierten HTI ein linearer Zusammenhang zwischen Hammettparameter σ^+ und dem Logarithmus der Isomerisierungsgeschwindigkeit ($k_{Z \rightarrow E}$) besteht.

Für das stark polare Lösungsmittel DMSO sind Daten nur für die Substitutionen mit den höchsten Elektronen donierenden Eigenschaften erhoben worden. Für diese steigt die Zerfallszeit des angeregten Zustands mit sinkendem σ^+ -Wert an. Da im Bereich schwach substituierter HTI keine Änderungen zu erwarten sind, wird angenommen, dass hier ein identisches Verhalten wie in allen anderen Lösungsmitteln vorliegt.

Die beschriebenen Änderungen in der systematischen Abhängigkeit der Isomerisierungsgeschwindigkeit von der Elektronen donierenden Wirkung der Substituenten sind in Lösungsmitteln jeder Polarität vorhanden. Das Verhalten der stark substituierten HTI rührt demnach nicht vom äußeren Einfluss des Lösungsmittels her. Die Änderungen müssen alleine eine Folge der Elektronen donierenden Wirkung der Substituenten sein und damit von der elektronische Struktur der stark substituierten HTI-Derivate herrühren.

Lösungsmittelabhängige Isomerisierungsgeschwindigkeit In der Arbeit von Graupner [Gra15] konnte in lösungsmittelabhängigen Studien von verschiedenen 5-Me-HTI Substitutionen beobachtet werden, dass sich bei steigender Polarität des Lösungsmittels die Zerfallszeit des angeregten Zustands erhöht. Dies wurde darauf

4. Geschwindigkeitslimit der Isomerisierung bei starker Donor-Akzeptor-Substitution

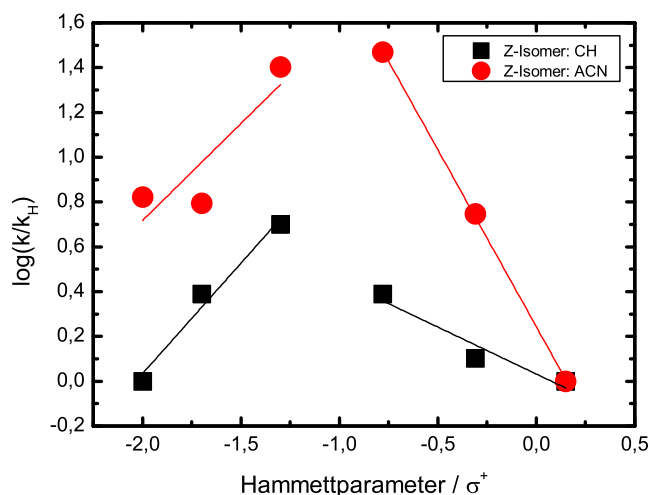


Abbildung 4.9.: Hammettanalyse für CH und ACN. Der Logarithmus der Raten ist gegen den Hammettparameter geplottet und die linearen Anpassungen für die schwachen und starken Substituenten dargestellt. Da in den Daten der Wert für das unsubstituierte HTI-Molekül fehlt, sind die Werte auf die Substitution p-Br normiert. Diese Anpassung ändert jedoch nur den Betrag der Steigung der linearen Anpassungen und damit den Reaktionsparameter ρ in der Hammettanalyse. Der Vorzeichenwechsel der Steigung im Falle einer Änderung des Reaktionsmechanismus bleibt davon unberührt.

zurückgeführt, dass das lokale Minimum im angeregten Zustand des HTI polarer ist als der Übergangsbereich TS_{S_1Z} in den stark polaren Zustand S_2 . Phänomenologisch wurde dies mit den entgegengesetzten Vorzeichen der Teilladungen an der Stilben- und der Thioindigohälfte in den Zuständen Min_{S_1Z} und S_2 erklärt. Beim Übergang zwischen den beiden Zuständen muss also ein Ladungsfluss von der negativ geladenen Stilbenhälfte auf die positiv geladene Thioindigohälfte über die zentrale Doppelbindung erfolgen. Dabei kommt es kurzzeitig zu einer ausgeglichenen Ladungsverteilung zwischen den beiden weit entfernten Hälften was ein geringes Dipolmoment im Bereich des Übergangs TS_{S_1Z} bewirkt.

Auf die hier untersuchten schwachen Substitutionen HTI-p-Br und HTI-p-Me kann dieses Verhalten direkt übertragen werden. Die Ladungsverteilungen in den beiden Zuständen sind sich, den in [Mae14] beschriebenen Simulationen zufolge, entgegengesetzt und ein Übergangsbereich mit einem geringen Dipolmoment existiert. Eine Erhöhung der Polarität des Lösungsmittels führt dadurch zu einer Absenkung der Energie des Minimums im S_1 in Relation zu Übergangspunkt TS_{S_1Z} . Der Übergang des S_1 in den S_2 wird gehemmt, wodurch sich die Isomerisierungszeiten erhöhen.

In den stark substituierten Derivaten HTI-p-NMe₂ und HTI-Julo. ist die selbe Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Lösungsmittelpolarität wie bei

den schwachen Substitutionen beobachtbar. Eine Erhöhung der Polarität bewirkt eine Verlangsamung der Isomerisierung. Dies weist auf einen Reaktionspfad mit einem Übergangsbereich mit verringertem Dipolmoment hin.¹ Da sich die elektronische Verteilung im S_1 für die stark substituierten HTI, im Vergleich mit den schwach substituierten HTI, jedoch stark geändert hat (Kapitel 4.2) sind die elektrostatischen Potentiale sowohl im S_1 als auch im S_2 auf der Thioindigohälfte größer als auf dem Stilbenteil. Daher kann die für schwache substituierte HTI beschriebene Erklärung nicht mehr angewendet werden. Die Existenz eines schwach polaren Zwischenzustands durch die Ladungsumverteilung zwischen den beiden Molekülhälften ist hier nicht mehr sinnvoll. Aus der lösungsmittelabhängigen Absorption und den Simulationen geht jedoch hervor, dass bei starker Substitution der FC Bereich des S_1 bereits ein stark erhöhtes Dipolmoment besitzt. Die deutliche lösungsmittelabhängige Rotverschiebung der stimulierten Emission in den ersten Pikosekunden der transienten Daten lässt auf eine zusätzliche energetische Absenkung und damit ein nochmals erhöhtes Dipolmoment des S_1 -Minimums schließen. In den transienten Spektren liegen keine Hinweise auf einen veränderten Reaktionspfad vor. Das extrem große Dipolmoment des Min_{S1Z} sowie der relativ geringe Einfluss der starken Substituenten auf den S_2 lassen annehmen, dass der S_2 , zumindest im Bereich des Übergangs der beiden Zustände TS_{S1Z} , ein geringeres Dipolmoment als der S_1 haben muss. Damit wird der S_1 mit steigender Lösungsmittelpolarität stärker abgesenkt als der S_2 was zur Verlangsamung der Isomerisierung führt.

In den Substitutionen HTI-p-OMe und HTI-p-NH₂ ist die Abhängigkeit der Isomerisierungszeit von der Lösungsmittelpolarität nicht eindeutig. Dies wird der Nähe deren Elektronen donierender Wirkung zu dem Punkt, an dem sich die Elektronenkonfiguration ändert, zugeschrieben. Während das Verhältnis der Isomerisierungsraten k_{CH}/k_{ACN} in HTI-p-Br noch bei 10:1 und in HTI-p-Me bei 2:1 liegt, verringert sich dieses in HTI-p-OMe und HTI-p-NH₂ auf unter 1:1. Der Einfluss der Lösungsmittelpolarität wird also geringer, was auf ein verringertes Dipolmoment der Substitutionen nahe am Übergang zu den stark substituierten HTI deutet. Damit sind aber auch andere Lösungsmiteleinflüsse wie die Viskosität nicht mehr vernachlässigbar und Abweichungen in der Abhängigkeit von der Lösungsmittelpolarität sind zu erwarten.

4.5. Entwicklung eines Modells

In allen durchgeführten Messungen zeigt sich, dass für das untersuchte System zwei Bereiche mit unterschiedlichem, aber jeweils systematischem Verhalten existieren. Die vorgestellten Ergebnisse werden im Folgenden zusammengefasst und diskutiert. Dafür wird zuerst das Verhalten schwach substituiertes HTI anhand des bekannten

¹In DMSO zeigt sich offensichtlich durch dessen erhöhte Viskosität eine zusätzliche Verlangsamung der Isomerisierungszeit im Vergleich zu ACN.

Reaktionsmodells erörtert, bevor ein neues Reaktionsmodell für stark substituierte HTI entwickelt wird.

4.5.1. Schwach substituierte HTI

Für die schwach substituierten HTI kann das Verhalten der untersuchten Substitutionen vollständig mit den bereits bekannten Modellen nach [Cor08,Nen12,Gra16] beschrieben werden. Für eine graphische Darstellung des Reaktionsmechanismus wird deshalb auf die Abbildungen 2.6 sowie 2.7 verwiesen.

Die Reaktion Z->E Die geringe Solvatochromizität der Absorption von schwach substituierten HTI zeigt, dass bei Photoanregung vom Grundzustand in den FC_Z das Dipolmoment des Moleküls nur geringfügig erhöht wird.

Einen noch geringeren Einfluss auf die elektronische Struktur des Frank-Condon-Bereichs hat die Variation des Substituenten. Dies zeigt sich sowohl daran, dass die simulierten elektrostatischen Potentiale des FC_{Z^*} bei dem Austausch eines Substituenten nahezu unverändert bleiben, als auch aus der fehlenden Auswirkung eines Austausches der Substitution auf die Absorption.

Aus dem FC Bereich kommt es zu einer schnellen Relaxation in das lokale Minimum $Min_{S_{1Z}}$ des angeregten Zustands. Das zusätzliche Donieren von Elektronen durch Substituenten am Stilbenteil der HTI bewirkt eine Destabilisierung und damit eine energetische Anhebung des $Min_{S_{1Z}}$, womit eine Verringerung des Stokes-Shifts einher geht. Die negative Teilladung am Stilbenteil im S_1 wurde hierfür als Ursache identifiziert. Die geringen Änderungen des Stokes-Shifts zeigen, dass der Einfluss der Substitution auf diesen Zustand immer noch gering ist.

Der Übergang aus dem Zustand S_2 in den Grundzustand erfolgt quasi barriereelos durch einen Saum konischer Durchschneidungen ($CoIn_{AC}-CoIn_S$). Die Verzweigung des Reaktionsweges mit dem Rückgang in das Z-Isomer bzw. der Isomerisierung in das E-Isomer findet bei Durchlaufen der konischen Durchschneidungen statt. Der die Zerfallszeit bestimmende Prozess der Deaktivierung ist der Übergang von $Min_{S_{1Z}}$ in den S_2 . Dabei muss eine Energiebarriere im Bereich der Kreuzung der beiden angeregten Zustände ($TS_{S_{1Z}}$) überwunden werden. Der Zustand S_2 besitzt die Charakteristik eines zweifach angeregten Zustands und zeichnet sich durch eine starke Ladungstrennung aus, wobei sich ein großer positiver Ladungsüberschuss auf dem Stilbenteil befindet (Kap.: 4.2, [Nen12]). Die derart polarisierte Struktur kann durch Donieren von Ladungen stabilisiert und damit energetisch abgesenkt werden. Die Absenkung vom S_2 im Vergleich zum S_1 führt dabei zu einer Absenkung des Zwischenzustands $TS_{S_{1Z}}$ und damit zu einer Verringerung der Energiebarriere. Die verminderte Barriere wird experimentell durch die Beschleunigung der Isomerisierung bei fallendem σ^+ nachgewiesen.

Die Reaktion E->Z Das Verhalten des E-Isomers nach dessen Photoanregung hat starke Ähnlichkeit zu dem des Z-Isomers. Die geringe Solvatochromizität (diese kann aus den isosbestischen Punkten des Isomerisierungssignal aus den transienten Messungen abgelesen werden) und der geringe Einfluss der Substituenten auf die Absorption zeigen einen zu vernachlässigenden Einfluss der Substituenten auf den FC Bereich.

Die zum Z-Isomer deutlich erhöhte Zerfallsgeschwindigkeit ist die Folge eines zusätzlichen Zerfallskanals vom S_1 des E-Isomers aus. Hier existiert [Nen10] ein nahezu barriereloser Zugang zu einer konischen Durchschneidung welche selektiv zurück ins E-Isomer führt ($CoIn_{CHD}$). Der Zerfall des angeregten Zustands läuft deshalb nicht mehr sequenziell ab. Der Zerfall von Min_{S1E} erfolgt über zwei unabhängige Kanäle, dem Übergang in den S_2 über den Zwischenzustand TS_{S1E} und dem Übergang in die konische Durchschneidung $CoIn_{CHD}$. Die Rate des Zerfalls von Min_{S1E} ($k_{E \rightarrow Z}$) ist damit die Summe der Raten der unabhängigen Zerfallskanäle²:

$$k_{E \rightarrow Z} = k_{S_2} + k_{CHD}$$

Die Isomerisierung erfolgt dabei ausschließlich in der konischen Durchschneidung $CoIn_{AC}$ welche nur vom S_2 aus zugänglich ist. Setzt man das Verzweigungsverhältnis in $CoIn_{AC}$ von 1 : 1 ins Z- bzw. E-Isomer voraus [Nen10], ist mithilfe der Quantenausbeute $\Phi_{E \rightarrow Z}$ die Rate für die Wege in die konischen Durchschneidungen $CoIn_{CHD}$ (k_{CHD}) und in den S_2 ($k_{S_2} = k_{E \rightarrow Z} - k_{CHD}$) berechenbar:

$$k_{CHD} = k_{E \rightarrow Z} / \left(1 + \frac{2 * \Phi_{E \rightarrow Z}}{100 - 2 * \Phi_{E \rightarrow Z}}\right). \quad (4.1)$$

Die Raten für die beiden unabhängigen Zerfallswegen können separat mithilfe der Hammett-Gleichung analysiert werden (Abb. 4.10). Diese zeigt, dass eine Verkleinerung des σ^+ -Wertes der Substituenten nicht nur einen Einfluss auf die energetische Lage des S_2 hat. Es wird durch die Substitution auch die Rate in $CoIn_{CHD}$ beeinflusst. Sowohl k_{CHD} als auch k_{S_2} steigen bei zunehmender Elektronen donierender Wirkung an. Es wird dabei sowohl der Zwischenzustand TS_{S1E} als auch eine Barriere, welche das Minimum des angeregten Zustands von der konischen Durchschneidung $CoIn_{CHD}$ trennt, abgesenkt. Der Einfluss der Elektronen donierenden Wirkung auf die Rate k_{S_2} ist jedoch deutlich größer, was aus der Steigung ρ der Hammett-Geraden hervorgeht ($\rho_{AC} = -0,92$; $\rho_{CHD} = -0,51$).

Die Beschleunigung der Isomerisierung mit zunehmender Elektronen donierenden Wirkung wird sowohl durch die Absenkung des S_2 mit der einhergehenden Verringerung der Barriere über den Zwischenzustand TS_{S1Z} , als auch durch die Verringerung der Barriere nach $CoIn_{CHD}$ induziert. Die unterschiedlich starke Beeinflussung der jeweiligen Reaktionskoordinaten ermöglicht dabei eine systematische Veränderung

²Die Rate für den fluoreszierenden Übergang in den Grundzustand ist dabei vernachlässigbar klein und wird deshalb nicht mit angegeben.

4. Geschwindigkeitslimit der Isomerisierung bei starker Donor-Akzeptor-Substitution

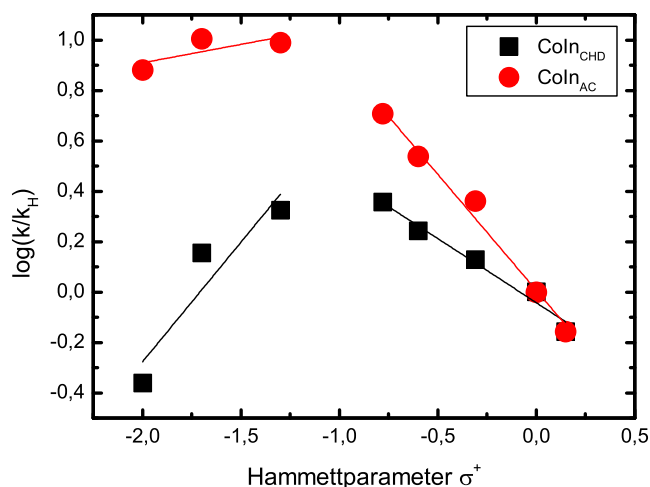


Abbildung 4.10.: Hammettanalyse für die Raten aus Min_{S1E} in $Coln_{AC}$ über den S_2 und in $Coln_{CHD}$. Der Logarithmus der Raten ist gegen den Hammettparameter geplottet. Die linearen Anpassungen für schwach und stark substituierte HTI sind in den Farben der Entsprechenden Reaktionswege gezeichnet. Da in den Daten der Wert für das unsubstituierte HTI-Molekül fehlt sind die Werte auf die Substitution p-Br normiert. Diese Anpassung ändert jedoch nur die Steigung der linearen Anpassungen und damit den Reaktionsparameter ρ in der Hammettanalyse. Der Vorzeichenwechsel der Steigung im Falle einer Änderung des Reaktionsmechanismus bleibt davon unberührt.

der Isomerisierungsquantenausbeuten. Bei einer erhöhten Donierung von Elektronen kann die Quantenausbeute im schwach substituierten Fall bis um das Zweifache vergrößert werden.

4.5.2. Stark substituierte HTI

Die Reaktion Z->E In den untersuchten HTI mit stark Elektronen donierenden Substituenten zeigt sich beim Übergang vom Grundzustand in den FC_Z eine starke Abhängigkeit der Absorptionseigenschaften von σ^+ . Die Energie des Absorptionsmaximums fällt drastisch mit sinkendem Hammettparameter, was Folge einer starken Stabilisierung des S_1 ist (vgl. Abb. 4.11, Zustand FC_{Z*}). Die Simulationen des angeregten Zustands zeigen eine dramatisch veränderte Elektronenkonfiguration. Diese ist die Folge von lokalisierten Besetzungen im HOMO und delokalisierten Besetzungen im LUMO, welches durch Photoanregung zu einer Ladungstrennung führt und zu einem stark polaren und energetisch abgesenkten angeregten Zustand führt. Eine erhöhte Solvatochromizität der Absorption zeigt deutlich die durch eine starke Substitution erhöhte Polarität des FC_Z gegenüber dem Grundzustand. In einem polaren Lösungsmittel könnte dies die Ursache für die energetische Absenkung des S_1 sein. Da jedoch auch im unpolaren CH ein starker Abfall der Absorptionsenergie

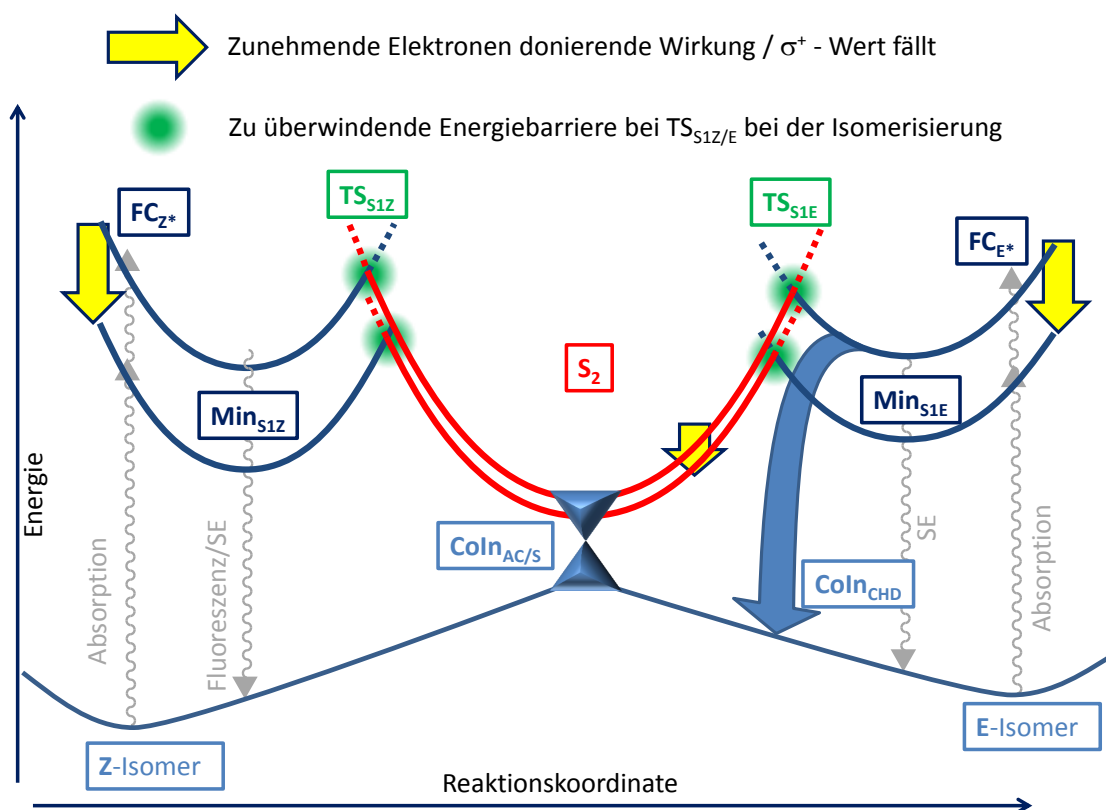


Abbildung 4.11.: Modell für den Reaktionsweg von stark substituierten HTI. Nach Anregung eines Isomers relaxiert das Molekül in das lokale Minimum Min_{S1Z} bzw. Min_{S1E} des angeregten Zustands. Über eine Barriere bei TS_{S1Z}/TS_{S1E} gelangt es in den S_2 , von wo aus es über eine konische Durchschneidung in den Grundzustand des Z- oder des E-Isomers zurückkehrt. Bei einer Erhöhung der Elektronen donierenden Wirkung des Substituenten wird der S_1 stark abgesenkt, während der S_2 eine geringere Stabilisierung erfährt. Die relative Absenkung des S_1 gegenüber dem S_2 führt zu einer erhöhten Barriere bei TS_{S1Z}/TS_{S1E} , wodurch die Reaktion verlangsamt wird. Bei der Anregung des E-Isomers gelangt das Molekül aus Min_{S1E} über zwei unabhängige Wege zurück in den Grundzustand. Die Barrieren in die Zustände S_2 und $Coln_{CHD}$ werden durch die Substitution unterschiedlich stark beeinflusst und das Verzweungsverhältnis der beiden Reaktionswege verschiebt sich. Der Übersichtlichkeit halber wurde der Saum $Coln_{AC/S}$ nur als eine konische Durchschneidung dargestellt.

zu beobachten ist, kann die gesteigerte Polarität nur eine zusätzliche Absenkung des S_1 bewirken. Die Stabilisierung des S_1 ist demnach bereits alleine seiner geänderten elektronischen Konfiguration zuzuschreiben und wird in polaren Lösungsmitteln als stark solvatochromer Zustand lediglich verstärkt.

Nach der Photoanregung in den FC_Z kommt es zu einer schnellen Relaxation in das lokale Minimum des angeregten Zustands Min_{S1Z} . Im Gegensatz zu den schwachen Substitutionen ändert sich der Stokes-Shift in DCM bei Austausch der Substitu-

4. Geschwindigkeitslimit der Isomerisierung bei starker Donor-Akzeptor-Substitution

enten nicht. Stationäre Fluoreszenzmessungen an HTI-p-NMe₂ (Kap. 6.1, [Wie16]) zeigen einen zunehmenden Stokes-Shift bei steigender Lösungsmittelpolarität wie auch transiente Absorptionsmessungen eine zunehmende Rotverschiebung der SE bei steigender Lösungsmittelpolarität zeigen. Der Zustand Min_{S₁Z} besitzt demnach gegenüber FC_{S₁Z} ein erhöhtes Dipolmoment. Die ausbleibende Veränderung der Fluoreszenz durch den Substituentenaustausch legt jedoch eine nur geringe Änderung der relativen Ladungsverteilung im S₁ durch den Übergang in den Min_{S₁Z} nahe.

Die simulierten elektrostatischen Potentiale des Zustands S₁ weisen eine positive Teilladung auf der Stilbenhälfte des HTI und eine negative Teilladung auf der Thioindigohälfte auf. Das zusätzliche Donieren von negativer Ladung durch den Substituenten kann diesen Zustand nun stabilisieren. Die elektrostatischen Potentiale des S₂ ändern sich im Vergleich zu schwach substituierten HTI kaum und besitzen ebenso eine positive Teilladung auf der Stilbenhälfte und eine negative auf der Thioindigohälfte. Der Zustand wird durch eine steigende Donierung von Elektronen am Stilbenteil ebenfalls zunehmend abgesenkt. Für alle untersuchten Lösungsmittel nimmt die Lebensdauer der angeregten Zustände bei sinkendem σ^+ -Wert zu, was auf eine systematische Erhöhung der Barriere von Min_{S₁Z} aus über den Zustand TS_{S₁Z} hinweist (vgl. Abb. 4.11). Die transienten Absorptionsdaten zeigen außerdem, dass der Einfluss der stark Elektronen donierenden Substituenten auf den Zustand S₁ größer ist als auf den S₂. Obwohl beide beteiligten angeregten Zustände durch eine Erhöhung der Donierung am Stilbenteil energetisch abgesenkt werden, steigt die Barriere beim Übergang zwischen den Zuständen. Dies bedeutet, dass es zu einer relativen Absenkung des Zustands S₁ gegenüber dem S₂ kommt. Das führt zu einer energetischen Erhöhung des Kreuzungspunktes der beiden Zustände, der die Lage von TS_{S₁Z} bestimmt, gegenüber Min_{S₁Z} (vgl. Abb. 4.11). Die Erhöhung der Barriere bei TS_{S₁Z} bewirkt die beobachtete Verlangsamung der Isomerisierungsgeschwindigkeit.

Eine Erhöhung der Lösungsmittelpolarität führt ebenfalls zu einer Verringerung der Isomerisierungsgeschwindigkeit. Während im schwach substituierten Fall das Dipolmoment des S₁ klein und entgegengesetzt zum Dipolmoment des S₂ ist [Gra15], zeigt dieses in stark substituierten HTI in beiden Zuständen in Richtung des Stilbenteils, wobei nun der Betrag des Dipolmoments des S₁ das Dipolmoment des S₂ übersteigt. Durch eine Steigerung der Lösungsmittelpolarität, kommt es nun zu einer weiteren energetischen Absenkung des S₁ gegenüber dem S₂ und damit zu einer Erhöhung der Barriere im Bereich des TS_{S₁Z}.

Die Reaktion E→Z Wie oben bereits beschrieben, ist das Verhalten der untersuchten Substitutionen für die Z→E- als auch die E→Z-Isomerisierung nahezu identisch. Eine starke Stabilisierung des S₁ führt zu seiner relativen Absenkung gegenüber dem S₂. Die dadurch erhöhte Barriere zwischen den Zuständen bewirkt,

wie in Abbildung 4.11 verdeutlicht, eine Verlangsamung der Isomerisierung bei stärker werdender Donierung. Einzig der Zugang zu einer zusätzlichen konischen Durchschneidung vom Minimum des S_1 aus, führt zu einem Zerfall des angeregten Zustands, welcher deutlich schneller ist als der des Z-Isomers. Die Berechnung der Raten in die zwei unterschiedlichen konischen Durchschneidungen nach Gleichung 4.1 und deren Hammett-Analyse zeigt ein gegensätzliches Verhalten im Vergleich zu den schwach substituierten HTI. Während sich k_{S_2} nur in geringem Maße mit der Stärke des Elektronen donierenden Effekts ändert, zeigt der Zugang zu $CoIn_{CHD}$ eine starke Abhängigkeit von σ^+ . Das simultane Absenken von S_1 und S_2 bewirkt nur eine geringe Erhöhung der Barriere am Zwischenzustand TS_{S_1E} . Dafür wird der Übergang in die konische Durchschneidung $CoIn_{CHD}$ nun deutlich gehemmt ($\rho_{AC} = 0,15$; $\rho_{CHD} = 0,95$, Abb. 4.10). Während der S_1 durch die stark Elektronen donierenden Substituenten stark abgesenkt wird, haben diese nur einen relativ geringen Einfluss auf die energetische Lage des Zugangs zu $CoIn_{CHD}$. Dadurch wird bei sinkendem σ^+ die Barriere des Übergangs vom Min_{S_1E} in $CoIn_{CHD}$ erhöht. Die dadurch gestiegene Wahrscheinlichkeit des Zerfalls über den S_2 führt zu einer Steigerung der Quantenausbeute. In stark substituierten HTI können trotz eines nicht reaktiven Zerfallskanals Quantenausbeuten erzielt werden, welche in der Größenordnung der des Z-Isomers liegen oder diese sogar übersteigen.

5. Kombination elektronischer Effekte durch Mehrfachsubstitution

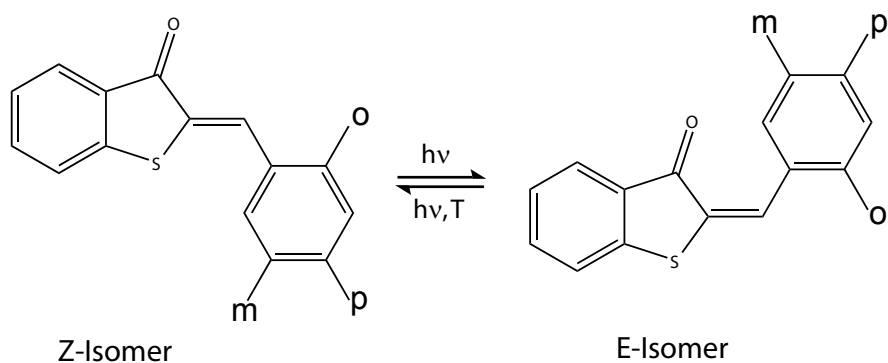


Abbildung 5.1.: Am Stilben-Ring des HTI werden die Substitutionen an den Positionen ortho (o), metha (m) und para (p) variiert.

Für eine detailliertere Untersuchung des Bereichs, in dem sich die elektronischen Eigenschaften des Systems ändern oder für eine weitere Erhöhung der Stärke der Elektronen donierenden Wirkung, fehlt es an Substituenten mit geeigneten σ^+ -Werten in der para-Position. Daher bietet sich hierfür eine Kombination von Substituenten an verschiedenen Positionen des Stilben-Rings an. Der Gesamteinfluss σ_{Σ}^+ der Substituenten ist die Summe der Hammettparameter an den einzelnen Positionen [Jaf53, Hua11]:

$$\sigma_{\Sigma}^+ = \sum_i \sigma_i^+. \quad (5.1)$$

Da es bei ortho-Substitutionen bei der Bestimmung der Hammettparameter zu sterischen Wechselwirkungen in den Referenzmolekülen kommen kann, gibt es in der Literatur keine Werte hierfür¹. Die untersuchten HTI-Substitutionen mit einer ortho-Substitution sind jedoch planar. Der Substituent liegt dabei im Z-Isomer auf der dem Schwefel abgewandten Seite, im E-Isomer ist er dem Sauerstoff abgewandt [Wie13, Mae14] und die Konformation des Moleküls wird nicht von sterischen Wechselwirkungen beeinflusst.

¹Für meta-Substituenten sind die σ_m^+ -Werte bekannt und wurden bereits auf deren Anwendbarkeit bei der Photoisomerisierung von HTI untersucht [Cor08a].

In Kapitel 4 wurden nur HTI-Derivate mit einer Substitution an der para-Position des Silbenrings untersucht. Im Folgenden werden verschiedene Kombinationen von Substituenten (siehe Tabelle 5.1) an den Positionen *o*, *p* und *m* (Abb. 5.1) auf ihre Absorptionseigenschaften und ihre Dynamik im angeregten Zustand untersucht. Anhand des, in Kapitel 4 entwickelten Modells und Gleichung 5.1 werden aus den Messergebnissen die bisher unbekannt Parameter für die ortho-Substitutionen bestimmt. Alle Untersuchungen wurden in DCM als Lösungsmittel durchgeführt.

Vorveröffentlichung von Daten Teile der folgenden Messungen und Ergebnisse sind bereits in Kooperation mit Sandra Wiedbrauk, Sven Oesterling, Elena Samoylova, Peter Mayer, Regina de Vivie-Riedle, Wolfgang Zinth und Henry Dube in der Fachzeitschrift „*Chemistry. A European Journal*“ veröffentlicht [Mae14]. Die Messungen und deren Ergebnisse werden in den folgenden Kapiteln zusammengefasst. Für eine darüber hinausgehende Beschreibung der Daten sei dabei auf die Veröffentlichung sowie die entsprechende *Supporting Information* verwiesen.

5.1. Stationäre und transiente Absorption

Sowohl in der stationären Absorption, als auch in der transienten Absorption ändert sich das Verhalten der untersuchten Moleküle nicht grundlegend zu den in den vorangegangenen Kapiteln, bereits ausführlich beschriebenen Molekülen. Auf eine ausführliche Beschreibung der Messdaten wird deshalb an dieser Stelle verzichtet. Eine Übersicht über die untersuchten Substitutionen und eine Zusammenfassung der wichtigsten Messdaten findet sich in Tabelle 5.1.

Anhand der Absorptionsmaxima in den Grundzuständen des Z- sowie des E-Isomers lassen sich die verschiedenen Substitutionen erneut in zwei Klassen aufteilen und schwachen bzw. starken Einflüssen der Substituenten zuordnen. In den ersten vier substituierten HTI in Tabelle 5.1 zeigen sich weder große Abweichungen, noch eine systematische Abhängigkeit von den Substituenten. In den Fällen HTI-p,o-OMe und HTI-p,o-SMe bewirkt die Kombination der Substituenten eine deutliche Absenkung der Absorptionsenergie und damit einer Stabilisierung des FC_Z . Dieses Verhalten wird einer stark Elektronen donierenden Wirkung zugeschrieben (vgl. Kap. 4), während sich die anderen Moleküle wie schwach substituierte HTI verhalten.

Die Zerfallszeiten der mehrfach substituierten HTI variieren über einen Bereich von 2,4 ps bis 12 ps für die Photoisomerisierung in der Richtung Z→E und von 0,6 ps bis 1,6 ps in der Richtung E→Z. Die Moleküle, welche durch deren Absorption den schwach substituierten HTI zugeordnet wurden, stimmen auch in ihrer Zerfallscharakteristik mit jenen überein. Als Beispiel sind die Differenzspektren bei verschiedenen Verzögerungszeiten vom Z-Isomer des HTI-p,o-Me gezeigt (Abb. 5.2a). Die ESA zeigt die typischen Modellierungen des GSB und der SE bei ca. 420 nm und knapp unter 500 nm. Nach einer ersten Relaxation zerfällt der angeregte Zustand

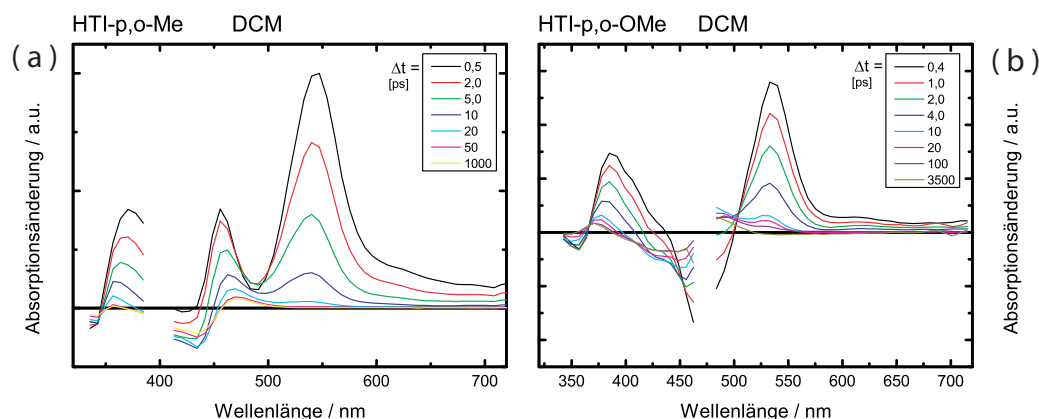


Abbildung 5.2.: Spektrale Absorptionsänderung zu verschiedenen Verzögerungszeiten Δt für (a) HTI-p,o-Me und (b) HTI-p,o-OMe in DCM (Die Daten der weiteren Substitutionen können dem Anhang A entnommen werden). Die Verzögerungszeiten sind in Pikosekunden angegeben. Die Datenpunkte bei 400 bzw. 480 nm sind durch Streulicht der jeweiligen Anregungswellenlänge verfälscht und wurden aus diesem Grund nicht dargestellt. (b) ist der *Supporting Information* von [Mae14] entnommen.

und die Signatur der Z→E-Isomerisierung wird sichtbar. Kleine Änderungen des Spektrums durch das vibronische Kühlen im Grundzustand sind auf einer Zeitskala von 20 ps sichtbar. Anzeichen, welche auf einen geänderten Reaktionsweg schließen lassen, konnten nicht gefunden werden.

Die den stark substituierten HTI zugeordneten Derivate (siehe als Beispiel HTI-OMe-po in Abb. 5.2b) weisen einen der stationären Absorption entsprechenden, rotverschobenen GSB auf. Eine Signatur der SE liegt hier an der Position der stärksten ESA-Bande und kann anhand des negativen Signals bei Wellenlängen knapp unter 500 nm, im Bereich ohne Grundzustandsabsorption, und der kleinen Modulation bei ca. 580 nm identifiziert werden. Auch hier weist der Reaktionsweg eine schnelle Relaxation aus dem FC auf, bevor der angeregte Zustand zerfällt und nach dem vibronischen Kühlen des Grundzustands die spektrale Signatur für die Isomerisierung erkennbar wird. Das transiente Signal des Zerfalls ist vergleichbar zu dem in der p-NH₂-Substitution.

5.2. Diskussion

Aufgrund der unveränderten Reaktionspfade in den ortho-substituierten HTIs kann angenommen werden, dass die ortho-Substituenten auf die selbe Weise wie para- oder meta-Substituenten auf den angeregten Zustand einwirken und deren Einfluss durch den Parameter σ_o^+ beschrieben werden kann.

5. Kombination elektronischer Effekte durch Mehrfachsubstitution

p Subst.	o Subst.	m Subst.	λ_{max} (Abs.) / nm	$\tau_{Z \rightarrow E}$ / ps	$\tau_{E \rightarrow Z}$ / ps
-	Me	-	436	12	1,2
Me	Me	-	439	4,6	1,0
Me	Me	Me	441	4,6	1,0
-	OMe	-	443	6,1	1,6
OMe	OMe	-	453	2,4	0,6
SMe	SMe	-	457	5,0	0,8

Tabelle 5.1.: Zusammenfassung der untersuchten Mehrfachsubstitutionen und die zugehörigen Messdaten. Angegeben sind der Substituent und dessen Position am Stilbenteil, die zugehörige Wellenlänge der maximalen Absorption des Z-Isomers und die Zerfallszeiten für beide Konformere.

Zunächst werden die Hammettparameter σ_{Σ}^{+} für die Summe aller Substituenten, welche am Stilbenteil wirken, bestimmt. Dafür wird anhand der Hammettgleichung 2.8, für die Zerfallszeit der jeweiligen Substitutionen, die σ_{Σ}^{+} -Wert so angepasst, dass deren Datenpunkte in der Hammettanalyse für die para-Substituierten HTI (siehe Abb. 4.6) mit der dort vorgenommenen linearen Anpassung übereinstimmen. Anschließend wird aus den so bestimmten σ_{Σ}^{+} -Werten, mit Gleichung 5.1 und den bekannten Hammettparametern für die para- und meta-Positionen der Hammettparameter σ_o^{+} bestimmt.

Für die Substitutionen HTI-o-Me, HTI-p,o-Me, HTI-m,p,o-Me und HTI-o-OMe ist, den Ergebnissen der stationären und transienten Absorption zufolge, die Anpassung dabei für die schwach substituierten HTI aus Kapitel 4.4.1 vorzunehmen (Abb. 5.3). Die Ergebnisse für die Anpassung an die Hammettanalyse für para-Substitutionen und die bestimmten σ_o^{+} -Werte sind in Tabelle 5.2 angegeben. Für den Substituenten o-Me stimmen die Werte in allen drei untersuchten Molekülen gut überein und ein mittlerer Wert von $\sigma_o^{+}(Me) = -0,33$ kann angegeben werden, welcher kaum vom Hammettparameter für die para-Position abweicht. Der Wert für die o-OMe Substitution ist mit $\sigma_o^{+}(OMe) = -0,57$ etwas kleiner als der Einfluss der Methoxy-Substitution an der para-Position.

Für die Substitutionen HTI-p,o-OMe und HTI-p,o-SMe ist die Anpassung des σ_{Σ}^{+} -Werts im Bereich stark substituierten HTI vorzunehmen (Abb. 5.3). Der Parameter für die Methoxysubstitution in ortho-Position wird zu $\sigma_o^{+}(OMe) = -0,52$ bestimmt. Er stimmt gut mit dem Parameter überein, der aus der o-OMe-Substitution extrahiert wurde, und ergibt einen Mittelwert $\sigma_o^{+}(OMe) = -0,55$ für den o-OMe-Substituenten. Für die Thiomethylsubstitution ist der Hammettparameter mit $\sigma_o^{+}(SMe) = -0,92$, im Gegensatz zum Substituenten o-OMe größer als das jeweilige Pendant in para-Position. Dies erklärt auch die stärkere Stabilisierung des niedrigsten angeregten Niveaus in HTI-p,o-SMe im Vergleich mit HTI-p,o-OMe.

Für die Zerfallszeiten der E-Isomere wird ebenfalls eine Hammettanalyse durchgeführt. Aufgrund der extrem kurzen Lebensdauern in diesem Isomer und des dadurch

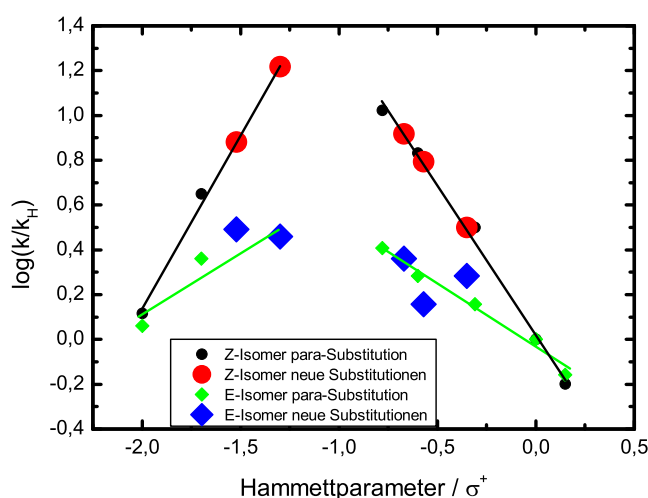


Abbildung 5.3.: Hammett-Analyse für ortho-Substituierte HTI. Für die Z-Isomere der neu untersuchten Substitutionen werden die Hammett-Parameter σ_{Σ}^{\pm} so angepasst, dass deren Datenpunkte aus der Hammett-Gleichung mit der linearen Anpassung der bekannten Hammett-Analyse für para-Substitutionen übereinstimmt. Dabei ist die Einteilung in schwache (rechter Bereich) und starke Substitutionen (linker Bereich) zu beachten. Für die E-Isomere wird keine Anpassung vorgenommen, sondern die σ_{Σ}^{\pm} -Werte der Z-Isomere übernommen.

relativ großen Fehlers in der Bestimmung der Zeitkonstanten werden diese jedoch nicht zur Bestimmung der Hammettparameter herangezogen. Dennoch kann durch die Hammettanalyse (siehe Abb. 5.3) unter Verwendung der eben berechneten Parameter die Richtigkeit der vorherigen Analyse bestätigt werden.

Die gute Übereinstimmung für die berechneten σ_o^+ -Werte in ein- und mehrfach substituierten HTI sowie in allen durchgeführten Messungen bestätigt die Annahme, dass die gesamten Substitutionstärke durch die Summe der einzelnen Hammettparameter beschrieben werden kann. Daraus konnten die Hammettparameter für

p	o	m	σ_{Σ}^+	σ_o^+
-	Me	-	-0,35	-0,35
Me	Me	-	-0,67	-0,36
Me	Me	Me	-0,67	-0,28
-	OMe	-	-0,57	-0,57
OMe	OMe	-	-1,30	-0,52
SMe	SMe	-	-1,52	-0,92

Tabelle 5.2.: Angepasste σ_{Σ}^{\pm} -Werte aus den Hammett-Plots und daraus extrahierte σ_o^+ aus Gleichung 5.1.

die Substituenten Me, OMe und SMe in der ortho-Position bestimmt werden. Dies ermöglicht mehrfach substituierte HTI-Derivate zu konzipieren, deren σ_{Σ}^{+} -Werten über einen weiten Bereich abstimmbare sind.

Gleichzeitig konnte gezeigt werden, dass das Verhalten der HTI im stark substituierten Bereich nicht die Folge einer spezifischen Eigenschaft von Amin-basierten Substituenten ist. Sie ist nur Folge von zunehmender Elektronen donierender Wirkung durch Substitution auf der Stilbenhälfte. Ähnliche Änderungen des Elektronensystems der HTI können auch durch die Kombination passender schwacher Substituenten erzwungen werden.

6. Lösungsmittelabhängige Kontrolle des Zerfallsweges verdrillter HTI

Wie in den vorangegangenen Kapiteln gezeigt werden konnte, kann es durch eine Variation der Substitution am Stilbenteil zu unerwarteten Änderungen der Potentialoberfläche des angeregten Zustandes kommen. Bei den bisher untersuchten Systemen handelte es sich ausschließlich um Moleküle, welche im Grundzustand eine planare Struktur aufweisen und sich erst nach Photoanregung entlang der Reaktionskoordinaten vom Ausgangszustand fortbewegen. Die Reaktion geschieht dabei ausschließlich über die Reaktionskoordinaten *torsion*, *pyramidalization* und *tilt* (Kapitel 2.2.1). Die Kombination dieser Reaktionskoordinaten kann man vereinfacht als eine Rotation um die C=C Doppelbindung interpretieren. Eine 180°-Drehung um die Doppelbindung führt schließlich zur Isomerisierung vom Z- in das E-Isomer und umgekehrt. Im sonst starren Molekülsystem des HTI gibt es jedoch noch einen zweiten Freiheitsgrad, um welche sich der Stilbenteil drehen kann: die zentrale C-C Einfachbindung. Eine 180°-Drehung um diese Achse würde bei einer, wie in den meisten untersuchten Fällen vorliegenden, symmetrischen Stilbenhälfte zu einem zum Edukt identischen Produkt führen. Im angeregten Zustand wurde in [Nen10] keine Beteiligung dieser Koordinate am Deaktivierungsmechanismus gefunden.

Eine Kontrolle der Bewegung entlang dieser Reaktionskoordinate würde für HTI-Derivate ein weites Feld neuer Anwendungsmöglichkeiten im Bereich funktionaler Moleküle und molekularer Motoren öffnen. Die lichtinduzierte Bewegung im angeregten Zustand entlang einer Einfachbindung ist Gegenstand zahlreicher Veröffentlichungen [GRR03]. In vielen Fällen wird diese in Systemen mit einer zentralen Einfachbindung und starker Donor-Akzeptor-Substitution angenommen [MRS16, Kar08]. Nach deren Photoanregung kann aufgrund der starken Elektronen donierenden und Elektronen aufnehmenden Substituenten in polaren Lösungsmitteln ein um die Achse einer Einfachbindung verdrillter Zustand mit starkem Ladungstrennungscharakter (TICT, *twisted intramolecular charge transfer*) besetzt werden [Mau99].

In den vorangegangenen Kapiteln konnten selbst in Derivaten mit sehr starker Donor-Akzeptor-Substitution¹ keine Hinweise auf eine Änderung der an der Reaktion beteiligten Koordinaten festgestellt werden. Selbst in den mit am stärksten Elektronen donierenden Substituenten versehenen Systemen HTI-p-NMe₂ und HTI-Julolidin konnte in den polarsten Lösungsmitteln keine Rotation um die Einfachbindung beob-

¹Die Thioindigohälfte des Moleküls fungiert dabei durch die Elektronen aufnehmende Wirkung der C=O Gruppe als Akzeptor.

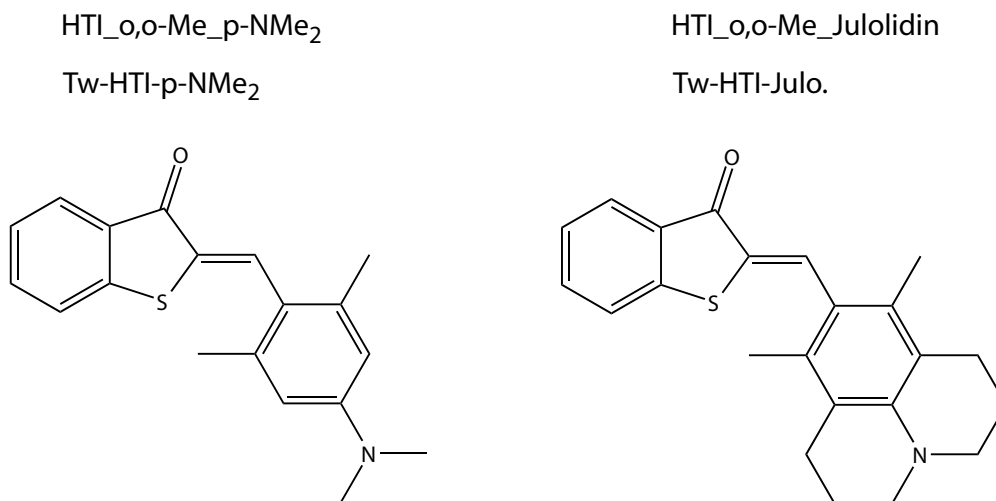


Abbildung 6.1.: Strukturformeln des Z-Isomers von Tw-HTI-p-NMe₂ und Tw-HTI-Julo. Beide besitzen einen starken Donor und jeweils an beiden ortho-Positionen eine Methylgruppe. Dadurch ist im Grundzustand der Stilbenteil um die zentrale C-C Einfachbindung verdrillt.

achtet werden. Im folgenden Kapitel wird daher die Auswirkung einer Vordrehung der zentralen C-C Einfachbindung (*twist*) in stark Elektronen donierten HTI untersucht. Im Speziellen wird überprüft ob deren Verdrillung im Grundzustand einen Einfluss auf die Reaktionskoordinate nach der Photoanregung hat. Dabei werden zwei verdrillte und ein planares Derivat mit je stark Elektronen donierenden Substituenten verglichen.

Die untersuchten Moleküle HTI-o,o-Me-p-NMe₂ und HTI-o,o-Me-Julolidin (Abb. 6.1) sind auf der Stilbenhälfte jeweils mit einem stark Elektronen donierenden Substituenten an der para-Position versehen und besitzen an beiden ortho-Positionen eine Methyl-Substitution. Sie werden der Übersichtlichkeit halber im Folgenden mit Tw-HTI-p-NMe₂ und Tw-HTI-Julo bezeichnet. Durch die Substitution an beiden ortho-Positionen sind die Derivate im Grundzustand aufgrund der sterischen Wechselwirkung der Methylsubstituenten mit der Thioindigohälfte nicht mehr planar. In Röntgenbeugungsexperimenten am Kristall kann der Winkel um den die C-C Bindung verdreht ist, exakt vermessen werden. Er beträgt für Tw-HTI-p-NMe₂ 75° und für Tw-HTI-Julo 60°. Einen Einfluss auf eine Rotation der C=C Doppelbindung haben die Methylsubstitutionen nicht. In Lösung ist eine exakte Winkelbestimmung nicht möglich. Über NMR-Spektroskopie kann jedoch eine Verdrillung in ähnlicher Größenordnung nachgewiesen werden [Wie16]. Das planare Referenzmolekül HTI-p-NMe₂ besitzt eine vernachlässigbare Drehung um die C-C Bindung von 7° [Wie16].

In einer umfassenden Analyse wird der Reaktionspfad der drei Derivate HTI-p-NMe₂, Tw-HTI-p-NMe₂ und Tw-HTI-Julo nach deren Photoanregung in statio-

närer Absorption und Emission, zeitaufgelöster Absorption und Emission sowie der Fluoreszenz- und der Reaktionsquantenausbeute untersucht. Dabei wird das Lösungsmittel über einen großen Polaritätsbereich variiert. Die Messungen werden in Cylohexan (CH), Diethylether (DEE), Tetrahydrofuran (THF), Dichlormethan (DCM), Aceton, Dimethylformamid (DMF), Dimethylsulfoxid (DMSO) und Acetonitril (ACN) durchgeführt. Ihre Polaritätswerte könne der Tabelle 6.2 entnommen werden. Die Ergebnisse werden in den folgenden Kapiteln vorgestellt und diskutiert. Auf dieser Basis wird ein Modell für die verdrillten Moleküle entwickelt.

Vorveröffentlichung von Daten Teile der folgenden Messungen und Ergebnisse sind bereits in Kooperation mit Sandra Wiedbrauk, Elena Samoylova, Florian Trommer, Anne Reiner, Peter Mayer, Wolfgang Zinth und Henry Dube in der Fachzeitschrift „*Journal of the American Chemical Society*“ veröffentlicht [Wie16]. Die Messungen und deren Ergebnisse werden in den folgenden Kapiteln zusammengefasst. Für eine darüber hinausgehende Beschreibung der Daten sei dabei auf die Veröffentlichung sowie die entsprechende *Supporting Information* verwiesen.

6.1. Absorption und Fluoreszenz

Die Absorption des planaren Derivats HTI-p-NMe₂ wurde bereits in Kapitel 4.1.2 behandelt und zeigt eine moderate Solvatochromizität. Eine Erweiterung der Messungen auf die Lösungsmittel DEE, THF und DMF (Abb. 6.2e; [Wie16], Figure S37) bestätigt die vorangegangenen Ergebnisse. Die energetische Absenkung des niedrigsten angeregten Zustands (FC_Z) nimmt nahezu linear mit steigender Lösungsmittelpolarität (E_T(30)-Wert) zu. Die Fluoreszenz des angeregten Zustands Min_{S1Z} (Abb. 6.2f; [Wie16], Figure S37) zeigt eine höhere Solvatochromizität, was auf ein leicht erhöhtes Dipolmoment von Min_{S1Z} im Vergleich zu FC_Z hinweist. Der Stokes-Shift zeigt eine stetige Zunahme mit steigender Polarität. Die schmalbandige Emission zeigt ein zur Absorption spiegelverkehrtes Spektrum und deutet auf einen einzelnen fluoreszierenden Zustand hin.

Die Absorptionsspektren der verdrillten HTI-p-NMe₂-o,o-Me und HTI-Jul.-o,o-Me (Abb. 6.2a,c; [Wie16] Figure S31 & S33) sind im Vergleich zu HTI-p-NMe₂ leicht verbreitert, zeigen jedoch eine sehr ähnliche lösungsmittelabhängige Rotverschiebung. Die Fluoreszenzspektren (Abb. 6.2b,d; [Wie16], Figure S32 & S34) hingegen weisen teilweise extreme Unterschiede zum planaren System auf. In CH ist das Fluoreszenzspektrum im Vergleich zu dem planaren System etwas verbreitert, in schwach und mittel polaren Lösungsmitteln nimmt die Halbwertsbreite in den verdrillten Systemen hingegen sehr stark zu. In stark polaren Lösungsmitteln wie Aceton, DMF, DMSO oder ACN wird eine duale Fluoreszenz deutlich sichtbar. Hier scheint es zwei voneinander unabhängig emittierende Zustände zu geben. Eine Analyse des Stokes-Shift ist an dieser Stelle nicht sinnvoll, da in stark polaren Lösungsmitteln

6. Lösungsmittelabhängige Kontrolle des Zerfallsweges verdrillter HTI

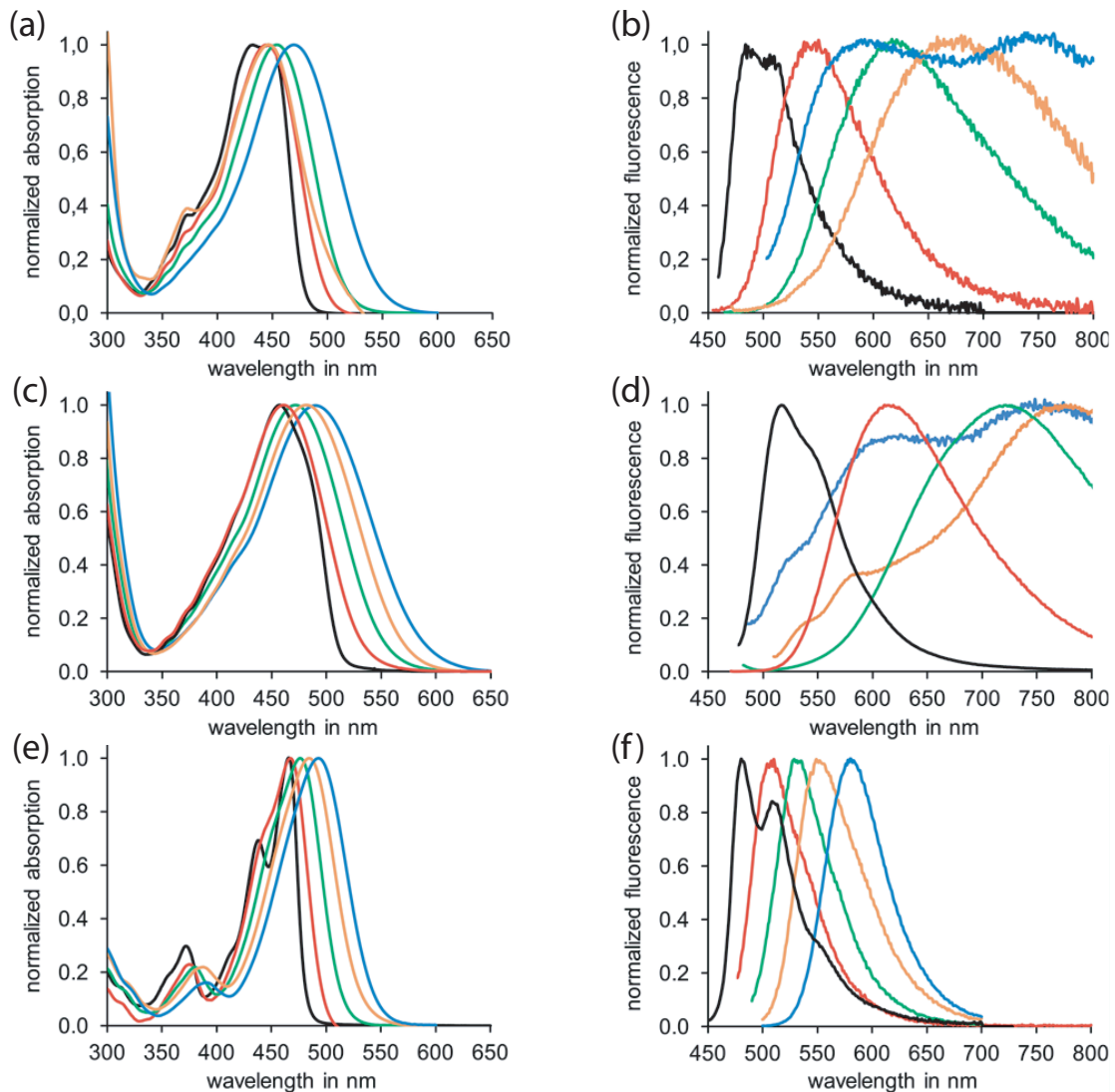


Abbildung 6.2.: Absorptions- und Fluoreszenzspektren von Tw-HTI-p-NMe₂ (a,b), Tw-HTI-Julo (c,d) und HTI-p-NMe₂ (e,f) in CH (schwarz), DEE (rot), THF (grün), DCM (orange) und DMSO (blau). Nachgedruckt mit der Erlaubnis von [Wie16]. Copyright 2016 American Chemical Society.

mehrere Maxima der Emission existieren und in weniger polaren Lösungsmitteln durch die verbreiterte Fluoreszenz ebenfalls eine Emission aus zwei nahe beieinander liegenden Zuständen möglich ist. Dennoch ist leicht erkennbar, dass die Fluoreszenz sehr stark solvatochrom ist und es zu Verschiebungen von mehr als 200 nm kommen kann.

Während die FC-Bereiche der angeregten Zustände in den drei Derivaten sehr ähnliche Eigenschaften besitzen, zeigen die emittierenden Zustände starke Unterschiede. Die große Solvatochromizität und die starke Verbreiterung der Fluoreszenz

in den verdrillten HTI deuten auf einen geänderten emittierenden Zustand in polaren Lösungsmitteln hin. Die duale Fluoreszenz lässt sogar erwarten, dass hier ein zweiter unabhängig emittierender Zustand besetzt wird.

6.2. Zeitaufgelöste Absorption

In verdrillten HTI tritt nach deren Photoanregung ein sehr komplexes und stark lösungsmittelabhängiges Verhalten des angeregten Zustands auf. Dieses wird mit Hilfe der transienten Absorptionsspektroskopie für HTI-p-NMe₂ in CH, DEE, THF, DCM, Aceton, DMF, DMSO und ACN und für Tw-HTI-Julo sowie Tw-HTI-p-NMe₂ in CH, THF, DCM und DMSO untersucht. Die hohe Anzahl an Prozessen im angeregten Zustand, sowie die große Menge an untersuchten Lösungsmitteln machen die Auswertung der drei untersuchten Moleküle sehr umfangreich. Daher werden im Folgenden zuerst die unterschiedlichen Charakteristika des angeregten Zustands im unpolaren CH und in polaren Lösungsmitteln verglichen. Dabei werden die Absorptionsänderungen betrachtet, welche in Abhängigkeit von der Wellenlänge und der Verzögerungszeit dargestellt sind (2D-Spektren). Danach werden die globalen, exponentiellen Anpassungen der einzelnen Reaktionen ausgewertet. Dies beinhaltet die Zuordnung der einzelnen Zerfallszeiten zu spezifischen molekularen Prozessen anhand ihrer spektralen Zerfallscharakteristiken (DAS).

Da die einzelnen Derivate in ähnlich polaren Lösungsmitteln ein ähnliches Verhalten zeigen werden hier stellvertretend die Lösungsmittel CH, DCM und DMSO diskutiert. Die Daten für die verbleibenden Lösungsmittel können dem Anhang A entnommen werden.

6.2.1. Lösungsmittelabhängige Auswertung der 2D-Spektren

HTI-p-NMe₂ Für das planare Derivat wurde die Auswertung bereits in Kapitel 4.4.2 beschrieben. Sie soll an dieser Stelle anhand der 2D-Spektren kurz wiederholt werden. Diese sind in Abb. 6.3 für CH (a), DCM (b) und DMSO (c) dargestellt. Zusätzlich wurde die planare Substitution im Lösungsmittel THF untersucht.

In unpolarem CH bildet sich wenige hundert Femtosekunden nach der Photoanregung in den Bereichen zwischen 340 nm und 430 nm sowie zwischen 580 nm und 710 nm eine flache ESA aus. Die ESA bei 550 nm ist sehr stark ausgeprägt mit einer Breite von ca. 50 nm, während das Signal zwischen 440 nm und 500 nm negativ ist. Ein Vergleich mit der stationären Absorption und Fluoreszenz von HTI-p-NMe₂ zeigt, dass dieses Signal durch eine Überlagerung eines GSB und der SE zustande kommt. Innerhalb der ersten Pikosekunde nimmt die Oszillatorstärke des angeregten Zustands leicht ab, es kommt jedoch zu keinen sichtbaren spektralen Verschiebungen. Auf einer Zeitskala unterhalb von 10 Pikosekunden zerfällt der angeregte Zustand und das typische Signal der Z→E-Isomerisierung wird sichtbar. Die ausbleibende spektrale

Verschiebung auf der Potentialoberfläche des S_1 zeigt, dass eine Stabilisierung des S_1 durch die fehlende Lösungsmittelpolarität ausbleibt. Die konstante Form des Signals über den gesamten Zerfallsprozess des angeregten Zustands hinweg legt nahe, dass das planare Derivat aus dem Minimum $\text{Min}_{S_{1Z}}$ des angeregten Zustands isomerisiert und keine weiteren stabilen Zwischenzustände besetzt.

In mittel polarem DCM ist nach der Photoanregung ebenfalls eine schwache und breite ESA zwischen 340 nm und 440 nm sowie zwischen 620 nm und 710 nm zu beobachten. Eine schmale und stark ausgeprägte ESA liegt bei 540 nm. Um 480 nm und 570 nm ist das Signal negativ und wird vom GSB und der SE verursacht. Die Positionen der negativen Signale zeigen eine sehr gute Übereinstimmung mit der stationären Absorption und der stationären Fluoreszenz, welche in DCM gegenüber CH deutlich Rotverschoben ist. Innerhalb der ersten Pikosekunde kommt es zu einer spektralen Verschiebung der SE und der ESA bei 540 nm, während das Molekül vom FC_Z in das Minimum $\text{Min}_{S_{1Z}}$ relaxiert. Dies ist durch die Stabilisierung des $\text{Min}_{S_{1Z}}$ durch das polare Lösungsmittel zu erklären. Aus diesem Zustand erfolgt nach dem Modell in Kapitel 4, ohne die Besetzung weiterer Zwischenzustände, die Isomerisierung auf einer Zeitskala von ca. 10 ps und das dazugehörige Signal wird in den transienten Daten sichtbar.

Im stark polaren DMSO beobachtet man ein sehr ähnliches Verhalten. Der GSB und die SE sind im Vergleich zu weniger polaren Lösungsmitteln leicht rotverschoben und stimmen in ihrer Lage sehr gut mit den stationären Messungen überein. Eine zunehmende Stabilisierung des $\text{Min}_{S_{1Z}}$ durch das stark polare DMSO ist deutlich zu sehen. Die Isomerisierung aus diesem Zustand ist inzwischen deutlich verlangsamt und findet auf einer Zeitskala von 50 ps statt. Das Signal der Isomerisierung wird wie in den anderen Lösungsmitteln nach dem Zerfall des angeregten Zustands sichtbar.

Tw-HTI-p-NMe₂ In unpolaren CH (Abb. 6.3d) ähnelt das 2D-Spektrum von Tw-HTI-p-NMe₂ dem des planaren Derivats HTI-p-NMe₂ sehr stark. Unmittelbar nach Photoanregung setzt sich das negative Signal zwischen 450 nm und 500 nm aus dem GSB und der SE zusammen. Die übrigen Bereiche des Spektrums werden, wie in der planaren Substitution, von der ESA dominiert, auch wenn die starke Bande bei 550 nm etwas breiter ausfällt. Der angeregte Zustand zerfällt ohne nennenswerte spektrale Verschiebungen auf einer Zeitskala von ein bis zwei Pikosekunden. Die Relaxation in das Minimum des angeregten Zustands ist aufgrund der extrem kurzen Lebensdauer erst durch die Analyse der DAS (Kap. 6.2.2) zu erkennen. Die Ähnlichkeit zu HTI-p-NMe₂ legt jedoch nahe, dass Tw-HTI-p-NMe₂ aus einem Minimum des angeregten Zustands, welches große Ähnlichkeit zu $\text{Min}_{S_{1Z}}$ hat, zerfällt. Weitere stabile Zwischenzustände können nicht beobachtet werden. Nach dem Zerfall des angeregten Zustands bleibt das typische Signal der Z→E-Isomerisierung bestehen.

Im mittel polarem DCM (Abb. 6.3e) zeigen die Spektren von Tw-HTI-p-NMe₂ direkt nach der Photoanregung eine gute Übereinstimmung mit HTI-p-NMe₂ in

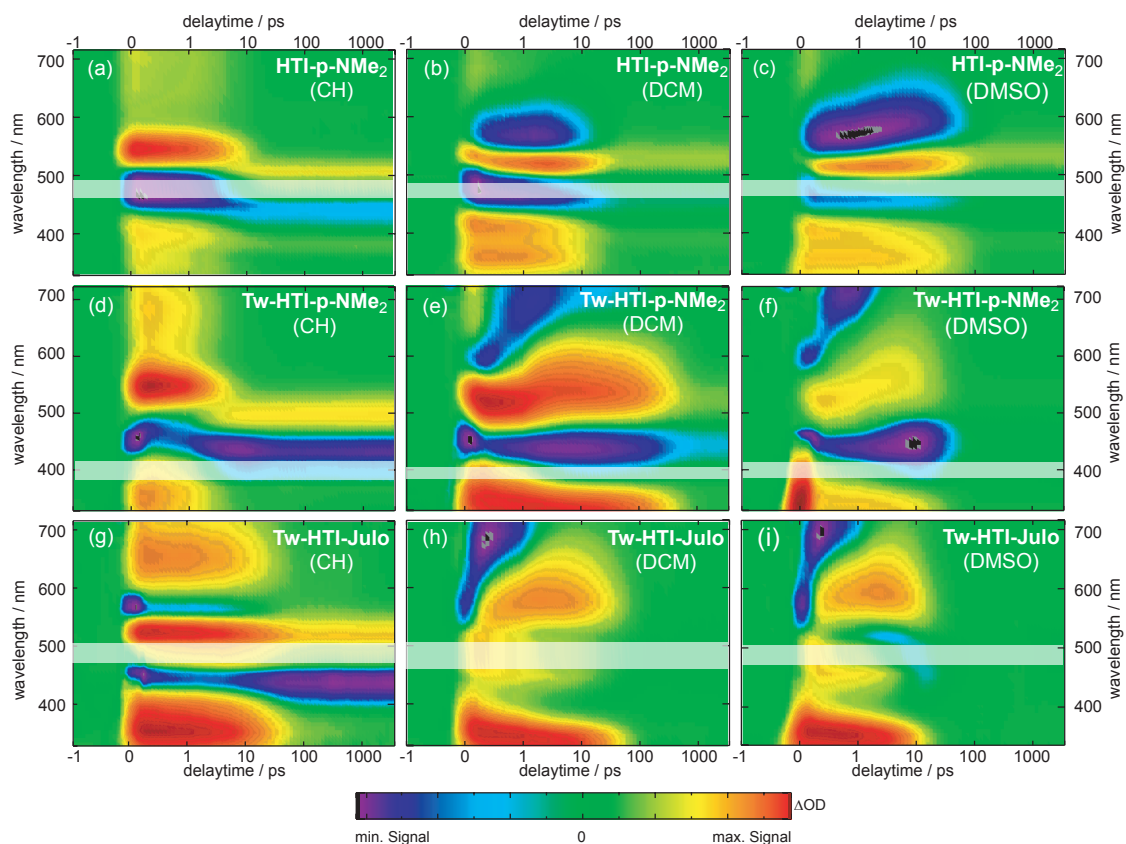


Abbildung 6.3.: Farbkodierte Differenzabsorption von HTI-p-NMe₂ (a-c), Tw-HTI-p-NMe₂ (d-f) und Tw-HTI-Julo (g-i) jeweils in CH, DCM und DMSO. Die Zeitskala ist von -1 ps bis +1 ps linear und bei höheren Zeiten logarithmisch. In CH sieht man in allen Derivaten einen schnellen Zerfall des angeregten Zustands ohne signifikante spektrale Verschiebungen. In polaren Lösungsmitteln kommt es nach der Anregung verdrillter Derivate im Bereich von einer Pikosekunde zum Aufbau eines neuen Zustands *T*. Für das planare Derivat ist dies nicht zu beobachten. Hier kommt es nur zu kleineren, lösungsmittelinduzierten spektralen Verschiebungen. Nachgedruckt mit der Erlaubnis von [Wie16]. Copyright 2016 American Chemical Society.

DCM. Der GSB bei 450 nm und die SE bei 590 nm sind durch eine starke und schmale ESA voneinander getrennt. Im langwelligem und im kurzwelligen Bereich des abgefragten Spektrums liegt je eine breite ESA. Die Form dieser initialen Absorptionsänderungen lässt darauf schließen, dass in Tw-HTI-p-NMe₂ in polaren und unpolaren Lösungsmitteln ähnlich wie in HTI-p-NMe₂ ein identischer Ausgangszustand besetzt wird. Bei größeren Verzögerungszeiten ändert sich die Charakteristik des angeregten Zustands jedoch stark. Die SE bei 590 nm und ein großer Anteil der ESA bei 520 nm verschwinden innerhalb der ersten Pikosekunden. An ihre Stelle tritt eine breite Absorptionsbande mit einer flachen ESA zwischen 490 nm und 630

nm. Im Spektralbereich oberhalb von 620 nm taucht gleichzeitig das negative Signal einer neuen SE auf. Innerhalb weniger Pikosekunden verschiebt sich diese SE stark in den roten Spektralbereich und an den Rand des zugänglichen Messfensters. Zu höheren Zeiten wird nur noch ein schwaches Signal der SE oberhalb von 700 nm detektiert. Innerhalb dieser Zeitspanne verändert der GSB seine Position nicht. Die ESA unterhalb von 410 nm wird jedoch schmaler und verschiebt sich zu niedrigeren Wellenlängen. Die beschriebenen spektralen Änderungen in diesem System weisen deutlich auf die Bildung eines neuen Zustands hin. Dieser Zustand hat keine Ähnlichkeit mehr mit dem nach der Photoanregung besetzten Ausgangszustand. Er wird vorläufig als Zustand T bezeichnet. Dieser Zustand zerfällt auf einer Zeitskala von mehreren hundert Pikosekunden und ist damit deutlich langsamer als im planaren Derivat. Bei großen Verzögerungszeiten kann ein, verglichen zu CH schwächeres Isomerisierungssignal detektiert werden.

Im stark polaren DMSO (Abb. 6.3f) zeigt sich ein sehr ähnliches Verhalten zu DCM. Die SE und eine schmale ESA bei 530 nm des angeregten Anfangszustands zerfallen innerhalb der ersten Pikosekunde und eine breite ESA oberhalb von 500 nm entsteht. Das negative Signal einer nach wenigen hundert Femtosekunden neu entstandenen SE wird stark in den roten Spektralbereich verschoben und kann nach wenigen Pikosekunden im zugänglichen Messbereich nicht mehr detektiert werden. Der neu besetzte Zustand hat starke spektrale Ähnlichkeiten mit dem Zustand T in DCM. Daraus wird gefolgert, dass es sich hierbei um den selben Zustand handelt. In DMSO zerfällt der Zustand T auf einer Zeitskala von 10 ps. Ein Isomerisierungssignal kann in den 2D-Spektren nicht mehr gefunden werden.

Tw-HTI-Julo Der Zerfall des angeregten Tw-HTI-Julo stimmt in seinem spektralen Verhalten sehr gut mit Tw-HTI-p-NMe₂ überein. In CH (Abb. 6.3g) kommt es im S_1 zu keinen erkennbaren spektralen Verschiebungen. Das Molekül relaxiert in das Minimum Min_{S1Z} , von welchem aus es, ohne weitere stabile Zwischenzustände zu besetzen, auf einer Zeitskala von 20 ps isomerisiert.

In polaren Lösungsmitteln (Abb. 6.3h,i) verschwindet die spektrale Charakteristik des zu Beginn besetzten Zustands innerhalb der ersten Pikosekunde. Die schmale ESA bei ca. 500 nm zerfällt und eine breite ESA zwischen 520 nm und 700 nm wird gebildet. Die SE bei 590 nm verschwindet und eine neu gebildete SE bei 700 nm verschiebt sich in den roten Spektralbereich und aus dem detektierbaren Fenster hinaus. Die spektrale Charakteristik des neu gebildeten Zustands gleicht stark dem von Tw-HTI-p-NMe₂ und wird deshalb ebenfalls dem Zustand T zugeordnet. Die Zerfallsgeschwindigkeit von T nimmt mit der Polarität des Lösungsmittels zu. Ein für eine Isomerisierung charakteristisches Signal kann jedoch bereits in DCM kaum mehr beobachtet werden.

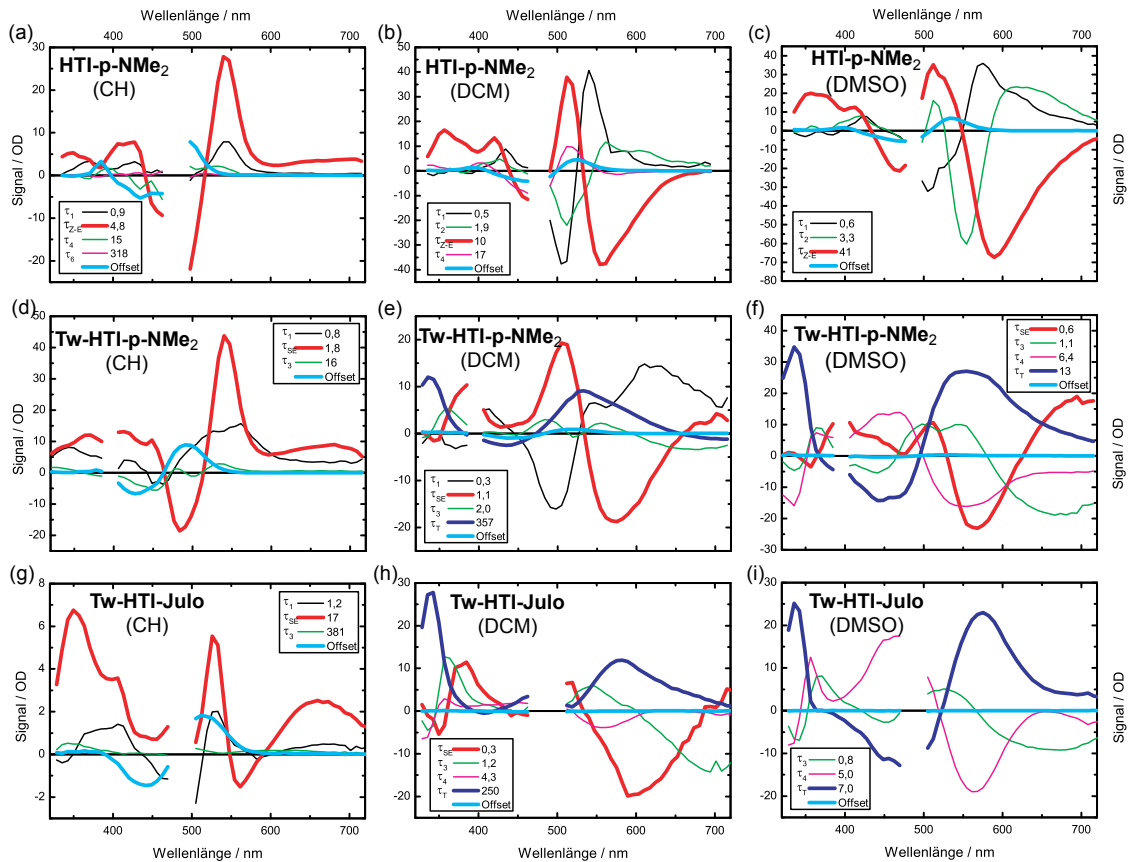


Abbildung 6.4.: DAS von HTI-p-NMe₂ (a-c), Tw-HTI-p-NMe₂ (d-f) und Tw-HTI-Julo (g-i) jeweils in CH, DCM und DMSO. Die Zerfallsspektren der wichtigsten stabilen Zwischenzustände Min_{S1Z} (rot), *T* (blau) und der Offset (cyan) sind fett eingezeichnet. Im Bereich der Anregungswellenlänge des Experiments wurde aufgrund von Streuung keine Anpassung vorgenommen. Der Zerfall von Min_{S1Z} wird in allen Derivate und Lösungsmitteln detektiert. Der Zerfall von *T* und ihm zugeordnete Relaxationen wird nur in polaren Lösungsmitteln detektiert.

6.2.2. Globale Anpassung und Zuordnung der Zerfallszeiten

Für eine detailliertere Analyse der unterschiedlichen Zerfallsprozesse wurden die transienten Absorptionsdaten mit multiexponentiellen Funktionen global angepasst. Daraus erhält man sowohl die Zeitkonstanten für die einzelnen Zerfallsprozesse als auch deren charakteristische Spektren (DAS). Mithilfe der DAS können die einzelnen Zerfallszeiten spezifischen moleküldynamischen Prozessen zugeordnet werden. Im Folgenden werden die DAS von Tw-HTI-p-NMe₂ und Tw-HTI-Julo mit denen von HTI-p-NMe₂, dessen Isomerisierungsprozess bekannt ist, verglichen (Abb. 6.4) um Rückschlüsse über die Dynamiken im angeregten Zustand der verdrehten Derivate zu ziehen. Die Signale, welche zum Ende der experimentell zugänglichen Verzögerungszeit einen konstanten Offset bilden, entsprechen der Isomerisierung vom Z- in das E-

6. Lösungsmittelabhängige Kontrolle des Zerfallsweges verdrillter HTI

HTI-p-NMe ₂ Solvent	$E_T(30)$ / kcal* mol^{-1}	τ_1 / ps	τ_2 / ps	$\tau_{Z \rightarrow E}$ / ps	τ_{GSC} / ps	$\tau_{n\pi^*}$ / ps
CH	30,9	0,9	-	4,8	15	318
THF	37,4	0,4	1,9	12	-	-
DCM	40,7	0,5	1,6	10	17	-
DMSO	45,1	0,6	3,3	41	-	-
ACN	45,6	0,6	3,1	18	-	-

Tabelle 6.1.: Ermittelte Zeitkonstanten für HTI-p-NMe₂ in ps und deren Zuordnung zu den spezifischen Reaktionsprozessen in verschiedenen Lösungsmitteln. τ_1 beschreibt eine Relaxation aus dem FC-Bereich, τ_2 die lösungsmittelinduzierte Absenkung des Min_{S₁Z}. $\tau_{Z \rightarrow E}$ beschreibt den Zerfall von Min_{S₁Z}, τ_{GSC} vibronisches Kühlen des Grundzustands und $\tau_{n\pi^*}$ die Dynamik eines geringen Anteils, der bei Photonanregung den $n\pi^*$ -Zustand [Nen10] besetzt hat.

Isomer. Sie werden mit einer quasi unendlichen Zerfallszeit angepasst und werden daher nicht separat aufgeführt. Die ermittelten Zerfallszeiten und deren Zuordnung zu den einzelnen Reaktionsschritten findet sich in den Tabellen 6.1 (HTI-p-NMe₂), 6.2 (Tw-HTI-p-NMe₂) und 6.3 (Tw-HTI-Julo).

HTI-p-NMe₂ Für HTI-p-NMe₂ sind die Reaktionsschritte bereits bekannt und werden kurz zusammengefasst. Nach der Photoanregung kommt es zu einer Relaxation in den Min_{S₁Z}. Im unpolaren CH findet dieser Schritt mit nur einer Zeitkonstante τ_1 statt. In polaren Lösungsmitteln kommt es durch die Wechselwirkung der Dipolmomente zu einer Stabilisierung eines polaren Zwischenzustands (Kap. 4.4.2, [Gra15]). Die Relaxierung nach Min_{S₁Z} erfolgt in zwei Schritten mit den Zeitkonstanten τ_1 und τ_2 . Der Zustand Min_{S₁Z} wird mit der Zeitkonstante $\tau_{Z \rightarrow E}$ verlassen. Das DAS dieses Prozesses zeichnet sich in CH durch das negative, vom GSB und der SE induzierte Signal aus. Durch die geringe lösungsmittelabhängige Stabilisierung überlappt der GSB und die SE und liegt blau verschoben zur schmalbandigen ESA (Abb. 6.4a). In polaren Lösungsmitteln ist das negative Signal des GSB relativ zur schmalbandigen ESA blau verschoben, während die SE im rot verschobenen Spektralbereich liegt (Abb. 6.4 b,c). Mit $\tau_{Z \rightarrow E}$ kehrt HTI-p-NMe₂ über die konische Durchschneidung $CoIn_{AC/S}$ zurück in den Grundzustand, wobei der Übergang in das E-Isomer möglich ist.

Tw-HTI-p-NMe₂ In CH existieren für Tw-HTI-p-NMe₂ zwei Prozesse mit Zeitkonstanten im Pikosekundenbereich. $\tau_1 = 0,8$ ps wird der Relaxation in das lokale Minimum des angeregten Zustands zugeordnet. Aus dem Verhalten in den 2D-Spektren kann der Prozess mit der Zerfallszeit von $\tau_{SE} = 1,8$ ps dem Zerfall des angeregten Zustands zugeordnet werden. Das DAS dieses Prozesses weist ein negatives Signal im blau verschobenen Spektralbereich der schmalbandigen ESA auf, welche durch die Überlagerung des GSB und der SE bedingt ist (Abb. 6.4d). Der

Tw-HTI-p-NMe ₂ Solvent	E _T (30) / kcal* ^{mol} ⁻¹	τ ₁ / ps	τ _{SE} / ps	τ ₃ / ps	τ ₄ / ps	τ _T / ps	τ _{GSC} / ps
CH	30,9	0,8	1,8	-	-	-	17
DEE	34,5	0,6	1,5	-	-	25	-
THF	37,4	0,3	1,1	2,0	-	357	-
DCM	40,7	0,3	0,8	2,7	-	207	-
Aceton	42,2	-	0,4	1,0	-	65	-
DMF	43,2	-	0,3	1,2	4,1	22	-
DMSO	45,1	-	0,6	1,1	6,4	13	-
ACN	45,6	-	-	0,3	3,0	13	-

Tabelle 6.2.: Ermittelte Zeitkonstanten für Tw-HTI-p-NMe₂ und deren Zuordnung zu den spezifischen Reaktionsprozessen in verschiedenen Lösungsmitteln. τ₁ beschreibt eine Relaxation aus dem FC-Bereich, τ_{SE} den Zerfall der SE und damit das Verlassen des Min_{S1Z}. τ₃ und τ₄ beschreiben lösungsmittelinduzierte Absenkungen von *T*, τ_T den Zerfall von *T* und τ_{GSC} das vibronische Kühlen des Grundzustands.

Index „SE“ wurde gewählt, da in der Signatur dieses Prozesses der Zerfall der SE ein wesentlicher, eindeutig identifizierbarer Bestandteil ist. Im Folgenden kommt es noch zum vibronischen Kühlen des Grundzustands (τ_{GSC} = 16 ps), und die Signatur einer starken Z→E-Isomerisierung bleibt bestehen. Da offensichtlich mit der Zeitkonstante τ_{SE} der angeregte Zustand komplett entleert wird, kann in diesem Fall diese Zeit eindeutig als Zeitkonstante der Isomerisierung τ_{SE} = τ_{Z→E} identifiziert werden. Aufgrund der spektralen Ähnlichkeit der isomerisierenden Zustände in HTI-p-NMe₂ und Tw-HTI-p-NMe₂ wird angenommen, dass Tw-HTI-p-NMe₂ in CH einen Zustand mit großer Ähnlichkeit zum Min_{S1Z} des planaren Derivats besetzt.

In DCM (Abb. 6.4e) wird ebenfalls ein Prozess gefunden, bei dem sich die Form des transienten Absorptionsspektrums nur geringfügig ändert. Mit einer Zeitkonstante von τ₁ = 0,3 ps findet eine Relaxation des angeregten Zustands statt. Der darauf folgende Prozess τ_{SE} = 1,1 ps zeigt den Zerfall eines GSB und einer SE, welche vom Zerfall einer schmalen ESA getrennt sind. Ein positives Signal am roten Rand des Spektrums zeigt den Aufbau einer SE im langwelligen Bereich. Das DAS dieses Prozesses hat hohe Ähnlichkeit mit dem des Zerfalls von Min_{S1Z} von HTI-p-NMe₂ in DCM. Im polaren Lösungsmittel baut sich mit dieser Zeit der Zustand *T* auf. Mit τ₃ = 2,7 ps findet eine Relaxation von *T* statt, mit welcher sich die Form des Zustands leicht ändert. Dabei wird die SE schwächer und schiebt stark in den roten Spektralbereich. Dies deutet darauf hin, dass es sich bei *T* um einen stark polaren Zustand handelt. Mit der Zeitkonstante τ_T = 208 ps wird der Zustand *T* entleert und das Molekül ist vollständig in den Grundzustand zurückgekehrt.

In DMSO (Abb. 6.4f) zeigt das DAS mit der kürzesten Zeitkonstante von τ_{SE} = 0,6 ps die charakteristische Form des Zerfalls der SE und weist erneut große Ähnlichkeit mit dem Verlassen von Min_{S1Z} im planaren Derivat auf. Eine Relaxation des FC_Z kann aufgrund der extrem kurzen Lebensdauer nicht aufgelöst werden. Mit τ_{SE} baut

6. Lösungsmittelabhängige Kontrolle des Zerfallsweges verdrillter HTI

Tw-HTI-Julo Solvent	$E_T(30)$ / kcal* mol^{-1}	τ_1 / ps	τ_{SE} / ps	τ_3 / ps	τ_4 / ps	τ_T / ps	$\tau_{n\pi^*}$ / ps
CH	30,9	1,2	17	-	-	-	381
THF	37,4	-	0,3	1,2	4,3	250	-
DCM	40,7	-	0,4	1,0	4,9	26	-
DMSO	45,1	-	-	0,8	5,0	7,0	-

Tabelle 6.3.: Ermittelte Zeitkonstanten für Tw-HTI-p-NMe₂ und deren Zuordnung zu den spezifischen Reaktionsprozessen in verschiedenen Lösungsmitteln. τ_1 beschreibt eine Relaxation aus dem FC-Bereich, τ_{SE} den Zerfall der SE und damit das Verlassen des Min_{S1Z}. τ_3 und τ_4 beschreiben lösungsmittelinduzierte Absenkungen von T , τ_T den Zerfall von T , τ_{GSC} das vibronische Kühlen des Grundzustands und $\tau_{n\pi^*}$ die Dynamik eines geringen Anteils, der bei Photonanregung den $n\pi^*$ -Zustand [Nen10] besetzt hat.

sich der Zustand T auf. Mit einer Zeit von $\tau_3 = 1,1$ ps relaxiert dieser wobei die neu aufgebaute SE so stark in den roten Spektralbereich verschoben wird, dass sie nicht mehr detektierbar ist. Mit $\tau_4 = 6,4$ ps kommt es zu einer weiteren Relaxation bevor T mit der Zeitkonstante von $\tau_T = 13$ ps zerfällt. Tw-HTI-p-NMe₂ befindet sich danach im Grundzustand, das Signal der Z→E-Isomerisierung besitzt jedoch nur noch eine sehr geringe Amplitude.

Die große Ähnlichkeit der spektralen Charakteristika von τ_{SE} mit dem Zerfall des Min_{S1Z} in HTI-p-NMe₂ existiert in allen Lösungsmitteln. Im Folgenden wird daher das lokale Minimum, welches in verdrillten HTI kurz nach der Anregung besetzt wird, ebenfalls mit Min_{S1Z} bezeichnet. Die spektralen Komponenten der DAS vom Zustand T stimmen in allen polaren Lösungsmitteln gut überein.

Tw-HTI-Julo In Tw-HTI-Julo (Abb. 6.4g-i) ist in allen Lösungsmitteln ein identisches Verhalten zu Tw-HTI-p-NMe₂ erkennbar. In CH wird nach anfänglicher Relaxation ($\tau_1 = 0,3$ ps) der Min_{S1Z} besetzt, welcher, ohne weitere stabile Zwischenzustände zu besetzen, in den Grundzustand zurückkehrt und mit hoher Wahrscheinlichkeit isomerisiert. Die Zerfallszeit von Min_{S1Z} ist mit $\tau_{SE} = \tau_{Z \rightarrow E} = 17$ ps jedoch deutlich höher als in den anderen Derivaten. Auf einer langen Zeitskala kann das extrem schwache Signal eines zusätzlichen DAS gefunden werden. Dieses wird der Besetzung eines $n\pi^*$ -Zustands unmittelbar nach Photoanregung analog zu HTI-p-NMe₂ zugeschrieben.

In polaren Lösungsmitteln ist die Relaxation nach Min_{S1Z} nicht mehr auflösbar. Das lokale Minimum wird mit τ_{SE} entleert wobei die Zeitkonstante in DMSO hierfür, aufgrund der extrem kurzen Lebensdauer, ebenfalls nicht mehr bestimmt werden kann. Aus Min_{S1Z} wird nun der Zustand T besetzt, welcher mit τ_3 eine starke Rotverschiebung der neu gebildeten SE erfährt und die Relaxation mit τ_4 nun bereits in THF und DCM sichtbar ist. Der Zustand T zerfällt mit abnehmender Lebensdauer τ_T bei zunehmender Lösungsmittelpolarität und ist in alle Lösungsmitteln deutlich

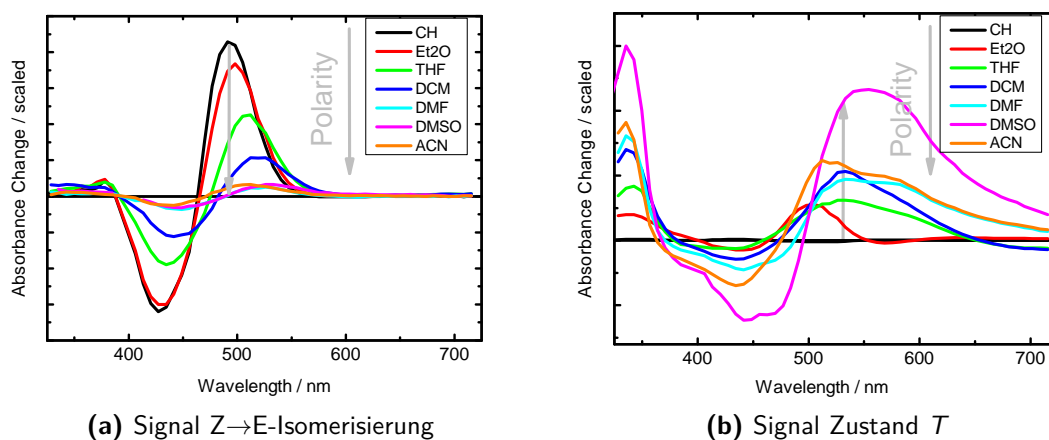


Abbildung 6.5.: Die DAS des Offsets und des Zustands *T* wurden auf die Anzahl der im transienten Experiment absorbierten Photonen skaliert. Die Wahrscheinlichkeit für eine Z→E-Isomerisierung sinkt mit steigender Lösungsmittelpolarität, während die Besetzung von *T* damit zunimmt.

schneller entleert als für Tw-HTI-p-NMe₂. Das Signal der Z→E-Isomerisierung ist in DCM sehr schwach und in DMSO kaum noch auflösbar.

Besetzungswahrscheinlichkeit der Zustände in Tw-HTI-p-NMe₂

Im Folgenden wird abgeschätzt, mit welcher Wahrscheinlichkeit die verschiedenen Zustände in Tw-HTI-p-NMe₂ besetzt werden. Dazu werden die Amplituden der DAS in den verschiedenen Lösungsmitteln auf die Anzahl der von der Probe absorbierten Photonen im jeweiligen transienten Experiment skaliert. Die Anzahl der absorbierten Photonen wird anhand der Wellenlänge, der Energie und des Durchmessers des Anregungspulses sowie der optischen Dichte der Probe bestimmt. Der Durchmesser des Abtastpulses ist in allen Experimenten nahezu identisch und wird vernachlässigt. Durch den Vergleich der Amplitude der skalierten DAS kann abgeschätzt werden in welchen Lösungsmitteln ein ausgewählter Zustand stärker oder schwächer besetzt wird. Dabei wird sich auf die relevanten Zustände Min_{S1Z}, *T* und *S*₂ (der durch die CoIn direkt in den Grundzustand des E-Isomers übergehen kann) konzentriert.

Das Signal des Zustands Min_{S1Z} ist in allen Lösungsmitteln vorhanden. Die Signalstärke variiert über den gesamten Polaritätsbereich nur geringfügig und zeigt keine eindeutige Abhängigkeit vom Lösungsmittel. Die Überlagerung der SE mit der starken ESA bei 500 nm macht aufgrund der lösungsmittelabhängigen Verschiebung der SE die Analyse ungenau. Auf die Darstellung wird daher an dieser Stelle verzichtet. Der Zustand Min_{S1Z} wird in allen Lösungsmitteln, unabhängig von deren Polarität, in etwa gleich stark besetzt.

Die Signalstärke des Zustands *T* nimmt mit steigender Polarität des Lösungsmittels sowohl im kurzwelligen Spektralbereich bei 335 nm als auch im langwelligen

Spektralbereich der charakteristischen ESA zu (Abb. 6.5b). Aufgrund der unterschiedlichen Rotverschiebung der SE variiert die Signatur von T dabei im langwelligen Bereich leicht.² Die Besetzung des Zustands T nimmt demnach mit steigender Lösungsmittelpolarität stetig zu.

Das konstante Differenzsignal zu großen Verzögerungszeiten repräsentiert die Isomerisierung vom Z- in das E-Isomer. Dabei rührt das positive Signal bei ca. 500 nm von der Absorption des erzeugten E-Isomers her, während das negative Signal bei ca. 440 nm durch die nun fehlende Absorption der isomerisierten Z-Isomere entsteht. Bei steigender Polarität des Lösungsmittels nehmen die Beträge der beiden Signale jeweils ab (Abb. 6.5a). Die stetige Abnahme des Offsetsignals zeigt, dass mit steigender Lösungsmittelpolarität die Reaktionsquantenausbeute und damit der Reaktionspfad über den Zustand S_2 stetig abnimmt.

Bei steigender Lösungsmittelpolarität nimmt die Besetzungswahrscheinlichkeit des Zustands T zu, während die Wahrscheinlichkeit der Isomerisierung in das E-Isomer abnimmt. Dies deutet darauf hin, dass T und der Grundzustand des E-Isomers über verschiedene Reaktionswege besetzt werden. Die Verzweigung des Reaktionsweges erfolgt frühestens mit dem Verlassen von Min_{S_1Z} .

6.3. Quantenausbeuten

6.3.1. Reaktionsquantenausbeute

Zur exakten Überprüfung der Abschätzungen aus dem letzten Kapitel werden die Reaktionsquantenausbeuten für die drei Derivate in den Lösungsmitteln CH, THF, DCM und DMSO gemessen und sind in Tabelle 6.4 aufgelistet. Zusätzlich wurde sie für Tw-HTI-p-NMe₂ in ACN bestimmt. Für das planare Derivat variieren diese nur in geringem Ausmaß und bewegen sich zwischen $\Phi_{Z \rightarrow E} = 32\%$ in CH und $\Phi_{Z \rightarrow E} = 15\%$ in DMSO. Sie zeigen eine leichte Abnahme bei steigendem $E_T(30)$ -Wert. Dies könnte durch die steigende Lebensdauer im angeregten Zustand verursacht sein, wodurch nicht detektierbare Zerfallsprozesse wahrscheinlicher werden. Die Quantenausbeutemessungen des planaren HTI zeigen jedoch auch, dass in dieser Größenordnung unsystematische Variationen liegen können (Kap. 4.3).

In den verdrillten Derivaten hingegen ist die Quantenausbeute sehr stark lösungsmittelabhängig. In Tw-HTI-p-NMe₂ variiert diese von $\Phi_{Z \rightarrow E} = 56\%$ in CH bis hin zu $\Phi_{Z \rightarrow E} = 1,8\%$ in DMSO und $\Phi_{Z \rightarrow E} = 1,2\%$ in ACN. Selbst bei Lösungsmitteln von mittlerer Polarität wie THF und DCM ist die Quantenausbeute im Vergleich zu CH auf die Hälfte bzw. auf ein Viertel gesunken. Für Tw-HTI-Julo ist ein ähnliches

²Die nahe beieinander liegenden Zeitkonstanten τ_4 und τ_T in DMSO führen dazu, dass die Komponente von T dort stark überschätzt ist weshalb sie in dieser Auswertung deutlich oberhalb der Kurve in ACN liegt.

Solvent	HTI-p-NMe ₂	Tw-HTI-p-NMe ₂	Tw-HTI-Julo
CH	32	56	44
THF	29	28	2,5
DCM	20	15	0,3
DMSO	15	1,8	0,2
ACN	-	1,2	-

Tabelle 6.4.: Reaktionsquantenausbeuten der Z→E-Richtung für HTI-p-NMe₂, Tw-HTI-p-NMe₂ und Tw-HTI-Julo. Die Quantenausbeuten sind in Prozent angegeben. Sie weisen einen relativen Fehler von 23 % auf.

Verhalten beobachtbar. Die Quantenausbeute sinkt stetig mit steigender Lösungsmittelpolarität. Während in CH diese immer noch auf einem sehr hohen Niveau liegt ($\Phi_{Z \rightarrow E} = 44\%$), fällt sie in THF bereits auf $\Phi_{Z \rightarrow E} = 2,5\%$ ab und in DMSO isomerisiert Tw-HTI-Julo mit $\Phi_{Z \rightarrow E} = 0,2\%$ nahezu nicht mehr.

Die extrem starke Lösungsmittelabhängigkeit der verdrillten Derivate lässt vermuten, dass hier mit steigender Lösungsmittelpolarität ein Zustand besetzt wird in welchem die Wahrscheinlichkeit einer Z→E-Isomerisierung sehr gering ist.

6.3.2. Fluoreszenzquantenausbeute

Die Fluoreszenzquantenausbeuten der drei Derivate sind vollständig in [Wie16] (Tabelle 1) aufgelistet und sind in allen Fällen sehr gering ($< 0,4\%$). Eine Deaktivierung der angeregten Zustände über einen optischen Übergang kann daher in Relation zu anderen dunklen Deaktivierungsmechanismen vernachlässigt werden. Die Quantenausbeuten zeigen keine eindeutige lösungsmittelabhängige Tendenz, jedoch ist diese für Tw-HTI-p-NMe₂ in CH und DMSO gleich groß, obwohl die Zerfallszeiten im Verhältnis 1:7 stehen. In Tw-HTI-Julo wird diese Diskrepanz noch deutlicher. Während die Zerfallszeiten in CH und DCM in der selben Größenordnung liegen, ist die Quantenausbeute in DCM um das 33-Fache geringer. Die fluoreszierenden Zustände der verdrillten HTI scheinen in polaren Lösungsmitteln eine stark verringerte Wahrscheinlichkeit für einen optischen Übergang zu besitzen. Ein verringerter Überlapp der Wellenfunktionen des Grundzustands und des angeregten Zustands ist ein Indiz für eine starke geometrische Änderung des fluoreszierenden Zustands gegenüber dem FC_Z.

6.4. Zeitaufgelöste Fluoreszenz

In [Wie16] wurden für Tw-HTI-p-NMe₂ zeitaufgelöste Fluoreszenzmessungen in DEE, THF, DCM und DMSO durchgeführt. Graphische Darstellungen für diese

Messungen sind in [Wie16] in den Abbildungen Figure 5a, S9, S10 und S11 zu finden. Dabei wurden in den polaren Lösungsmitteln je zwei fluoreszierende Zustände mit unterschiedlichen Emissionswellenlängen gefunden.

Der Zustand mit der jeweils kurzwelligen Fluoreszenz zerfällt mit einer Zeitkonstante von weniger als 5 ps. Das obere Limit ergibt sich aus der bestmöglichen Zeitauflösung des Experiments. Im Rahmen der Zeitauflösung stimmen die Lebensdauern der fluoreszierenden Zustände mit den Lebensdauern von Min_{S1Z} überein. Das Maximum des optischen Übergangs liegt zwischen 525 nm in DEE und 575 nm in DMSO. Die spektrale Position der Fluoreszenz stimmt gut mit der Position der SE aus Min_{S1Z} überein. Der kurzlebige fluoreszierende Zustand wird daher Min_{S1Z} zugeordnet.

Die zum kurzlebigen Zustand rotverschobene Fluoreszenz zerfällt in allen Fällen mit einer Zeit, welche eindeutig dem Zerfall von Zustand T zugeordnet werden kann. Die spektrale Lage dieser Fluoreszenz ist dabei stark lösungsmittelabhängig und variiert von ca. 560 nm in DEE bis zu ca. 700 nm in DMSO. Der Aufbau der Besetzung von T kann aufgrund der begrenzten Zeitauflösung nicht bestimmt werden. Ob T bereits bei Photoanregung, oder sequenziell aus Min_{S1Z} heraus besetzt wurde, ist aus den zeitaufgelösten Fluoreszenzmessungen nicht zu ermitteln.

Unter Zuhilfenahme des Verhältnisses der emittierten Photonen aus Min_{S1Z} und T aus den zeitaufgelösten Fluoreszenzmessungen wurde in [Wie16] eine Strickler-Berg-Analyse [SB62] der absorbierenden und emittierenden Zustände vorgenommen. Diese zeigt, dass das Übergangsdipolmoment von T im Vergleich zu Min_{S1Z} deutlich verringert ist. T dürfte im Vergleich zu FC_Z und Min_{S1Z} starken geometrischen Änderungen ausgesetzt sein.

6.5. Diskussion

6.5.1. Das planare Molekül

Für planare HTI ist der Reaktionsmechanismus weitgehend geklärt [Mae14]. Stark substituierte HTI zeigen eine mittlere Solvatochromizität in der Absorption, einen geringen Einfluss des Lösungsmittels auf die Reaktionsquantenausbeuten und emittieren aus nur einem besetzten angeregten Zustand. Die Isomerisierungszeiten $\tau_{Z \rightarrow E}$ steigen mit zunehmender Polarität des Lösungsmittels durch die Stabilisierung eines polaren Min_{S1Z} an. HTI-p-NMe₂ zeigt alle diese Eigenschaften und kann daher vollständig nach dem Modell in Kapitel 4.5.2 mit einer Rotation um die C=C Doppelbindung beschrieben werden.

6.5.2. Tw-HTI-p-NMe₂

Die verdrillten HTI zeigen nach Photoanregung ein stark verändertes Verhalten, das nicht mehr alleine durch das zuvor ausgeführte Modell des planaren Moleküls beschrieben werden kann.

Der Grenzfall: unpolares Lösungsmittel In unpolarem CH sind die Absorption, die Fluoreszenz und die Kinetik im angeregten Zustand für Tw-HTI-p-NMe₂ sehr ähnlich zu HTI-p-NMe₂. Die Fluoreszenz ist nicht verbreitert und weist einen geringen Stokes-Shift auf. Die transiente Absorption zeigt eine sehr schnelle Relaxation in das Minimum Min_{S₁Z} des angeregten Zustands. Dieser weist die selben Charakteristika auf wie im planaren Derivat. Mit dem Verlassen des Min_{S₁Z} kehrt das verdrillte Derivat über eine konische Durchschneidung in den Grundzustand zurück. Dabei kommt es zur effizienten Isomerisierung. Trotz der im Grundzustand vorliegenden Vordrehung um die C-C-Einfachbindung kann die Reaktion von Tw-HTI-p-NMe₂ in CH durch einen Reaktionspfad entlang der C=C-Doppelbindung nach dem Modell für planare HTI beschrieben werden. Der beschleunigte Zerfall von Min_{S₁Z} ($\tau_{Z \rightarrow E} = 1,8$ ps) und die erhöhte Isomerisierungsquantenausbeute ($\Phi_{Z \rightarrow E} = 56$ %) sind vermutlich die Folge dieser Verdrillung, welche auch im angeregten Zustand zu Beginn vorliegt und zu kleinen Änderungen der Potentialoberfläche des S₁ führt.

Der Grenzfall: stark polare Lösungsmittel In stark polaren Lösungsmitteln wie DMSO besitzt Tw-HTI-p-NMe₂ ein stark geändertes Verhalten des angeregten Zustands. Stationäre Messungen zeigen eine duale Fluoreszenz, was auf die Besetzung von zwei verschiedenen, fluoreszierenden Zuständen hinweist. Diese Zustände können in zeitaufgelösten Fluoreszenzmessungen eindeutig getrennt werden. Das stationäre Spektrum teilt sich auf in eine kurzweilige, sehr schnell zerfallende Bande und eine langweilige Bande mit deutlich längerer Lebensdauer (T). Der langweilig fluoreszierende Zustand muss dabei starken geometrischen Änderungen bei der Besetzung aus dem FC_Z heraus ausgesetzt sein. In den transienten Absorptionsmessungen sieht man, dass der Zustand, welcher unmittelbar nach der Photoanregung besetzt wird, dem Minimum Min_{S₁Z} entspricht. Aus diesem Zustand war in CH der Übergang in den S₂ und damit in Richtung Photoisomerisierung möglich. Jetzt wird Min_{S₁Z} jedoch in weniger als einer Pikosekunde verlassen und der geometrisch stark veränderte Zustand T besetzt. Dieser kehrt mit der Lebensdauer von τ_T in den Grundzustand zurück. Die stark unterdrückte Photoisomerisierung ($\Phi_{Z \rightarrow E} = 1,8$ % in DMSO) deutet darauf hin, dass aus T die zur Isomerisierung notwendige konische Durchschneidung *CoIn_{AC/S}* nicht zugänglich ist.

Lösungsmittel mittlerer Polarität In Lösungsmitteln mit einer Polarität zwischen CH und DMSO sieht man einen kontinuierlichen Übergang zwischen diesen beiden Grenzfällen. In der stationären Fluoreszenz in DEE, THF und DCM ist noch

keine duale Fluoreszenz zu beobachten. Jedoch wird das Maximum der Emission mit steigender Lösungsmittelpolarität sehr stark zu längeren Wellenlängen verschoben und sie zeigt ein verbreitertes Spektrum. In Aceton und DMF ist noch kein zweites Fluoreszenzmaximum, jedoch deutlich der Beitrag einer zweiten Bande in den Flanken des Fluoreszenzspektrums zu erkennen. Durch die zeitaufgelösten Messungen kann gezeigt werden, dass die verbreiterten Spektren aus einer Überlagerung einer schnell zerfallenden, kurzweilig emittierenden Bande und einer dazu rot verschobenen Bande aus dem Zustand T mit deutlich längerer Lebensdauer herrühren. Dabei wird nach Photoanregung zuerst das Minimum des S_1 besetzt, bevor es mit steigenden $E_T(30)$ -Werten zu einer zunehmenden Besetzung von T und damit zu einer beschleunigten Entleerung von Min_{S1Z} kommt. Die Unzugänglichkeit von $\text{CoIn}_{AC/S}$ aus T bedingt die fallenden Reaktionsquantenausbeute bei zunehmender Polarität.

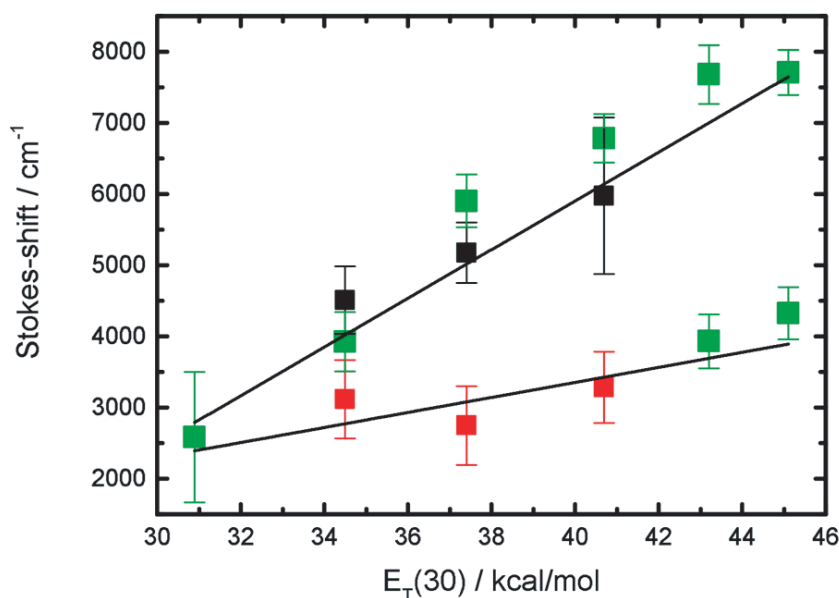


Abbildung 6.6.: Der Stokes-Shift der Fluoreszenz für die Zustände Min_{S1Z} und T ist gegen den $E_T(30)$ -Wert des Lösungsmittels aufgetragen. Die Werte für die grünen Datenpunkte wurden der stationären Fluoreszenz, für die schwarzen und roten Punkte aus der zeitaufgelösten Fluoreszenz entnommen. Die linearen Anpassungen verdeutlichen die deutlich höhere Polarität von T . Nachgedruckt mit der Erlaubnis von [Wie16]. Copyright 2016 American Chemical Society.

Die Polarität von Min_{S1Z} und T Aus einer Kombination der stationären und der zeitaufgelösten Fluoreszenzspektren kann für die zwei fluoreszierenden Zustände deren Rotverschiebung in Abhängigkeit von der Polarität des Lösungsmittels abgeschätzt werden. Dazu wurde in [Wie16] aus den zeitaufgelösten Emissionsmessungen jeweils der Stokes-Shift der kurzweilig und der langweilig fluoreszierenden Bande gegenüber dem $E_T(30)$ -Wert des Lösungsmittels aufgetragen. Zusätzlich wurde aus

der dualen, stationären Fluoreszenz die Maxima der fluoreszierenden Banden extrahiert und in die Auswertung mit eingebunden. Dabei wird sofort sichtbar (Abb. 6.6), dass die kurzwellige Emission aus $\text{Min}_{S_{1Z}}$ eine deutlich schwächere Lösungsmittelabhängigkeit aufweist als die langwellige Emission aus T . Aus einer linearen Anpassung des Stokes-Shift kann die Polarität des angeregten Zustands abgeschätzt werden.³ Für $\text{Min}_{S_{1Z}}$ erhält man eine Steigung von ca. $m = 1,2 \cdot 10^2$ mol/kcal/cm. Diese Abhängigkeit entspricht sehr gut der des planaren Derivats HTI-p-NMe₂ ($m = 1,2 \cdot 10^2$ mol/kcal/cm). Dies bestätigt die bisherige Annahmen, dass es sich bei $\text{Min}_{S_{1Z}}$ sowohl für HTI-p-NMe₂ als auch Tw-HTI-p-NMe₂ um einen Zustand mit sehr ähnlichen geometrischen wie elektronischen Eigenschaften handelt. Die Steigung für die lineare Anpassung des Zustands T ist mit ca. $m = 3,4 \cdot 10^2$ mol/kcal/cm deutlich größer. Bei T handelt es sich demnach um einen Zustand mit bedeutend größerem Dipolmoment.

Dasselbe Verhalten zeigt auch eine Analyse der transienten Messungen. Hier ist die Rotverschiebung der SE des $\text{Min}_{S_{1Z}}$ bei steigender Lösungsmittelpolarität nur sehr gering. Die SE, die im roten Spektralbereich von T zu sehen ist, macht hingegen im schwach polaren Lösungsmittelbereich bereits große Sprünge ins Rote und ist in stark polaren Lösungsmitteln durch die begrenzte Detektion nicht mehr sichtbar.

Die Besetzung der relevanten Zustände Die geringe Solvatochromizität der stationären Absorption weist darauf hin, dass der stark polare Zustand T nicht bereits mit der Anregung in den FC_Z besetzt wird. Aus den Spektren der transienten Absorption kann entnommen werden, dass in allen Lösungsmitteln unmittelbar nach der Photoanregung exklusiv der Zustand $\text{Min}_{S_{1Z}}$ besetzt wird. Spektrale Anteile des Zustands T können zu frühen Zeiten nicht entdeckt werden. Ebenso zeigt die Intensität des transienten Signals keine signifikanten Abweichungen bei einer Änderung des Lösungsmittels. In den Fluoreszenzmessungen kann auch in stark polaren Lösungsmitteln eine starke Emission [Wie16] aus $\text{Min}_{S_{1Z}}$ detektiert werden. Nach dem Verlassen des FC_Z wird demnach sequentiell das Minimum $\text{Min}_{S_{1Z}}$ besetzt. Erst mit dem Zerfall von $\text{Min}_{S_{1Z}}$ kann T besetzt werden.

Der Vergleich mit HTI-p-NMe₂ und der Reaktion vom Tw-HTI-p-NMe₂ in CH zeigt, dass aus dem lokalen Minimum $\text{Min}_{S_{1Z}}$ ein Zugang zum S_2 und damit zur Photoisomerisierung besteht. Die Entleerung von $\text{Min}_{S_{1Z}}$ wird mit zunehmendem $E_T(30)$ -Wert beschleunigt. Dies steht im Gegensatz zur Erhöhung der Lebensdauer in HTI-p-NMe₂. Die Umkehr dieses Verhaltens ist durch die Existenz des zweiten, sehr polaren, Zustands T zu erklären. Mit zunehmender Lösungsmittelpolarität wird dieser

³Über den Einfluss des Lösungsmittels auf den Stokes-Shift kann das Dipolmoment des angeregten Zustands berechnet werden [Lip55, MKK56]. In dieser Rechnung wird die Lösungsmittelpolarität jedoch durch den Brechungsindex und die Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels beschrieben. Aus dem Vergleich des Stokes-Shift mit dem $E_T(30)$ -Wert lässt sich daher das Dipolmoment der HTI nicht berechnen, jedoch seine relative Größe abschätzen.

Zustand gegenüber Min_{S1Z} energetisch abgesenkt, was zur Folge hat, dass die Barriere zwischen den Zuständen verringert wird. Mit steigender Lösungsmittelpolarität steigt demnach ebenfalls die Besetzungswahrscheinlichkeit von T , was durch die zunehmende Signalstärke der DAS des Zustands T in den transienten Messungen gezeigt werden konnte. Mit zunehmender Besetzungswahrscheinlichkeit von T nimmt die Wahrscheinlichkeit einer Isomerisierung in das E-Isomer ab. Ein Zugang zu S_2 ist demnach von T aus nicht möglich, wodurch auch die konische Durschschneidung $\text{CoIn}_{AC/S}$ nicht erreichbar ist.

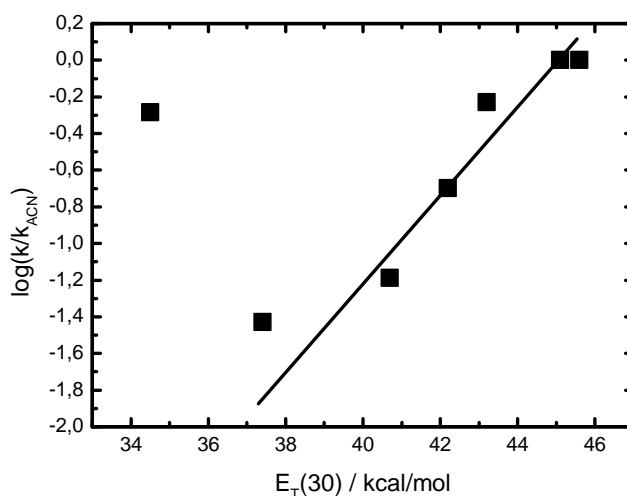


Abbildung 6.7.: Der Logarithmus der Zerfallsraten von T (in Relation zur Rate in ACN) ist gegen die Lösungsmittelpolarität aufgetragen. Wie bereits in der Hammett-Analyse in Kapitel 4 diskutiert, beschreibt dieser Term die Wahrscheinlichkeit des Übergangs aus T in einen anderen Zustand. Eine lineare Anpassung im stark polaren Bereich (DCM-ACN) zeigt systematische Abweichungen für kleine Polaritäten. Im schwach polaren Bereich ist der Zerfall von T deutlich schneller als erwartet. Die Abweichungen nehmen mit fallender Polarität zu.

Der Zerfall von T Die Lebensdauer von T ist ebenfalls stark abhängig von der Lösungsmittelpolarität. Ein Vergleich der Zerfallsraten $k_T = 1/\tau_T$ lässt eine lineare Beschleunigung des Zerfalls mit steigendem $E_T(30)$ -Wert in polaren Lösungsmitteln erkennen (Abb. 6.7). Bei hohen Polaritäten führt eine starke energetische Absenkung von T demnach direkt zu einer erhöhten Wahrscheinlichkeit für eine interne Konversion (IC) von T zurück in den Grundzustand des Z-Isomers. In DEE und THF gibt es deutliche Abweichungen von dem linearen Verhalten. Der Zerfall von T erfolgt mit höherer Geschwindigkeit als erwartet. Im Vergleich zu DCM ist die energetische Stabilisierung von T gegenüber Min_{S1Z} gering und der Zerfall von T über die IC sehr langsam. In diesem Fall ist es dem Molekül möglich von T zurück in Min_{S1Z} zu gelangen und von dort mit hoher Wahrscheinlichkeit zu isomerisieren. Die

zusätzliche Rate beschleunigt den Zerfall von T . Mit sinkendem $E_T(30)$ -Wert nimmt die Stabilisierung von T und damit der Energieunterschied zu $\text{Min}_{S_{1Z}}$ immer weiter ab und die Rate für die Entleerung von T damit zu. In unpolaren Lösungsmitteln wird T nicht stabilisiert und liegt energetisch oberhalb von $\text{Min}_{S_{1Z}}$. In diesem Fall wird T also gar nicht erst besetzt und die vollständige Reaktion läuft über einen Übergang in den S_2 .

Der Einfluss der Viskosität Der Einfluss der Viskosität auf den Zerfall des angeregten Zustands war bei planaren HTIs zu vernachlässigen. Da bei diesen Derivaten der Zerfall des S_1 nur über eine Reaktionskoordinate möglich ist, hat eine Änderung der Lösungsmittelviskosität nur eine Variation der Lebensdauer, nicht jedoch der Besetzungswahrscheinlichkeit der sequentiell besetzten Zustände, zur Folge. Durch die erschwerte Bewegung entlang der Doppelbindungsordinate kommt es zu einer verlängerten Aufenthaltsdauer in $\text{Min}_{S_{1Z}}$. In DMSO ist die Lebensdauer des planaren HTI-p-NMe₂ in $\text{Min}_{S_{1Z}}$ zu der im ähnlich polaren, jedoch deutlich weniger viskosen ACN erhöht.⁴

Im unpolaren Lösungsmittel ändert sich für Tw-HTI-p-NMe₂ nichts an diesem Verhalten. Fluoreszenzmessungen [Wie16] zeigen eine Verlängerung der Lebensdauer bei steigender Viskosität, jedoch keine Besetzung eines zweiten fluoreszierenden Zustands. Durch eine gesteigerte Lösungsmittelviskosität kann keine Besetzung von T erzwungen werden.

In polaren Lösungsmitteln jedoch werden von $\text{Min}_{S_{1Z}}$ aus die Zustände T und S_2 besetzt. Eine unterschiedliche Viskositätsabhängigkeit der beiden Reaktionswege kann hier zu einer Veränderung der Besetzungswahrscheinlichkeit führen. Die Lebensdauer von $\text{Min}_{S_{1Z}}$ liegt mit $\tau_{SE} = 0,6$ ps in DMSO deutlich über der in ACN ($\tau_{SE} < 0,3$ ps) und Aceton ($\tau_{SE} = 0,3$ ps). Die erschwerte Bewegung entlang der Reaktionskoordinaten führt zu einer verlängerten Aufenthaltsdauer in $\text{Min}_{S_{1Z}}$. Die Reaktionsquantenausbeute ist bei leicht größerer Polarität in ACN mit $\Phi_{Z \rightarrow E} = 1,2\%$ etwas geringer als in DMSO ($\Phi_{Z \rightarrow E} = 1,8\%$). Innerhalb der Fehlergrenzen und unter Beachtung der leicht erhöhten Polarität von ACN liegen die Reaktionsquantenausbeuten in beiden Lösungsmitteln sehr nahe beieinander. Im viskosen DMSO ist der Reaktionsweg in Richtung des S_2 demnach in etwa genauso stark gehindert wie der Weg in Richtung T . Die beiden Reaktionskoordinaten sind in ähnlicher Weise viskositätsabhängig und die Bewegung entlang dieser zieht demnach ähnlich große geometrische Änderungen nach sich. Das Verzweungsverhältnis kann durch die Viskosität nicht effektiv beeinflusst werden.

Der Zerfall von T wiederum zeigt keine Abhängigkeit von der Lösungsmittelviskosität. Sowohl in ACN, als auch in DMSO, wird eine Lebensdauer von $\tau_T = 13$ ps gemessen. Die interne Konversion von T in den S_0 erfolgt ohne größere geometrische

⁴ $\eta_{DMSO} = 2,0$ und $\eta_{ACN} = 0,3$

Änderung. Die Rückkehr in die geometrische Ausgangsposition des Grundzustands kann aufgrund ihrer hohen Rate nicht detektiert werden.

6.5.3. Tw-HTI-Julo

Im Derivat Tw-HTI-Julo ist die NMe₂-Substitution über mehrere Methylgruppen an den ortho-Positionen des Stilbenrings verknüpft (Abb. 6.1). Dadurch wird die Rotation der NMe₂-Gruppe um die Einfachbindung zum Stilbenring verhindert und die gesamte Stilbenhälfte des Derivats in einer planaren Konformation fixiert. Die somit gehinderte Beweglichkeit der NMe₂-Gruppe hat eine stärkere Wirkung als Donor zur Folge (vgl. σ^+ -Wert) und eine leicht gesteigerte Polaritätsabhängigkeit ist zu erwarten.

In CH existiert nach Photoanregung nur ein emittierender Zustand mit geringem Stokes-Shift. Der Min_{S1Z} zerfällt mit einer Zeit $\tau_{Z \rightarrow E} = 17ps$ ohne weitere stabile Zwischenzustände zu besetzen. Die größere Lebensdauer gegenüber Tw-HTI-p-NMe₂ ist Folge einer erhöhten Barriere in den S₂ welche der veränderten Konfiguration des angeregten Zustands durch die gesteigerte Donierung zuzuschreiben ist. Min_{S1Z} wird vollständig über den S₂ entleert und T ist für das Derivat nicht zugänglich. Die Reaktionsquantenausbeute erreicht dadurch mit $\Phi_{Z \rightarrow E} = 44\%$ einen sehr hohen Wert.

In polaren Lösungsmitteln wird nach der Photoanregung ebenfalls ausschließlich Min_{S1Z} besetzt. Von hier aus wird nun zusätzlich der Kanal in T geöffnet, wodurch sich der Reaktionsweg verzweigt und ein weiterer emittierender Zustand besetzt wird. Dabei wird Min_{S1Z} in unter einer Pikosekunde wieder entleert. Mit zunehmender Lösungsmittelpolarität steigt durch die induzierte Stabilisierung des sehr polaren Zustands T dessen Besetzungswahrscheinlichkeit. Gleichzeitig fällt diejenige von S₂ und damit auch die Reaktionsquantenausbeute. Die große Barriere in den S₂ bewirkt eine sehr starke Verschiebung der Besetzungswahrscheinlichkeit in Richtung T sobald dieser durch seine Stabilisierung zugänglich wird. Zudem ist T durch seine höhere Polarität bereits in schwach polaren Lösungsmitteln sehr stark abgesenkt. Eine verglichen mit Tw-HTI-p-NMe₂ verringerte Reaktionsquantenausbeute in polaren Lösungsmitteln ist die Folge. Der Zerfall von T wird zudem durch dessen starke Polarität mit zunehmender Lösungsmittelpolarität beschleunigt.

Bei der Zunahme der Lösungsmittelpolarität zeigt Tw-HTI-Julo die selben Veränderungen der Reaktionswege wie Tw-HTI-p-NMe₂. Während in CH die Reaktion exklusiv über die Rotation der Doppelbindung verläuft, wird in DMSO nahezu ausschließlich T besetzt und die Isomerisierung komplett verhindert. Der Zustand T hat in Tw-HTI-Julo die selben Eigenschaften wie in Tw-HTI-p-NMe₂.

6.6. Entwicklung eines Modells

6.6.1. Die Reaktionskoordinate von T

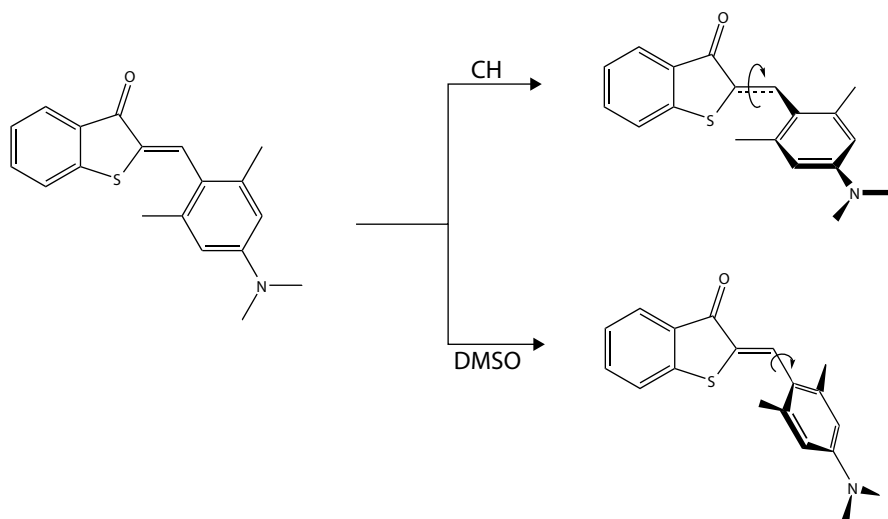


Abbildung 6.8.: Modell für die Reaktionswege verdrehter HTI in unpolarem CH und stark polarem DMSO. In CH kommt es zu einer Rotation um die Doppelbindung, was eine Isomerisierung zur Folge hat. In DMSO wird durch die Rotation um die zentrale Einfachbindung ein TICT gebildet, nach dessen Zerfall das Molekül in das Edukt zurückkehrt.

Die Derivate Tw-HTI-p-NMe₂ und Tw-HTI-Julo besitzen je eine zentrale C-C Einfachbindung und eine zentrale Doppelbindung, um deren Achse eine Drehung und damit größere geometrische Änderungen möglich sind. Beide Moleküle sind durch die sterischen Wechselwirkungen der ortho-Substitutionen im Grundzustand um die zentrale C-C-Einfachbindung ausgelenkt. Die zentrale C=C Doppelbindung ist davon nicht beeinflusst und weiterhin planar. Tw-HTI-p-NMe₂ besitzt eine weitere Bindung, um welche eine Rotation möglich ist: die C-N Einfachbindung zwischen Aminsubstituent und Stilbenring.

Für die stark mit Elektronen donierten Systeme konnte im unpolaren Lösungsmittel die Reaktionskoordinate eindeutig identifiziert werden. Sie lässt sich exklusiv durch eine Drehung um die zentrale C=C Doppelbindung beschreiben, was durch die hohe Reaktionsquantenausbeute, dem identischen Verhalten der ESA verglichen mit dem planaren System sowie der geringen Rotverschiebung der Fluoreszenz und deren geringen spektrale Breite bestätigt wird. Im stark polaren Lösungsmittel wird jedoch nahezu ausschließlich der Zustand *T* über eine weitere Reaktionskoordinate besetzt.

Um Informationen über die Reaktionskoordinaten von *T* zu erhalten, ist ein Blick auf stark Donor-Akzeptor-substituierte Systeme notwendig. In solchen Systemen kann es im angeregten Zustand durch eine Drehung um eine Einfachbindung zu einem effektiven Entkoppeln der Konjugation zweier Molekülhälften kommen

[GRR03, YH16, Rur99, Yan04]. Dadurch entsteht durch eine Ladungstrennung ein hochpolarer TICT-Zustand. Dessen hohe Polarität führt bei einer Zunahme der Lösungsmittelpolarität zu einer energetischen Absenkung und damit zu einer steigenden Besetzungswahrscheinlichkeit und einer starken Rotverschiebung seiner Fluoreszenz [LLR93, Yan06]. In zu HTI verwandten, stark Donor-Akzeptor-substituierten Stilbenen [PPR03, GG89, Ern08] kann die Dynamik des angeregten Zustands mithilfe eines TICT-Zustands vollständig beschrieben werden [Sin13, YL15]. Der TICT wird durch die Drehung einer der zentralen Einfachbindungen gebildet. Er kehrt über eine IC in das Edukt zurück. Mit zunehmender Besetzungswahrscheinlichkeit des TICTs wird der Zugang zur konischen Durchschneidung, die in das Produkt führt, kleiner und damit die Reaktionsquantenausbeute geringer. Die Bildung eines TICTs kann durch Unterbinden der Drehung um die Einfachbindung verhindert werden [Kar08, LLR93, Rur99, Mau99]. Durch eine Vordrehung um die Einfachbindung kann die Bildung eines TICTs dagegen erleichtert werden [MR02, Sas14].

In den Derivaten Tw-HTI-p-NMe₂ und Tw-HTI-Julo sind alle Eigenschaften, die in den oben genannten Systemen die Bildung eines TICTs ermöglichen, identifiziert worden. Bei *T* handelt es sich also um einen hoch polaren Zustand, welcher durch eine Drehung um eine C-C-Einfachbindung gebildet wird. Bei dieser handelt es sich um die zentrale C-C Bindung, welche die Stilben- mit der Thioindigohälfte verbindet. Eine Drehung um die C-N Bindung zwischen Stilbenring und p-NMe₂-Substituent kann ausgeschlossen werden, da sich bei der Fixierung dieser Achse in Tw-HTI-Julo der Zerfallsweg des angeregten Zustands nicht ändert. Durch die Wahl der Lösungsmittelpolarität kann bestimmt werden entlang welcher Koordinate, der Einfach- oder der Doppelbindung, der Reaktionsweg verläuft (Abb. 6.8).

Die Bedingungen für die Besetzung des TICT in den beschriebenen stark mit Elektronen donierten Systemen beinhalten zum einen eine starke Vordrehung um die C-C Einfachbindung. Im planaren HTI-p-NMe₂ wurde selbst in polaren Lösungsmitteln kein TICT gefunden und auch für HTI-Julolidin (Kap. 4) sind hierfür keine Indizien gefunden worden. Zum anderen ist ein polares Lösungsmittel für die Besetzung des TICTs notwendig. In unpolarem CH ist eine Verdrillung im angeregten Zustand nicht möglich. Erst durch die Stabilisierung des TICTs durch eine polare Umgebung öffnet sich der Zugang zu diesem und seine Besetzung ist möglich.

6.6.2. Das Modell

Anhand der umfassenden experimentellen Daten wurde ein Modell für den Reaktionsweg im angeregten Zustand stark mit Elektronen donierter und verdrillter HTI entwickelt. Die Potentialflächen der verschiedenen Zustände (Min_{S1Z}:blau, *T*:orange, *S*₂:rot), die Reaktionswege (gelb) und die Übergänge in den Grundzustand (*CoIn*_{AC/S}, IC, Fluoreszenz) sind in Abbildung 6.9 für unpolare (a), schwach polare (b) und

für stark polare (c) Lösungsmittel dargestellt. Die Pfeile deuten dabei, von $\text{Min}_{S_{1Z}}$ ausgehend, die unterschiedlichen Reaktionswege an und deren Linienstärke die Wahrscheinlichkeit für diesen Weg. Die Quantenausbeuten für die optischen Übergänge (Fluoreszenz, SE) sind sehr gering und nur zur Veranschaulichung der Messsignale eingezeichnet. Die C-C Koordinate beschreibt die Rotation um die zentrale Einfachbindung. Die C=C Koordinate beschreibt den Reaktionsweg entlang der zentralen Doppelbindung, welche eine Kombination der Reaktionskoordinaten *twist*, *pyramidalization* und *tilt* darstellt und vereinfacht durch eine Rotation der Doppelbindung beschrieben wird. In den verdrillten Systemen sind diese Koordinaten noch mit dem *twist* um die C-C Einfachbindung zu ergänzen. Das lokale Minimum $\text{Min}_{S_{1Z}}$ der verdrillten Systeme kann nicht die exakt gleichen Koordinaten wie im planaren Fall aufweisen. Würde diese Konfiguration eingenommen werden und die sterischen Wechselwirkungen der o-Me Substituenten keine Rolle mehr spielen, wäre Tw-HTI-p-NMe₂ an dieser Position gleichzusetzen mit einer etwas stärker mit Elektronen donierten planaren Substitution. Jedoch wird im verdrillten System in polaren Lösungsmitteln von $\text{Min}_{S_{1Z}}$ aus der TICT erreicht, während in planaren Systemen keine derartigen Zustände beobachtet wurden.⁵

Die Reaktionswege in polaren und unpolaren Lösungsmitteln lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- Das Molekül besitzt im Franck-Condon-Bereich (FC_Z) eine signifikante Verdrillung der C-C Einfachbindung, welche unabhängig von der Wahl des Lösungsmittels ist. Die C=C Doppelbindung bleibt davon unbeeinflusst.
- In allen Lösungsmitteln führt eine sehr schnelle Relaxation (τ_1) zur Besetzung von $\text{Min}_{S_{1Z}}$, der eine große spektrale Ähnlichkeit zum $\text{Min}_{S_{1Z}}$ des planaren HTI-p-NMe₂ aufweist. Aufgrund dieser Ähnlichkeit kann davon ausgegangen werden, dass die Doppelbindungsordinate analog zur Isomerisierung planarer Derivate während dieser Relaxation mit einbezogen wird.
- In **unpolaren Lösungsmitteln** (Abb. 6.9a) fehlt eine stabilisierende Dipol-Dipol-Wechselwirkung zwischen dem polaren Zustand T und dem Lösungsmittel. Der Kreuzungspunkt TS_T zwischen S_1 und T liegt deshalb so hoch, dass eine Besetzung von T während der kurzen Verweildauer in $\text{Min}_{S_{1Z}}$ nicht möglich ist. $\text{Min}_{S_{1Z}}$ wird vollständig durch einen Übergang in den S_2 entleert ($\tau_{Z \rightarrow E}$). In diesem steht den verdrillten Molekülen der Zugang zu den konischen Durchschneidungen $\text{CoIn}_{AC/S}$ und damit zur Isomerisierung offen.

⁵Eine quantitative Aussage über Auslenkung entlang der *twist*-Koordinate kann anhand der experimentellen Daten jedoch nicht getätigt werden. Ebenso wenig ist eine Aussage über die exakten Winkel entlang der Doppelbindungsordinate möglich. Daher sind die Positionen der einzelnen Zustände qualitativ und ohne exakte Werte der Koordinaten dargestellt. Die Darstellung der Koordinaten ist nicht zwingenderweise linear.

6. Lösungsmittelabhängige Kontrolle des Zerfallsweges verdrillter HTI

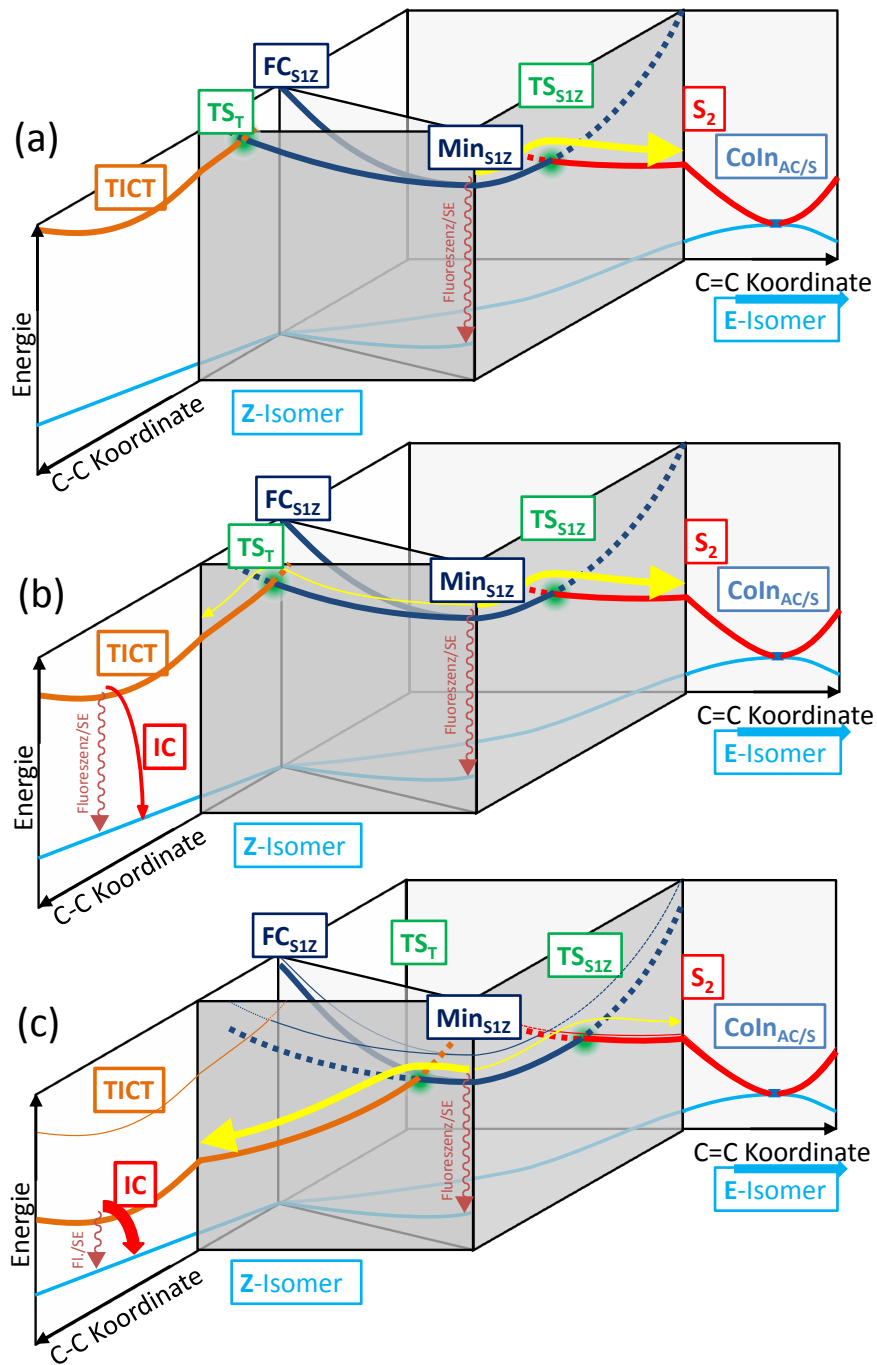


Abbildung 6.9.: Modell für die Reaktionswege verdrillter HTI in (a) unpolaren, (b) schwach polaren und (c) stark polaren Lösungsmitteln. Die Reaktion beginnt immer in FC_Z und führt von dort in das lokale Minimum Min_{S1Z} . Von dort aus zeigen die Pfeile die möglichen Reaktionswege. Die Strichstärke symbolisiert die Wahrscheinlichkeit des gewählten Pfades.

- In **schwach polaren Lösungsmitteln** (Abb. 6.9b) wird der stark polare T energetisch so weit abgesenkt, dass eine Besetzung aus $\text{Min}_{S_{1Z}}$ möglich wird. Mit einer geringen Wahrscheinlichkeit kann die Barriere bei TS_T überwunden werden. Dadurch wird die Verweildauer in $\text{Min}_{S_{1Z}}$ insgesamt kürzer und die relative Besetzung des S_2 kleiner, wodurch die Reaktionsquantenausbeute sinkt.

Aus T heraus kommt es zu einer selektiven internen Konversion (IC) zurück in den Grundzustand des Z-Isomers (τ_T). Die Wahrscheinlichkeit für diesen Übergang fällt mit wachsendem Abstand von T zum Grundzustand. Für die schwach polaren Lösungsmittel ergibt sich daher eine Verweildauer in T von mehreren hundert Pikosekunden. Die noch relativ geringe Absenkung von T macht eine Rückreaktion in den $\text{Min}_{S_{1Z}}$ möglich (Pfeile nicht eingezeichnet), was die Abweichungen in der Rate k_T (Abb. 6.7) erklärt.

- In **stark polaren Lösungsmitteln** (Abb. 6.9b; die dünnen Linien zeigen zum Vergleich die Potentialoberflächen für schwach polare Lösungsmittel) wird T sehr stark abgesenkt. Während nach dem Modell für planare Derivate die Barriere bei $\text{TS}_{S_{1Z}}$ erhöht wird, liegt nun TS_T so niedrig, dass $\text{Min}_{S_{1Z}}$ nur noch eine sehr kurze Lebensdauer ($\tau_{Z \rightarrow E}$) aufweist und fast die gesamte Population den Weg entlang der C-C Koordinate nimmt. Die Wahrscheinlichkeit für eine Besetzung des S_2 sinkt und die Reaktionsquantenausbeute wird extrem klein.

T ist nun soweit abgesenkt, dass keine Rückreaktionen über TS_T mehr möglich sind. Die Entleerung erfolgt komplett über die IC zurück in das Z-Isomer. Durch die starke energetische Absenkung ist dieser Prozess nun sehr wahrscheinlich, was zu kleinen Lebensdauern τ_T führt.

7. Voraussetzungen für die Bildung von TICT-Zuständen in HTI

Im vorangegangenen Kapitel wurde gezeigt, dass in stark mit Elektronen donierten HTI, wenn diese entlang der zentralen C-C Einfachbindung eine Vordrehung aufweisen, ein TICT-Zustand besetzt werden kann. Im Folgenden werden spezielle Bedingungen untersucht, die erfüllt sein müssen, dass der TICT nach der Photoanregung zugänglich wird. Dabei liegt der Fokus auf der Auslenkung im Grundzustand und der Stärke der Elektronen donierenden Wirkung. Die Derivate Tw-HTI-p-NMe₂ und Tw-HTI-Julo wiesen jeweils einen Winkel der Vordrehung im kristallinen Zustand von über 60° auf. Die Summe der Hammettparameter ihrer Substituenten, welche eine Referenz für deren donierende Wirkung ist (Kap. 5), liegt bei Werten kleiner als $\sigma_{\Sigma}^+ \leq -2,3$. Die in diesem Kapitel untersuchten HTI (Abb. 7.1) sind in Tabelle 7.1 mit ihrer Vordrehung um die C-C Bindung aufgelistet. Zuerst werden die Derivate vorgestellt, die ausschließlich schwache Methyl-Substitutionen aufweisen, bevor die Derivate mit zwei bzw. drei Methoxy-Substitutionen behandelt werden. Zuletzt wird ein Derivat mit einer starken NMe₂-Substitution an der ortho-Position beschrieben.

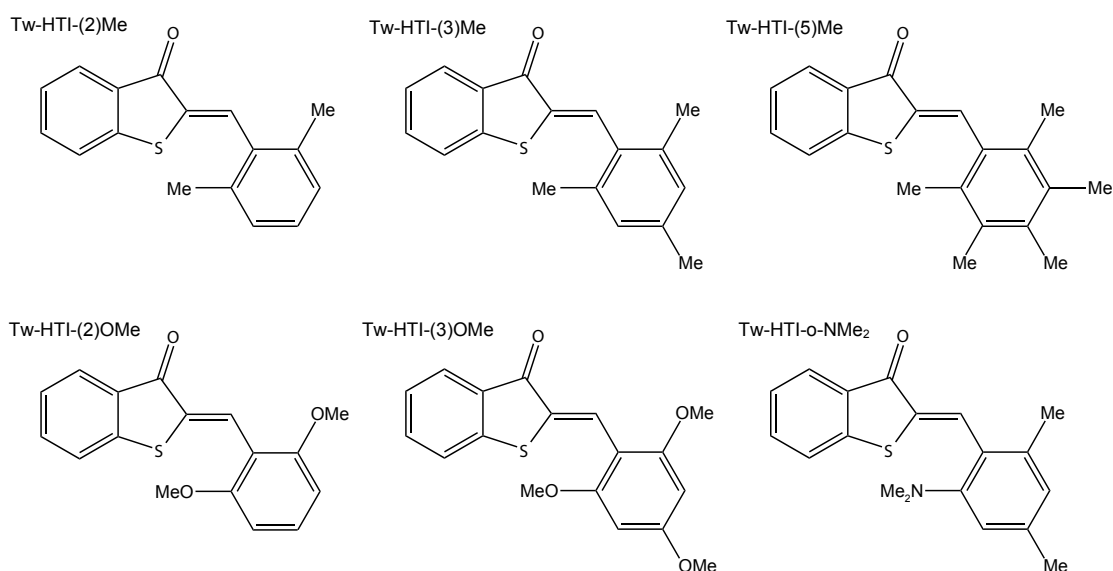


Abbildung 7.1.: Strukturformeln und Bezeichnungen der untersuchten HTI.

7. Voraussetzungen für die Bildung von TICT-Zuständen in HTI

R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	Kurzform	Winkel / °
Me	-	-	-	Me	Tw-HTI-(2)Me	-
Me	-	Me	-	Me	Tw-HTI-(3)Me	68 ¹
Me	Me	Me	Me	Me	Tw-HTI-(5)Me	67 ¹
OMe	-	-	-	OMe	Tw-HTI-(2)OMe	41 ²
OMe	-	OMe	-	OMe	Tw-HTI-(3)OMe	15 ¹
NMe ₂	-	Me	-	Me	Tw-HTI-o-NMe	32 ³

Tabelle 7.1.: Substituenten der einzelnen Derivate an den in Abb. 7.1 markierten Positionen. Mit „-“ markierte Positionen wurden nicht substituiert. Dazu sind deren verwendete Kurzform und der Winkel ihrer Drehung um die C-C Einfachbindung im kristallinen Zustand angegeben. Daten sind [Wie17] (¹), [Wie13] (²) und aus [Wie16] (³) entnommen.

Vorveröffentlichung von Daten Teile der folgenden Messungen und Ergebnisse sind bereits in Kooperation mit Sandra Wiedbrauk, Elena Samoylova, Peter Mayer, Wolfgang Zinth und Henry Dube in der Fachzeitschrift „*The Journal of Physical Chemistry Letters*“ veröffentlicht [Wie17]. Die Messungen und deren Ergebnisse werden in den folgenden Kapiteln zusammengefasst. Für eine darüber hinausgehende Beschreibung der Daten sei dabei auf die Veröffentlichung sowie die entsprechende *Supporting Information* verwiesen.

7.1. Methyl-Substituierte HTI

Der Winkel der Rotation um die C-C Bindung unterscheidet sich in den Methylsubstituierten HTI kaum. Die Winkel aller Derivate mit je zwei Methyl-Substitutionen an den ortho-Positionen liegen bei über 60°, was die Annahme zulässt, dass hier die Ausdehnung des Substituenten für die C-C Drehung entscheidend ist und die Summe ihrer Elektronen donierenden Wirkung nur einen geringen Einfluss hat. Für Tw-HTI-(2)Me kann daher ein ähnlicher Winkel angenommen werden. Die Hammettparameter variieren nur über einen geringen Bereich von $\sigma_{\Sigma}^{\dagger} = -0,66$ bis $\sigma_{\Sigma}^{\dagger} = -1,11$ und signalisieren eine schwach Elektronen donierende Wirkung (vgl. Kap. 4).

7.1.1. Absorption und Fluoreszenz

Die Absorption von Tw-HTI-(2)Me und Tw-HTI-(3)Me ist in Abb. 7.2 für Lösungsmittel verschiedener Polarität dargestellt. Für beide Moleküle liegt das Absorptionsmaximum knapp oberhalb von 400 nm. Die solvatochrome Rotverschiebung ist gering ausgeprägt und von der selben Größenordnung wie in den schwach mit Elektronen donierten planaren Derivaten (Abb. 4.3). Die spektrale Charakteristik ist für beide Derivate in den einzelnen Lösungsmitteln sehr ähnlich. Das Spektrum von Tw-HTI-(5)Me in DCM [Wie17] zeigt kaum Abweichungen von den anderen

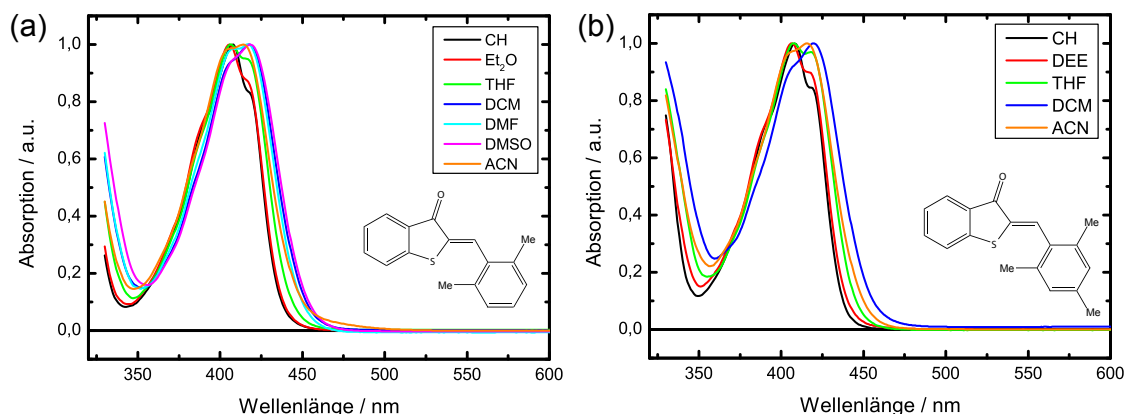


Abbildung 7.2.: Normierte Absorptionsspektren von (a) Tw-HTI-(2)Me und (b) Tw-HTI-(3)Me in Abhängigkeit vom Lösungsmittel (siehe Legende). Beide Moleküle weisen eine sehr geringe Rotverschiebung der Absorption bei steigender Lösungsmittelpolarität auf.

Methylsubstitutionen auf. Die geringe Variation der Wirkung der Substituenten führt damit zu keinen Änderungen der FC Bereiche.

In Abbildung 7.3 sind die Absorptions- und Emissionsspektren von Tw-HTI-(2)Me in CH, THF, DCM und DMSO dargestellt. Die Emission weist eine lösungsmittelabhängige Rotverschiebung auf. Sie liegt in der selben Größenordnung wie die Emission

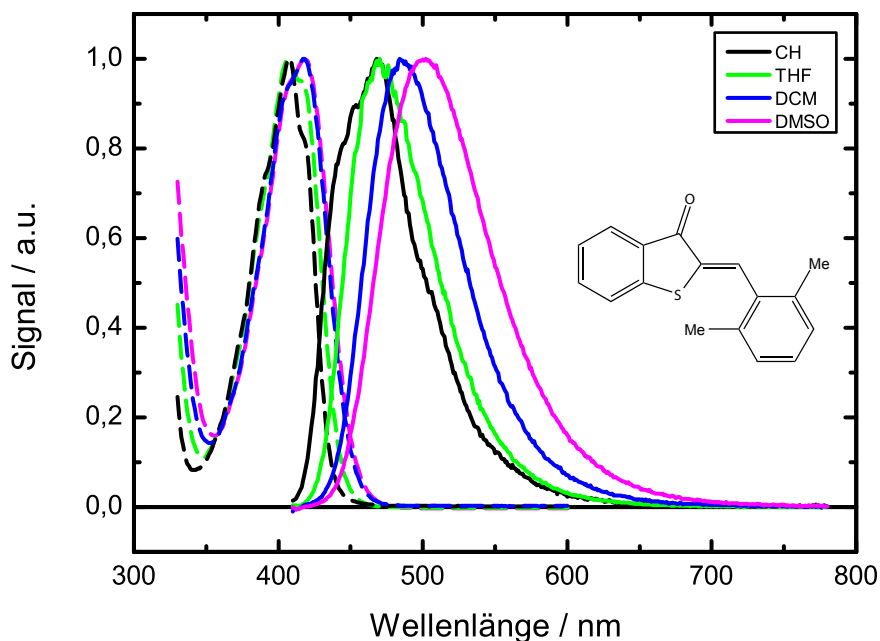


Abbildung 7.3.: Normierte Absorptionsspektren (gestrichelte Linien) und Fluoreszenzspektren (durchgehende Linien) von Tw-HTI-(2)Me. Die Farbkodierung der Lösungsmittel ist in der Abbildung eingefügt.

7. Voraussetzungen für die Bildung von TICT-Zuständen in HTI

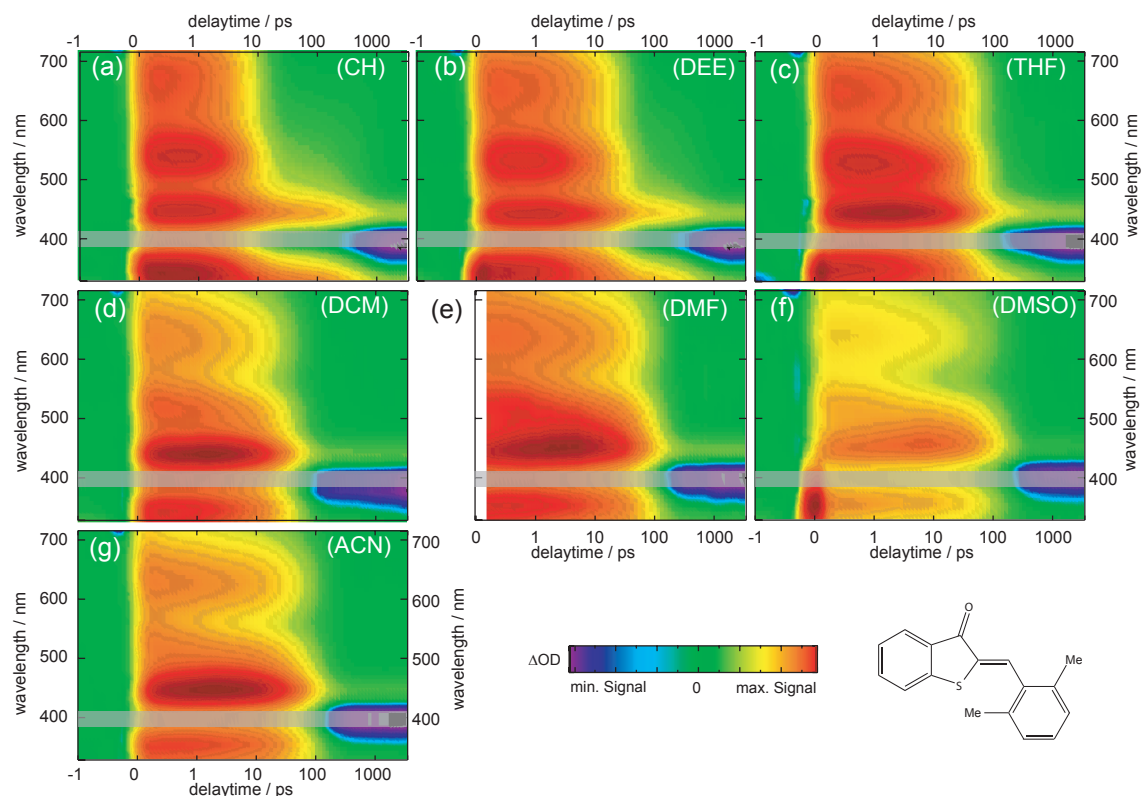


Abbildung 7.4.: Farbkodierte Differenzabsorption von Tw-HTI-(2)Me in verschiedenen Lösungsmitteln. Die Zeitskala ist von -1 ps bis +1 ps linear und bei höheren Zeiten logarithmisch. In schwach und unpolaren Lösungsmitteln ist der Zerfall des angeregten Zustands ohne signifikante spektrale Verschiebungen zu sehen. In stark polaren Lösungsmitteln zerfällt er nach der Stabilisierung des lokalen Minimums, ebenfalls ohne weitere Zwischenzustände zu besetzen. In allen Lösungsmitteln bleibt Zeiten ein starkes Isomerisierungssignal erhalten. Die transparenten grauen Balken signalisieren fehlende Datenpunkte, die durch Streuung des Anregungsimpulses bedingt sind.

aus dem Zustand Min_{S1Z} von Tw-HTI-p-NMe₂ und HTI-p-NMe₂ (Kap. 6.1). Es ist des weiteren weder eine duale Fluoreszenz, noch eine signifikante Verbreiterung der Fluoreszenzspektren in polaren Lösungsmitteln zu erkennen. Die Emission für Tw-HTI-(3)Me und Tw-HTI-(5)Me wurde nicht aufgenommen, da aufgrund der großen Ähnlichkeiten der Hammettparameter, der Absorptionsspektren und der transienten Absorption (siehe nächstes Kapitel) keine Abweichungen zu erwarten sind.

7.1.2. Transiente Absorption

Der Reaktionspfad nach der Photoanregung wurde mit transienter Absorptionsspektroskopie verfolgt. Die Differenzspektren für Tw-HTI-(2)Me in den Lösungsmitteln CH, DEE, THF, DCM, DMF, DMSO und ACN sind in Abbildung 7.4 dargestellt.

In den unpolaren und schwach polaren Lösungsmitteln CH, DEE und THF sind die spektralen Verläufe der angeregten Moleküle sehr ähnlich. Von Beginn an bildet sich eine ESA, die sich über den gesamten Spektralbereich erstreckt, und vom GSB bei ca. 400 nm und eine SE bei ca. 490 nm überlagert wird. In der ersten Pikosekunde kommt es zu kleinen Änderungen in der Oszillatorstärke der ESA. Im weiteren Verlauf zeigen die 2D-Darstellungen keine spektralen Verschiebungen. Auf einer Zeitskala von 5-50 ps zerfällt der angeregte Zustand und ein starkes Signal einer Z→E-Isomerisierung wird sichtbar.

In den Lösungsmitteln DCM, DMF, DMSO und ACN mit mittlerer und starker Polarität ist die ESA unmittelbar nach der Anregung über den gesamten Spektralbereich ausgedehnt. Der GSB und die SE führen zu Modulationen auf dem ESA Signal. Durch eine Überlagerung mit dem Maximum der ESA bei 530 nm ist die Senke der SE bei 500 nm nicht mehr so stark ausgeprägt wie in schwach polaren Lösungsmitteln. Innerhalb weniger Pikosekunden kommt es zu einer Rotverschiebung der SE. Sie ist gut zu erkennen in DMF und DMSO bei ca. 500 nm. Sie ist die Folge einer lösungsmittelinduzierten Stabilisierung eines schwach polaren Zustands. Zu größeren Verzögerungszeiten sind keine weiteren spektralen Verschiebungen oder die Besetzung neuer Zustände vorhanden. Das Molekül kehrt auf einer Zeitskala von 50-100 ps in den Grundzustand zurück, wodurch ein starkes Signal für die Z→E-Isomerisierung zwischen 350 und 450 nm auftritt.

Die Reaktionsdynamiken von Tw-HTI-(3)Me (Abb. A.9a-e) und Tw-HTI-(5)Me (Abb. A.9f) sind in denen von Tw-HTI-(2)Me in den entsprechenden Lösungsmitteln sehr ähnlich. Ohne starke spektrale Änderungen der ESA, lediglich mit einer geringen Stabilisierung in polaren Lösungsmitteln, zerfällt der angeregte Zustand auf einer Zeitskala von 10 ps. In allen Fällen bleibt ein starkes Signal der Z→E-Isomerisierung stehen.

Die Lebensdauern der angeregten Zustände sind in Tabelle 7.2 angegeben. Mit zunehmender Stärke der Elektronen donierenden Wirkung nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit der methylosubstituierten HTI zu. Eine Erhöhung der Lösungsmittelpolarität führt tendenziell zu einer Verlängerung der Lebensdauer im angeregten Zustand.

7.2. Methoxy-Substituierte HTI

HTI mit Methoxy-Substitutionen an beiden ortho-Positionen weisen untereinander eine deutlich höhere Varianz des (Kristall-)Winkels der C-C Bindung auf (41° und 15°). Diese Abweichungen wird einer attraktiven Wechselwirkung zwischen Sauerstoff und Schwefel in der Kristallpackung von Tw-HTI-(3)OMe zugeschrieben [Wie17]. Die deutlich geringere Auslenkung der C-C Bindung verglichen mit den methylosubstituierten verdrillten HTI ist eine Folge des asymmetrischen Substituenten. Die

7. Voraussetzungen für die Bildung von TICT-Zuständen in HTI

HTI	CH / ps	DEE / ps	THF / ps	DCM / ps	DMF / ps	DMSO / ps	ACN / ps
Tw-HTI-(2)Me	5,7	17	34	25	64	88	49
Tw-HTI-(3)Me	4,0	6,1	11	5,8	-	-	11
Tw-HTI-(5)Me	-	-	-	4,3	-	-	-
Tw-HTI-(2)OMe	286	329	293	157	280	305	201
Tw-HTI-(3)OMe	-	-	-	28	-	-	-

Tabelle 7.2.: Zerfallszeiten des angeregten Zustands der methylsubstituierten sowie der methoxysubstituierten Derivate.

CH₃-Gruppe am Sauerstoff kann dadurch eine der Thioindigohälfte abgewandte Position einnehmen und so zu kleineren Verdrillungswinkeln führen. [Wie17].

7.2.1. Absorption und Fluoreszenz

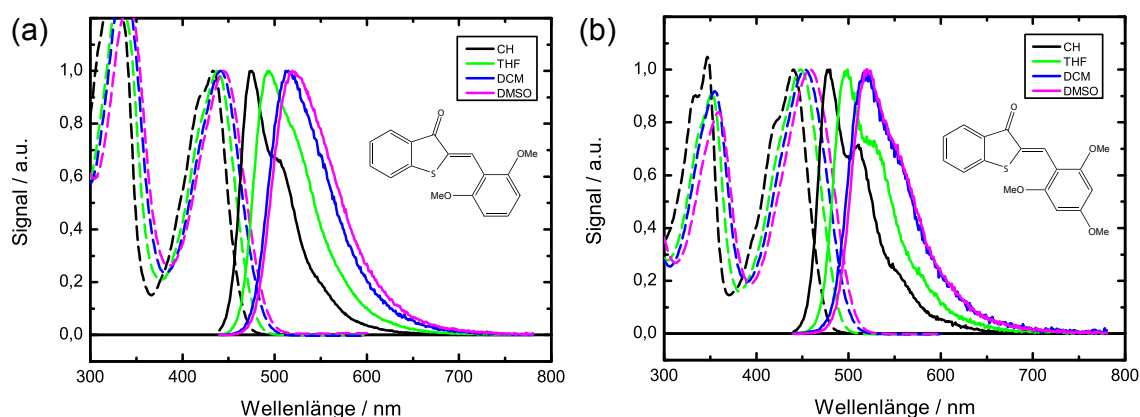


Abbildung 7.5.: Normierte Absorption (gestrichelte Linien) sowie normierte Fluoreszenz (durchgehende Linien) von Tw-HTI-(2)OMe und Tw-HTI-(3)OMe in verschiedenen Lösungsmitteln (siehe Legende). Die Spektren weisen weder duale Fluoreszenz noch stark polaritätsabhängige Stokes-Shifts auf.

Der Hammettparameter von Tw-HTI-(2)OMe liegt mit $\sigma_{\Sigma}^{\dagger} = -1,1$ nur knapp oberhalb des Bereichs der methylsubstituierten HTI. Die Absorption von Tw-HTI-(2)OMe liegt etwas rotverschoben zu diesen, was auf die geringere Auslenkung der C-C Bindung zurückgeführt wird und ist nur schwach solvatochrom. Von CH nach DMSO verschiebt sie sich um ca. 620 cm^{-1} während es in Tw-HTI-(2)Me zu einer Verschiebung von ca. 590 cm^{-1} kommt. Auch die Zunahme des Stokes-Shifts mit ca. 1800 cm^{-1} ist kaum verändert gegenüber dem methylsubstituierten Derivat. In CH bildet sich durch die Schwingungsprogression eine Schulter auf dem Spektrum der Emission aus. In THF ist sie noch in der roten Flanke des Fluoreszenzspektrums zu sehen, während sie in polaren Lösungsmitteln verschwindet. Duale Fluoreszenz oder

ein stark polarer emittierender Zustand ist in keinem der Lösungsmittel erkennbar (Abb. 7.5a).

In Tw-HTI-(3)OMe (Abb. 7.5b) ist beim Wechsel von CH nach DMSO die Verschiebung des Absorptionsmaximums mit ca. 890 cm^{-1} größer, was die gestiegene Elektronen donierende Wirkung der Substituenten ($\sigma_{\Sigma}^+ = -1,9$) widerspiegelt. Das Emissionsspektrum in CH weist eine deutliche Modulationen durch die Schwingungsprogression auf, welche auch im Absorptionsspektrum zu sehen sind. In polaren Lösungsmitteln verschiebt sich die Emissionsbande ähnlich zu Tw-HTI-(2)OMe ins Rote und zeigt keine nennenswerte Verbreiterung ihres Spektrums. In der langwelligen Flanke der Emission ist jetzt eine Schulter zu sehen, welche in THF stark ausgeprägt ist und auch in DMSO noch deutlich erkennbar ist. Sie ist vermutlich keine Folge der Schwingungsprogression, da diese im Absorptionsspektrum nicht zu sehen ist. Ihr Ursprung könnte ein zweiter angeregter Zustand mit gering verschobener Emissionswellenlänge sein. Dieser Zustand hätte eine nahezu identischen Solvatochromizität wie der Zustand der kurzwelligen Emission und demnach auch ein ähnliches Dipolmoment. Hoch polare Zustände werden jedoch in keinem Lösungsmittel detektiert.

7.2.2. Transiente Absorption

Das Verhalten von Tw-HTI-(2)OMe ist in allen untersuchten Lösungsmitteln sehr ähnlich (Abb. 7.6). Die Zerfallszeiten sind in Tabelle 7.2 angegeben. Eine starke und schmale Bande der ESA, deren Maximum abhängig vom Lösungsmittel zwischen 520 nm und 550 nm liegt, dominiert die Differenzspektren in der 2D-Darstellung. Der angeregte Zustand zerfällt auf einer Zeitskala von mehreren hundert Pikosekunden und ein starkes Signal der Z→E-Isomerisierung wird sichtbar. Weder die Zerfallszeiten, noch das Signal der Isomerisierung weisen eine systematische Abhängigkeit von der Lösungsmittelpolarität auf. In den ersten Pikosekunden nach der Anregung kommt es in allen Lösungsmitteln zu einer Anpassung der Spektren. Das Signal im Maximum der ESA (550 nm) erhöht sich, während auch das Signal der SE (bei ca. 490 nm in CH, DEE, THF; bei ca. 600 nm in DCM, DMF, DMSO, ACN) größer wird. Diese spektralen Verschiebungen sind insbesondere auch in CH stark ausgeprägt. Im unpolaren Lösungsmittel kann es sich bei diesem Prozess nicht um eine durch die Polarität des Lösungsmittels induzierte Stabilisierung des angeregten Zustands handeln und muss anderer Herkunft sein. Die Position der SE wandert mit steigender Polarität zu höheren Wellenlängen, was auf einen schwach polaren Zustand hindeutet. Es werden keine Prozesse gefunden, welche die Besetzung eines stark polaren Zustands zeigen.

Tw-HTI-(3)OMe wurde hinsichtlich der Suche nach einem TICT Zustand in DCM untersucht. Im Lösungsmittel mittlerer Polarität sollten sowohl die Signaturen eines initial besetzten schwach polaren Zustands, als auch der Übergang in einen stark polaren Zustand beobachtbar sein. Das 2D-Spektrum des angeregten Zustands (Abb.

7. Voraussetzungen für die Bildung von TICT-Zuständen in HTI

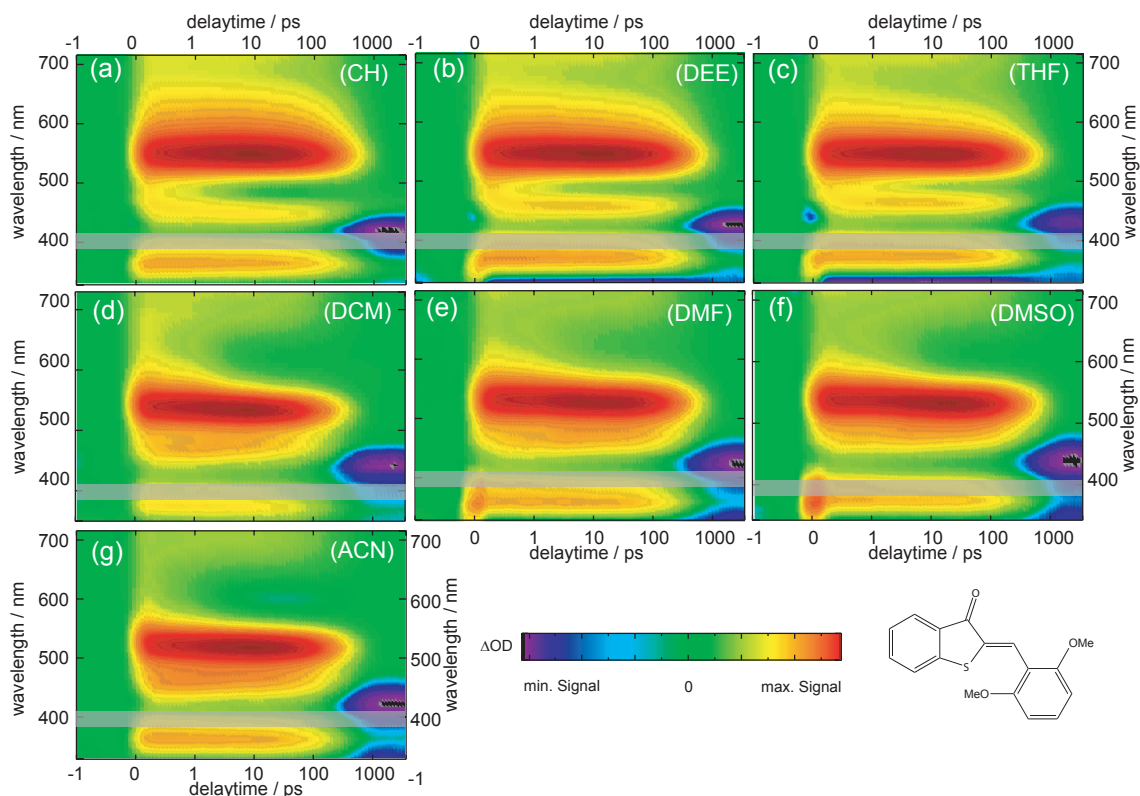


Abbildung 7.6.: Farbkodierte Differenzabsorption von Tw-HTI-(2)OMe in verschiedenen Lösungsmitteln. Die Zeitskala ist von -1 ps bis +1 ps linear und bei höheren Zeiten logarithmisch. In allen Lösungsmitteln sind schnelle Anpassungen der SE und der ESA bei 440 nm zu sehen. Der angeregte Zustand zerfällt ohne weitere Zwischenzustände zu besetzen. In allen Lösungsmitteln bleibt ein starkes Isomerisierungssignal stehen. Die transparenten grauen Balken signalisieren fehlende Datenpunkte, die durch Streuung des Anregungsimpulses bedingt sind.

A.10) zeigt eine scharfe ESA bei 530 nm und einen GSB bei 450 nm, die mit 28 ps zerfallen und ein Signal der Z→E-Isomerisierung hinterlassen. Mit einer Zeit von 1,7 ps wird das Signal, durch eine sich aufbauende SE, bei 580 nm geringer, während bei 490 nm ein Anstieg des Signals sichtbar ist. Dieses Verhalten spiegelt eine Rotverschiebung der SE durch eine lösungsmittelinduzierte Relaxation des angeregten Zustands wieder. Indizien für die Besetzung eines hochpolaren Zustands werden nicht gefunden.

7.3. Dimethylamin-Substituierte HTI

Das Derivat Tw-HTI-o-NMe ist entlang der zentralen C-C Koordinate im Kristall um 32° ausgelenkt [Wie16]. Der NMe₂-Substituent befindet sich auf der dem Schwefel zugewandten Seite des Benzolrings. Im Kristall ist neben der C-C Bindung ebenfalls

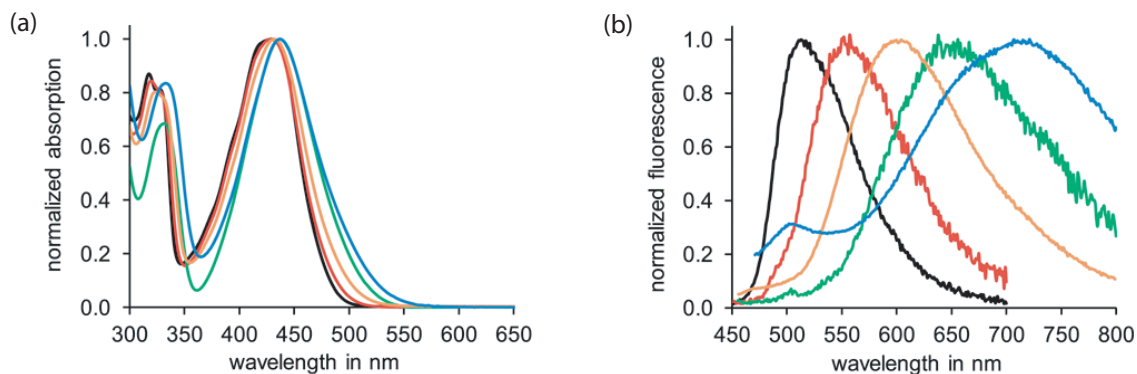


Abbildung 7.7.: (a) Normierte Absorptions- und (b) Fluoreszenzspektren von Tw-HTI-o-NMe in den Lösungsmitteln CH (schwarz), DEE (rot), THF (grün), DCM (orange) und DMSO (blau). In DMSO ist eine duale Fluoreszenz zu sehen. Nachgedruckt mit der Erlaubnis von [Wie16]. Copyright 2016 American Chemical Society.

die C-N Einfachbindung zwischen dem Stickstoff des ortho-NMe₂-Substituenten und dem Benzolring der Stilbenhälfte verdreht. Dadurch ist, trotz des voluminöseren Substituenten, ein geringerer Winkel der C-C Bindung als bei einer ortho-Methyl-Substitution möglich. Ob diese Rotation auch im Grundzustand des HTIs in Lösung vorliegt, ist nicht endgültig geklärt. Die NMR Analyse in Lösung deutet auf einen verglichen mit Tw-HTI-p-NMe₂ und Tw-HTI-Julo geringfügig größeren Winkel der zentralen C-C Einfachbindung hin [Wie16]. Das würde eine planare Konfiguration der der C-N Bindung nahelegen. Die Diskrepanz zwischen dem Winkel im Kristall und dem Winkel in Lösung zeigt, dass in diesem System, im Gegensatz zur para-NMe₂-Substitution (Tw-HTI-p-NMe₂), die Rotation um die C-N Einfachbindung im Verlauf des Zerfalls des angeregten Zustands eine Rolle spielen könnte.

7.3.1. Absorption und Fluoreszenz

Die Absorption von Tw-HTI-o-NMe (Abb. 7.7 a) verschiebt sich mit steigender Lösungsmittelpolarität moderat zu höheren Wellenlängen. Die Bande des niedrigsten angeregten Zustands ist wie in Tw-HTI-p-NMe₂ im Vergleich mit dem planaren aminsubstituierten Molekül etwas verbreitert und leicht blau verschoben. Im Gegensatz zu CH ist die Fluoreszenz (Abb. 7.7b) in polaren Lösungsmitteln stark verbreitert. Ihr Stokes-Shift ist sehr stark lösungsmittelabhängig [Wie16]. In DMSO wird der Beitrag eines zweiten emittierenden Zustands zum Emissionsspektrum sichtbar. Unterhalb des Maximums der Emission bei 700 nm liegt eine breite Schulter im Bereich zwischen 500 und 550 nm die von einem energetisch höhergelegenen Zustand herührt. Das selbe Verhalten tritt in ACN (Figure S36 [Wie16]) auf. Demnach sind in polaren Lösungsmitteln nach der Photoanregung von Tw-HTI-o-NMe zwei Zustände erreichbar, ein stark polarer Zustand und ein weiterer mit offensichtlich geringerem

7. Voraussetzungen für die Bildung von TICT-Zuständen in HTI

Dipolmoment. In weniger polaren Lösungsmitteln ist die Emissionsbande des schwach polaren Zustands nicht erkennbar, da sie, durch ihre spektrale Nähe zur breiten Emission des stark polaren Zustands, mit dieser überlappt.

7.3.2. Transiente Absorption

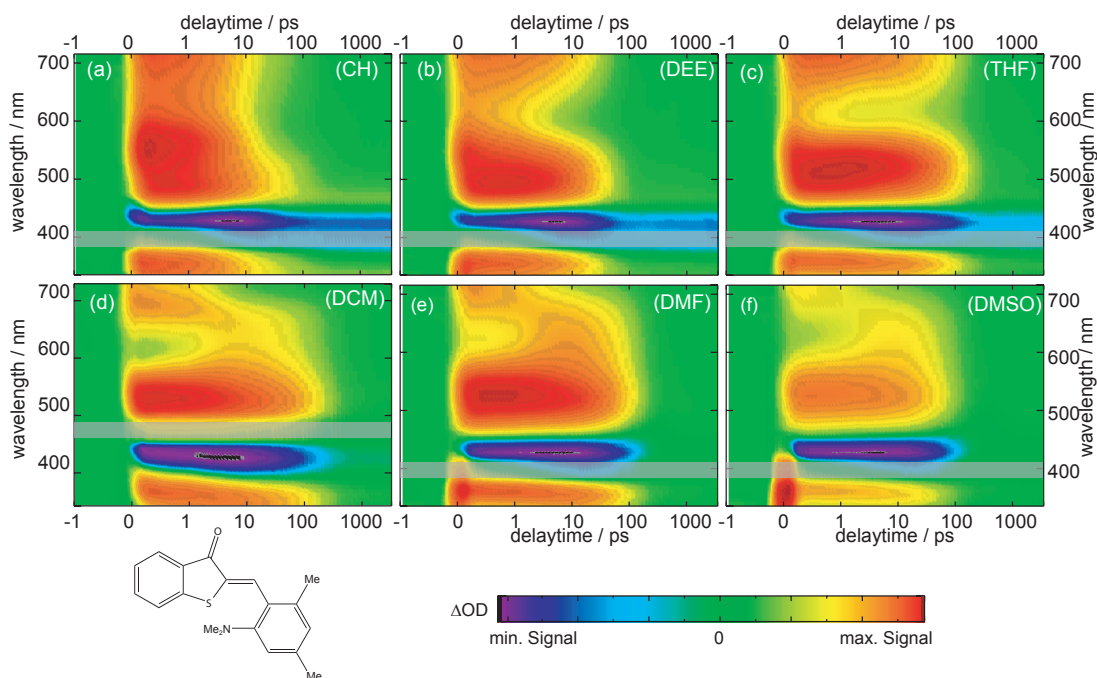


Abbildung 7.8.: Farbkodierte Differenzabsorption von Tw-HTI-o-NMe in verschiedenen Lösungsmitteln. Die Zeitskala ist von -1 ps bis +1 ps linear und bei höheren Zeiten logarithmisch. In CH zerfällt ein Großteil des angeregten Zustands innerhalb von wenigen Pikosekunden und ein starkes Isomerisierungssignal bleibt bestehen. In stark polaren Lösungsmitteln verschwindet zu frühen Zeiten eine SE und eine ESA eines neuen Zustands baut sich auf. Nach dessen Zerfall ist nahezu keine Isomerisierung zu erkennen. Die transparenten grauen Balken signalisieren fehlende Datenpunkte, die durch Streuung des Anregungsimpulses bedingt sind. Die Abbildung ist der *Supporting Information* von [Wie16] entnommen.

Die Absorptionsänderungen während der transienten Messungen sind in Abbildung 7.8 farbkodiert dargestellt. In CH zerfällt der Großteil der ESA nach anfänglichen geringen Relaxationen auf einer Zeitskala von 10 ps. Nur ein sehr geringer Anteil der ESA ist bis ca. 100 ps detektierbar. Bereits nach 10 ps ist ein deutliches Signal der Z→E-Isomerisierung zu sehen.

In DEE und THF zerfällt der angeregte Zustand auf einer Skala von 20 und 100 ps. Spektrale Verschiebungen der SE sind im Bereich von einer Pikosekunde und leichte Änderungen der Oszillatorstärke im Bereich weniger Pikosekunden zu sehen.

Tw-HTI-o-NMe	CH	DEE	THF	DCM	DMF	DMSO
τ_{SE}	-	2,7	2,8	-	-	-
$\tau_{Z \rightarrow E}$	6,1	-	-	1,2	1,4	1,8
τ_T	-	-	-	81	70	54
τ_{ESD}	75	21	75	-	-	-

Tabelle 7.3.: Ermittelte Zeitkonstanten für Tw-HTI-o-NMe und deren Zuordnung zu den spezifischen Reaktionsprozessen in verschiedenen Lösungsmitteln. τ_{SE} beschreibt den Zerfall einer stimulierten Emission, $\tau_{Z \rightarrow E}$ die Zeitkonstante mit welcher das Molekül isomerisiert. In den polaren Lösungsmitteln wird mit dieser Zeitkonstante ein TICT Zustand gebildet. τ_T beschreibt den Zerfall des TICT. Mit τ_{ESD} zerfällt der angeregte Zustand endgültig. Diese Zeit kann nicht eindeutig dem TICT oder der Isomerisierung zugeschrieben werden.

Die Reaktion in das E-Isomer bildet nach dem Zerfall der ESA ein starkes Signal aus. Eine eindeutige Signatur eines TICTs ist in dieser Darstellung nicht zu erkennen.

Dies ändert sich in den polareren Lösungsmitteln DCM, DMF und DMSO. Hier zerfällt das Signal der SE im Zeitbereich von einer Pikosekunde und eine breite und flache ESA oberhalb des GSB bildet sich aus. Die Form des Signals ist sehr ähnlich zu dem, welches in Tw-HTI-p-NMe₂ gefunden wurde und wird einem TICT-Zustand zugeordnet. Während in DCM noch eine schwache Isomerisierung detektiert wird gibt es in DMF und DMSO keine Absorptionsänderungen zu späten Verzögerungszeiten mehr.

Die Zeitkonstanten des Zerfalls des angeregten Zustands (Tabelle 7.3) werden anhand ihrer DAS der Isomerisierung ($\tau_{Z \rightarrow E}$) und dem Zerfall des TICTs (τ_T) zugeordnet (vgl. Kap. 6.2.2). In CH isomerisiert das Molekül mit einer Zeitkonstante von 6,1 ps, worauf ein vibronisches Kühlen des Grundzustands folgt. Ein geringer Teil der Moleküle verweilt während diesem Prozess im angeregten Zustand. Eine eindeutige Identifizierung als TICT ist für diesen Zustand nicht möglich. Er zerfällt mit $\tau_{ESD} = 75$ ps.

In DEE und THF zerfällt mit einer Zeitkonstante von ca. 3 ps eine SE bei 530-600 nm. Dieses Signal wird mit τ_{SE} bezeichnet. Mit mehreren 10 ps zerfällt der angeregte Zustand komplett (τ_{ESD}). Der langlebige Zustand kann anhand seines Spektrums nicht eindeutig einem TICT zugeordnet werden. Daher kann ebenfalls der Zerfall der SE nicht eindeutig einer Isomerisierung zugeschrieben werden. Neben der Bildung und dem Zerfall eines TICTs ist in diesem System auch eine einfache Relaxation mit anschließendem Zerfall über den S_2 denkbar.

In den polareren Lösungsmitteln DCM, DMF und DMSO zerfällt in den ersten Pikosekunden eine SE bei 620 nm. Der mit dieser Zeit gebildete Zustand wird als TICT identifiziert. Er zerfällt (τ_T) mit steigender Geschwindigkeit bei steigender Lösungsmittelpolarität. Die Ähnlichkeit des Prozesses zu Tw-HTI-p-NMe₂ lässt

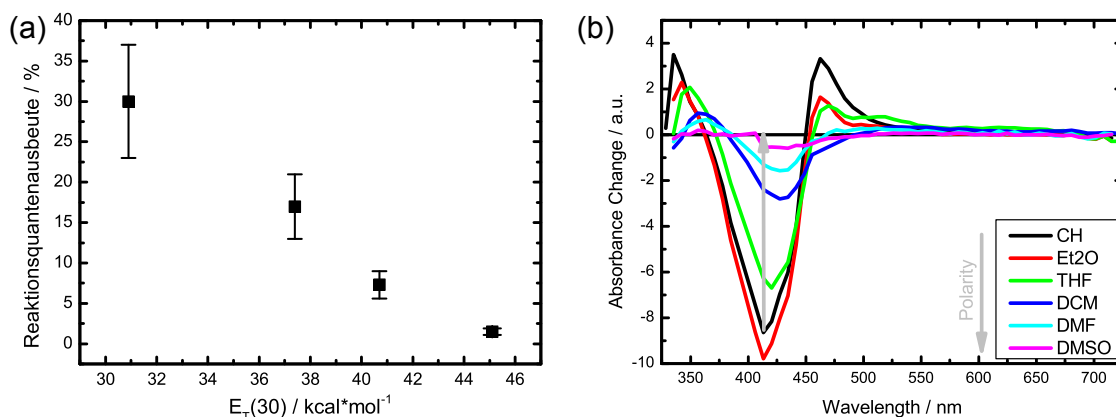


Abbildung 7.9.: (a) Quantenausbeuten von Tw-HTI-o-NMe in CH, THF, DCM und DMSO. Sie weisen eine Fehler von 23% auf (senkrechte Balken). Die Lösungsmittel sind anhand ihrer $E_T(30)$ -Werte angegeben. (b) Auf die Anzahl der absorbierten Photonen skaliertes Offsetsignal von Tw-HTI-o-NMe in den in der Abbildung angegebenen Lösungsmitteln. Das Signal der Isomerisierung sinkt mit steigender Lösungsmittelpolarität.

schließen, dass mit dem Zerfall der SE die Verzweigung in den TICT und den S_2 also die Isomerisierung erfolgt ($\tau_{Z \rightarrow E}$).

7.3.3. Quantenausbeuten

Die Reaktionsquantenausbeuten für die $Z \rightarrow E$ -Isomerisierung wurden in CH, THF, DCM und DMSO bestimmt (Abb. 7.9a). In CH wird eine Quantenausbeute von 30% erreicht. Mit polarer werdendem Lösungsmittel sinkt diese stark, bis in DMSO der Rückgang aus dem angeregten Zustand nahezu ausschließlich ($\Phi_{Z \rightarrow E} = 1,5\%$) in das Z-Isomer erfolgt. Aus einer Abschätzung der relativen Quantenausbeute (vgl. Kap. 6.2.2) in den verbleibenden Lösungsmitteln (Abb. 7.9b) wurde gezeigt, dass sich dieser Trend über die gesamte Polaritätsskala erstreckt.

7.4. Diskussion

In den methylsubstituierten HTI Tw-HTI-(2)Me, Tw-HTI-(3)Me und Tw-HTI-(5)Me zeigen die Messungen ein ähnliches Verhalten wie in den planaren und schwach mit Elektronen donierten Systemen. Das emittierende lokale Minimum des angeregten Zustands ist etwas polarer als der FC-Zustand. Insbesondere zeigen die Fluoreszenz und die transiente Absorption, dass keine weiteren stabilen Zwischenzustände im angeregten Zustand besetzt werden. Eine Erhöhung der Lösungsmittelpolarität führt zu einer Erhöhung der Barriere vom S_1 in den S_2 und damit zu einer Verlangsamung der $Z \rightarrow E$ -Isomerisierung. Eine erhöhte Elektronendonierung bewirkt eine Beschleunigung der Reaktion. Das Verhalten des angeregten Zustands zeigt die selben Tendenzen wie

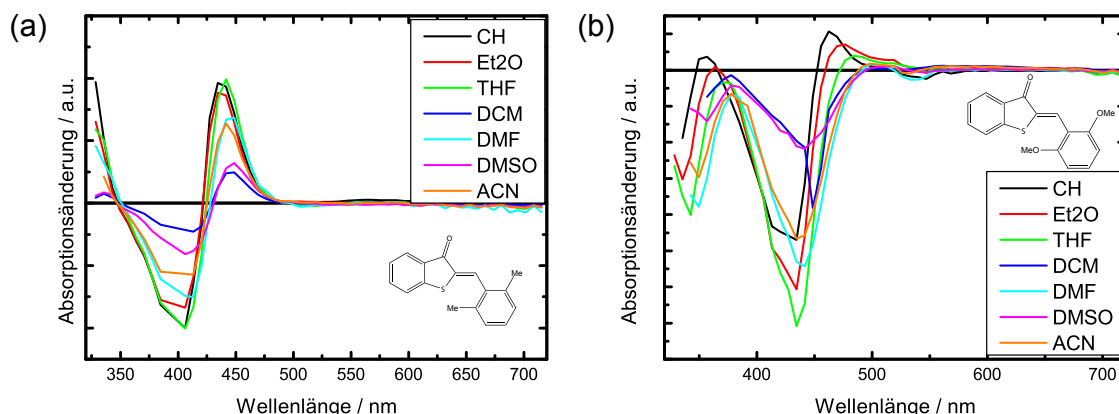


Abbildung 7.10.: Auf die Anzahl der absorbierten Photonen skaliertes Offsetsignal von (a) Tw-HTI-(2)Me und (b) Tw-HTI-(2)OMe in den in der Abbildung angegebenen Lösungsmitteln. Das Signal der Isomerisierung zeigt keinen systematischen Zusammenhang mit der Lösungsmittelpolarität und ist auch in polaren Lösungsmitteln noch stark vorhanden.

in den planaren Systemen im ähnlichen σ_{Σ}^{+} -Bereich. Eine Abschätzung der relativen Quantenausbeute in Tw-HTI-(2)Me (Abb. 7.10a) zeigt, dass in allen Lösungsmitteln - unabhängig von deren Polarität - eine gleich hohe Wahrscheinlichkeit der Z→E-Isomerisierung besteht. Trotz der starken Vordrehung um die C-C Achse im Grundzustand findet in den methylsubstituierten HTI der Zerfall des angeregten Zustands ausschließlich über den S_2 und die darin zugänglichen CoIn statt. Ein TICT Zustand kann in den schwach mit Elektronen donierten Systemen nicht erreicht werden.

Die Vorrotation der methoxysubstituierten HTI ist etwas geringer als in HTI mit zwei ortho-Methyl Substitutionen. Die Elektronen donierende Wirkung der Substituenten ist jedoch stärker. Aus Absorption und Fluoreszenz ergeben sich keine Hinweise auf einen hoch polaren Zustand, der in polaren Lösungsmitteln abgesenkt wird und dadurch stark rotverschoben emittiert. Aus der transienten Absorption wird ersichtlich, dass in Tw-HTI-(2)OMe und Tw-HTI-(3)OMe der Zerfall der ESA im Wesentlichen aus den Komponenten besteht, welche bereits kurz nach der Anregung vorhanden sind. Es gibt keine Besetzung neuer Zustände oder stark polaritätsabhängige spektrale Verschiebungen. Die Lebensdauer des angeregten Zustands und die Reaktionsquantenausbeute zeigt in Tw-HTI-(2)OMe keine systematische Abhängigkeit von der Lösungsmittelpolarität. Für Tw-HTI-(2)OMe und Tw-HTI-(3)OMe konnten keine der in Kapitel 6 diskutierten speziellen Eigenschaften von hoch polaren und verdrillten Zuständen gefunden werden. In diesen Derivaten wird kein TICT besetzt.

Im Zerfall des angeregten Zustands wurden dennoch ungewöhnliche Dynamiken gefunden, welche nicht ohne weiteres mit den Reaktionswegen planarer HTI zu

erklären sind. In Tw-HTI-(2)OMe findet auf der Zeitskala von einigen Pikosekunden eine lösungsmittelunabhängige Zunahme der SE und ein Aufbau der stärksten Bande der ESA statt. Dies kann kein Effekt einer lösungsmittelinduzierten Stabilisierung sein, da diese Dynamiken insbesondere auch im unpolaren CH auftreten. Eine mögliche Erklärung dafür wäre eine Zunahme der Oszillatorstärke, sowohl des optischen Übergangs in den Grundzustand als auch in den entsprechenden höher angeregten Zustand, was zu einer Signalzunahme führen würde. In unpolarem und schwach polarem Lösungsmitteln ist es ebenso möglich diese Dynamiken als eine Blauverschiebung der SE zu interpretieren, was auf eine Destabilisierung des angeregten Zustands hindeuten würde. Diese Effekte könnten anhand einer Planarisierung des Moleküls erklärt werden. Im ersten Fall würde dies bedeuten, dass es bei der Verringerung des Winkels der C-C Achse zur Erhöhung der Dipolübergangsmomente kommt. Im zweiten Fall müsste der Stabilisierung des S_1 eine noch größere energetische Absenkung des Grundzustands, durch die verringerte Verdrillung, entgegenstehen. Das Fehlen einer systematischen Abhängigkeit zwischen Lebensdauer des angeregten Zustands und Lösungsmittelpolarität kann auf einen weiteren Effekt hinweisen: einer attraktiven Wechselwirkung zwischen Schwefel und Sauerstoff des Substituenten, wie sie bereits für den Grundzustand diskutiert wurde. Dadurch wären ebenfalls die, für diese HTI ungewöhnlich hohen Lebensdauern in Tw-HTI-(2)OMe zu erklären. Welche der genannten Effekte zu dem beobachteten Verhalten führen, kann aufgrund der Datenlage jedoch nicht entschieden werden.

Geringe spektrale Verschiebungen der ESA, ein kleiner Stokes-Shift und eine hohe Reaktionsquantenausbeute zeigen, dass im Derivat Tw-HTI-o-NMe in CH der Reaktionspfad des angeregten Zustands zum Großteil über den S_2 in die Isomerisierung führt. Ein geringer Anteil geht jedoch über in einen Zustand, dessen DAS große Ähnlichkeit mit der Form des TICTs in Tw-HTI-p-NMe₂ besitzt. In DEE und THF ist die Zuordnung der Zerfallsprozesse aus der transienten Absorption nicht eindeutig. Die gesunkene Quantenausbeute und der starke Stokes-Shift der Fluoreszenz liefern jedoch Anzeichen für einen Zerfallsweg über einen stark polaren Zustand. In polaren Lösungsmitteln sinkt die Reaktionsquantenausbeute auf sehr geringe Werte und die Fluoreszenz enthält Komponenten von zwei unterschiedlich emittierenden Zuständen. Im Zerfallsprozess des angeregten Zustands verschwindet innerhalb weniger Pikosekunden die SE des S_1 und ein Zustand mit breiter ESA, extrem rotverschobener SE und großer spektraler Ähnlichkeit zum TICT in Tw-HTI-p-NMe₂ wird gebildet. Seine Lebensdauer nimmt mit steigender Lösungsmittelpolarität ab. In polaren Lösungsmitteln wurden in Tw-HTI-o-NMe alle Eigenschaften eines TICTs identifiziert. Im unpolaren scheint ebenfalls bereits ein Zugang zum TICT zu existieren, was die zu Tw-HTI-p-NMe₂ verringerte Reaktionsquantenausbeute in CH erklären würde. Ursprung dieses geänderten Verhaltens ist vermutlich die Position der NMe₂-Substitution. Wie zu Beginn des Kapitels beschrieben wurde, ist in diesem Derivat auch eine mögliche Drehung um die C-N Bindung in Betracht zu ziehen. Bei dieser Drehung kann es im

angeregten Zustand zu einer Verringerung der sterische Wechselwirkungen zwischen Schwefel und Substituent und damit zu einer Planarisierung zwischen Thioindigo- und Stilbenhälfte kommen. Gleichzeitig führt eine Drehung um die C-N Bindung aber auch zum Bruch der Konjugation zwischen NMe₂-Substituent und Stilbenring. Die Rotation der C-N Bindung könnte ebenfalls zu einer Ladungstrennung führen, welche als TICT detektiert werden kann. Eine planare und konjugierte C-N Bindung wiederum hätte einen größeren Winkel der C-C Bindung zwischen Thioindigo- und Stilbenhälfte zur Folge. Das kann bereits in CH zu einem Zugang zum TICT und damit zu seiner Besetzung führen.

Zusammenfassung In diesem Kapitel wurden unterschiedlich stark mit Elektronen donierte HTI, mit variierender Vordrehung der C-C Bindung im Grundzustand, auf die Bildung eines TICT Zustands nach deren Photoanregung untersucht. Es konnte gezeigt werden, dass eine Rotation um die C-C Einfachbindung im angeregten Zustand der HTI nicht alleine durch eine starke Verdrillung des Grundzustands erzwungen werden kann. Der Reaktionsweg der schwach mit Elektronen donierten und stark verdrillten HTI führt ausschließlich über die Drehung der C=C Doppelbindung zurück in den Grundzustand. Auch über eine erhöhte Elektronen donierende Wirkung der Substituenten bei gleichzeitiger Verkleinerung der Vorrotation kann die Besetzung eines TICT Zustands noch nicht erzwungen werden. Erst starke Elektronen donierende Substituenten in Kombination mit einer ausreichend stark verdrehten C-C Bindung ermöglichen die Drehung des Moleküls um diese Achse und die Bildung eines TICT Zustandes.

Basierend auf diesen Beobachtungen kann das Anwendungsspektrum verdrillter HTI stark erweitert werden. In Kapitel 6 wurde gezeigt, dass für Tw-HTI-p-NMe₂ durch die Wahl des Lösungsmittels kontrolliert werden kann, ob sich das Molekül um seine Doppel- oder Einfachbindung dreht. Das kann nun in einem stark polaren Lösungsmittel durch die Wahl der Substitution erreicht werden. Während in DMSO Tw-HTI-p-NMe₂ ausschließlich um seine Einfachbindung dreht, so reagiert Tw-HTI-(2)Me ausschließlich über eine Drehung um seine Doppelbindung.

8. Zusammenfassung

Durch verschiedene Studien konnte ein etabliertes Modell für die Reaktion des Photoschalters Hemithioindigo, sowie den Einfluss von Substitution und Lösungsmittel gewonnen werden. Die vorliegende Arbeit befasst sich mit dem lösungsmittelabhängigen Einfluss von Substitutionen am Stilbenteil von HTI auf dessen Reaktionsmechanismus. Die Eigenschaften der Substituenten und deren Einfluss auf das Grundsystem HTI bewegen sich dabei weit außerhalb der bisher untersuchten Bereiche. Die Photoreaktion der HTI wurde mit Methoden der transienten Absorptionsspektroskopie, Reaktionsquantenausbeutemessungen, Absorptions- und Emissionsmessungen verfolgt. Zur Entwicklung der Modelle und einer vollständigen Beschreibung der Reaktion im angeregten Zustand wurden zum Teil Messungen der stationären und zeitaufgelösten Fluoreszenz sowie quantenchemische Berechnungen herangezogen.

Geschwindigkeitslimit in stark Donor-Akzeptor substituierten HTI

Der erste Teil der Arbeit befasst sich ausschließlich mit der Substitution an der para-Position des Stilbenteils. Über die Hammettparameter σ^+ der Substituenten kann an dieser Position ihr elektronischer Einfluss auf die Reaktion quantifiziert werden. In einem Bereich der σ^+ -Werte welche den bisher untersuchten Wirkungsbereich der Substituenten entspricht, konnte das Modell für die Reaktion im angeregten Zustand bestätigt werden. Mit zunehmender Elektronen donierender Wirkung der Substituenten wird der S_1 minimal destabilisiert während der S_2 stark stabilisiert wird. Eine Beschleunigung der Reaktion ist die Folge. Wird die Elektronen donierende Wirkung über Amin-basierende Substituenten weiter erhöht kommt es zu einer Veränderung des Reaktionsschemas. Die starke Substitution bewirkt ein Umklappen des Dipolmoments der HTI im S_1 . Dadurch wird aus dem S_1 ein stark polarer Zustand mit negativer Teilladung auf der Thioindigo- und positiver Teilladung auf der Stilbenhälfte. Durch das Einbringen zusätzlicher Elektronendichte wird er sehr stark stabilisiert. Verglichen dazu ist der Einfluss dieser Substituenten auf den S_2 sehr gering, was zu einer relativen Absenkung des S_1 und zu einer Verlangsamung der Reaktion führt. Dieses Modell ist sowohl für die Isomerisierung in Z→E- als auch in E→Z-Richtung gültig.

Mehrfachsubstitutionen in planaren HTI

Der zweite Teil der Arbeit befasst sich mit Systemen welche an der ortho-Position der Stilbenhälfte substituiert sind. Es wurde gezeigt, dass Substituenten an der

ortho-Position eine vergleichbare Wirkung wie an der para-Position aufweisen. Die Elektronen donierende Wirkung einer Mehrfachsubstitution kann gut durch die Summe ihrer einzelnen elektronischen Wirkungen beschrieben werden. Des Weiteren wurde gezeigt, dass durch die Kombination mehrerer schwach Elektronen donierender Substituenten eine stark Elektronen donierende Wirkung erzielt werden kann.

TICT-Zustände in verdrillten HTI

Der dritte Teil befasst sich mit der Reaktion in Z→E-Richtung von verdrillten und stark mit Elektronen donierten HTI. Diese sind durch je eine Methyl-Substitution an beiden ortho-Positionen in ihrem Grundzustand nicht mehr planar, sondern um ihre zentrale C-C Einfachbindung vorgedreht. In einem unpolaren Lösungsmittel ändert sich ihr Reaktionsweg im Vergleich zu einem planaren HTI-Derivat (d.h. eine Rotation um die zentrale C=C Doppelbindung) nicht. Die sterischen Kräfte der ortho-Methyl-Substitutionen können sogar eine Beschleunigung der Reaktion ($\tau_{Z \rightarrow E} = 1,8$ ps) bewirken und eine hohe Reaktionsquantenausbeute begünstigen ($\eta_{Z \rightarrow E} \approx 50\%$). In polaren Lösungsmitteln wird ein zusätzlicher Zerfallskanal in einen stark polaren Zustand geöffnet. Durch die Wechselwirkung mit dem Lösungsmittel wird dieser energetisch so stark abgesenkt, dass er vom $\text{Min}_{S_{1Z}}$, dem lokalen Minimum des S_1 und Ausgangspunkt für die Isomerisierung, rasch besetzt werden kann. Dieser Zustand wurde als TICT (*twisted intramolecular charge transfer*) Zustand identifiziert. Dabei wird die zentrale C-C Einfachbindung so stark verdreht, dass die Konjugation der beiden Molekülhälften unterbrochen ist. Von dort kehrt das Molekül über eine interne Konversion in den Grundzustand des Z-Isomers zurück. Über die Wahl der Polarität des Lösungsmittels kann die Verzweigung des Reaktionspfades aus $\text{Min}_{S_{1Z}}$ gesteuert werden. Während in unpolarem CH die Reaktion ausschließlich über eine Drehung der Doppelbindungsordinate läuft, wird mit zunehmender Polarität des Lösungsmittels die Reaktion über die Einfachbindungsordinate begünstigt. In stark polarem DMSO wird die Isomerisierung dadurch nahezu vollständig unterdrückt ($\eta_{Z \rightarrow E} < 2\%$).

Voraussetzung für die Bildung eines TICTs

Der vierte Teil befasst sich mit den Voraussetzungen, die erfüllt sein müssen um in einem HTI einen TICT-Zustand effektiv bevölkern zu können. Dazu wurden unterschiedlich stark mit Elektronen donierte und verdrillte HTI untereinander verglichen und nach Hinweisen auf einen TICT untersucht. Weder in planaren Systemen mit sehr starken Substituenten ($\sigma_{\Sigma}^+ \geq -2,0$), noch in stark verdrillten Systemen ($\Theta \geq 60^\circ$) mit schwachen Substituenten kann ein TICT nachgewiesen werden. Auch in Systemen mit mittlerem C-C Einfachbindungswinkel ($\Theta \approx 40^\circ$) und Substitutionen an der Grenze zwischen starker und schwacher elektronischer Wirkung ($\sigma_{\Sigma}^+ \approx -1,1$) werden keine Hinweise auf einen TICT-Zustand gefunden.

Erst wenn sowohl eine ausreichend starke Verdrillung wie auch eine ausreichend starke Donierung von Elektronen vorliegt kann ein TICT im angeregten Zustand bevölkert werden.

Während in stark polaren Lösungsmitteln der Reaktionsweg von stark verdrillten und stark mit Elektronen donierten HTI hauptsächlich über die C-C Einfachbindungscoordinate verläuft, folgen stark verdrillte und schwach mit Elektronen donierte HTI überwiegend der C=C Doppelbindungscoordinate. Dadurch wird neben der Kontrolle des Zerfallsweges über die Lösungsmittelpolarität auch eine Kontrolle über die Elektronen donierende Wirkung der para-Substitution ermöglicht.

A. Anhang

Ergänzende Daten Kapitel 4

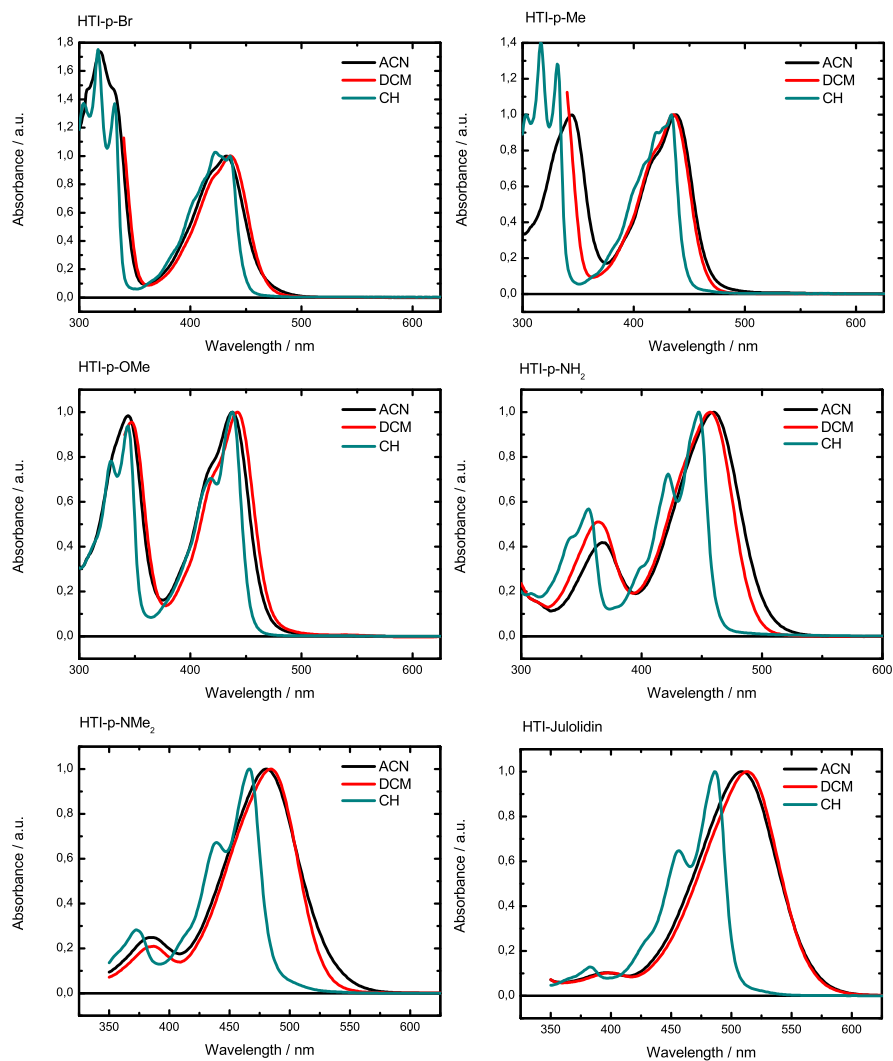


Abbildung A.1.: Absorption von unterschiedlich substituierten HTI in verschiedenen Lösungsmitteln. Die Substitution und die Lösungsmittel sind in den einzelnen Graphen angegeben.

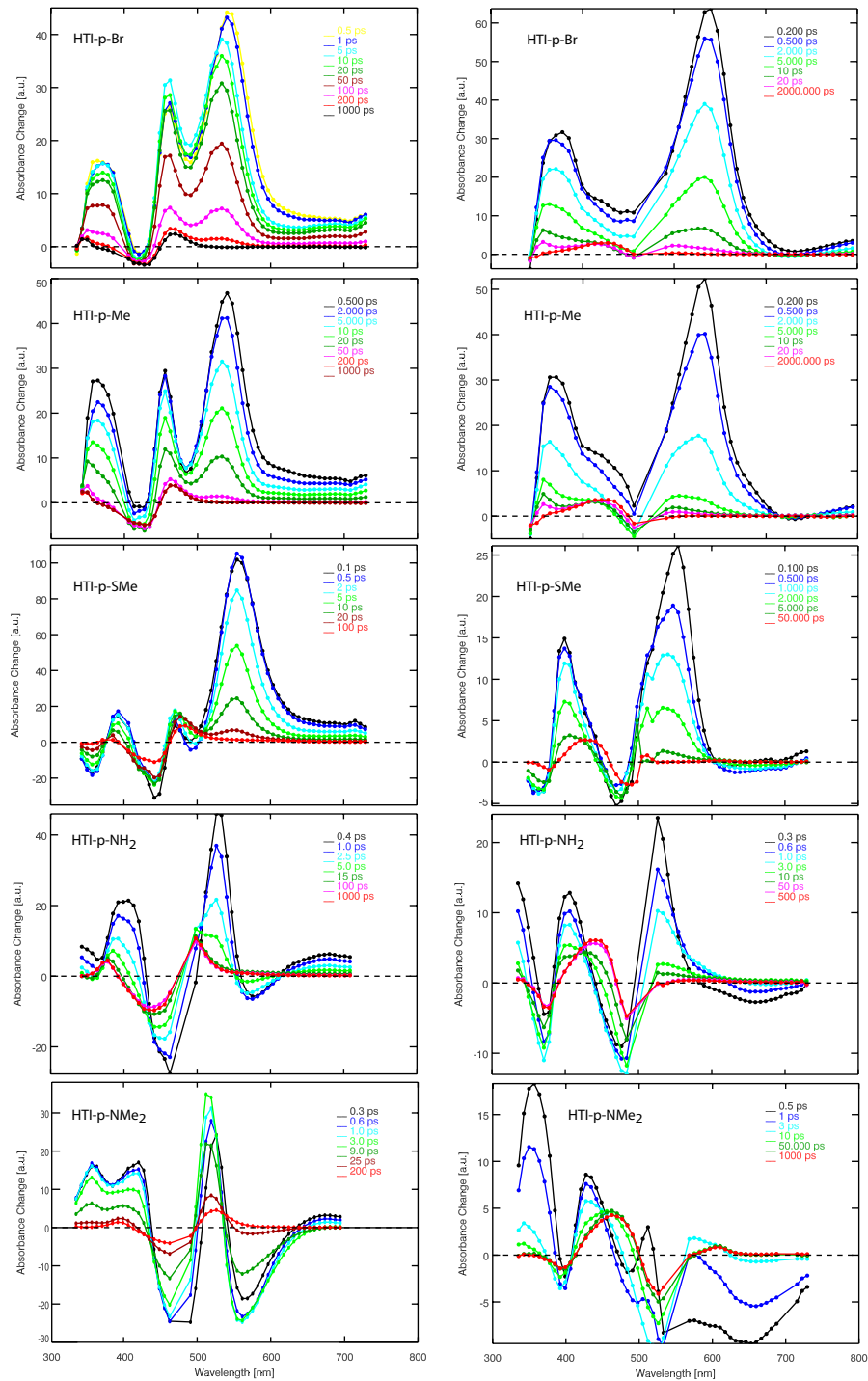


Abbildung A.2.: Transiente Absorptionsspektren von unterschiedlich substituierten HTI in DCM. Die Substitution und die Verzögerungszeiten sind in den einzelnen Graphen angegeben. Die linke Spalte zeigt die Z/E Isomerisierung, die rechte Spalte die E/Z Isomerisierung

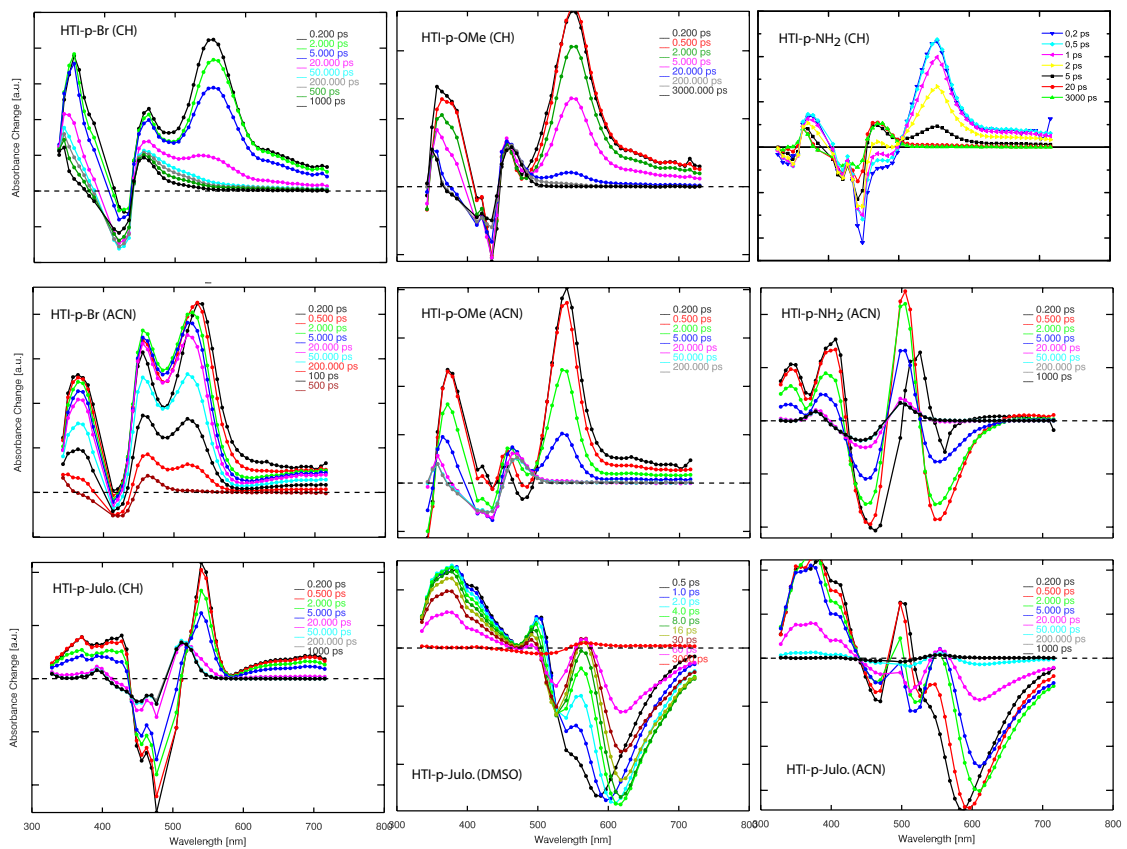


Abbildung A.3.: Transiente Absorptionsspektren von unterschiedlich substituierten HTI in verschiedenen Lösungsmitteln. Die Substitution und die Lösungsmittel sind in den einzelnen Graphen angegeben.

Ergänzende Daten Kapitel 5

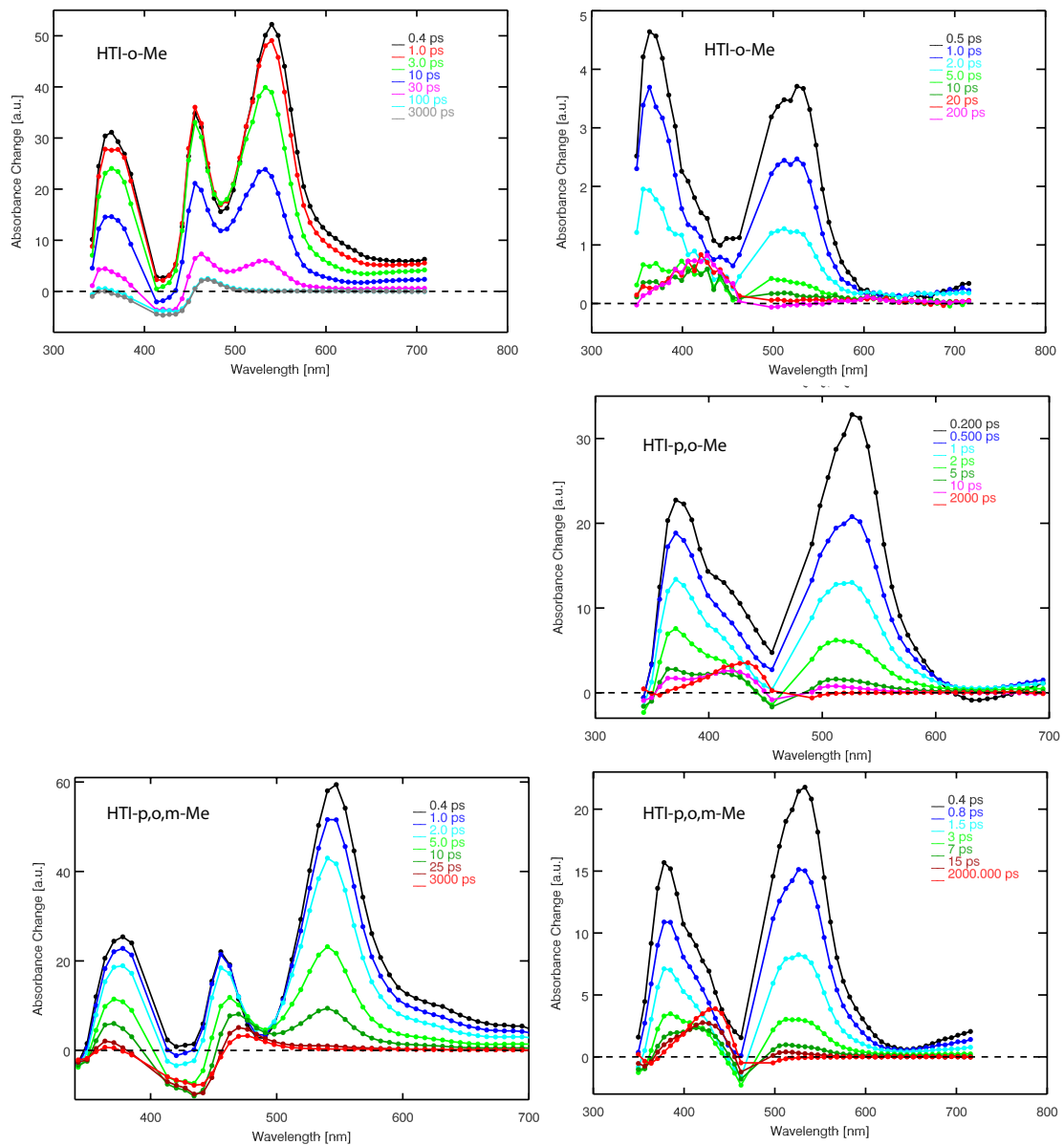


Abbildung A.4.: Transiente Absorptionsspektren von unterschiedlich substituierten HTI in DCM. Die Substitution und die Verzögerungszeiten sind in den einzelnen Graphen angegeben. Die linke Spalte zeigt die Z/E Isomerisierung, die rechte Spalte die E/Z Isomerisierung.

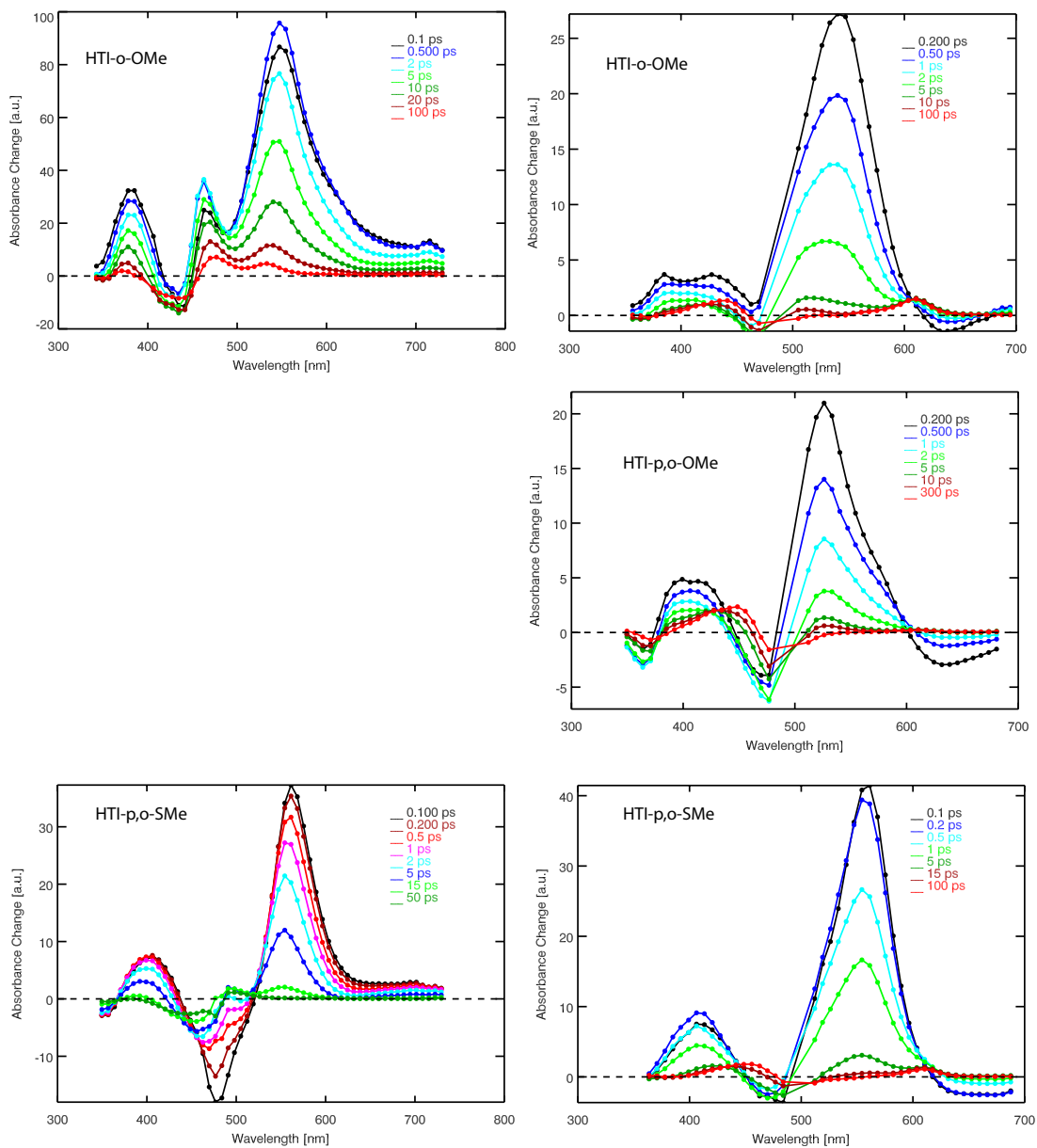


Abbildung A.5.: Transiente Absorptionsspektren von unterschiedlich substituierten HTI in DCM. Die Substitution und die Verzögerungszeiten sind in den einzelnen Graphen angegeben. Die linke Spalte zeigt die Z/E Isomerisierung, die rechte Spalte die E/Z Isomerisierung.

Ergänzende Daten Kapitel 6

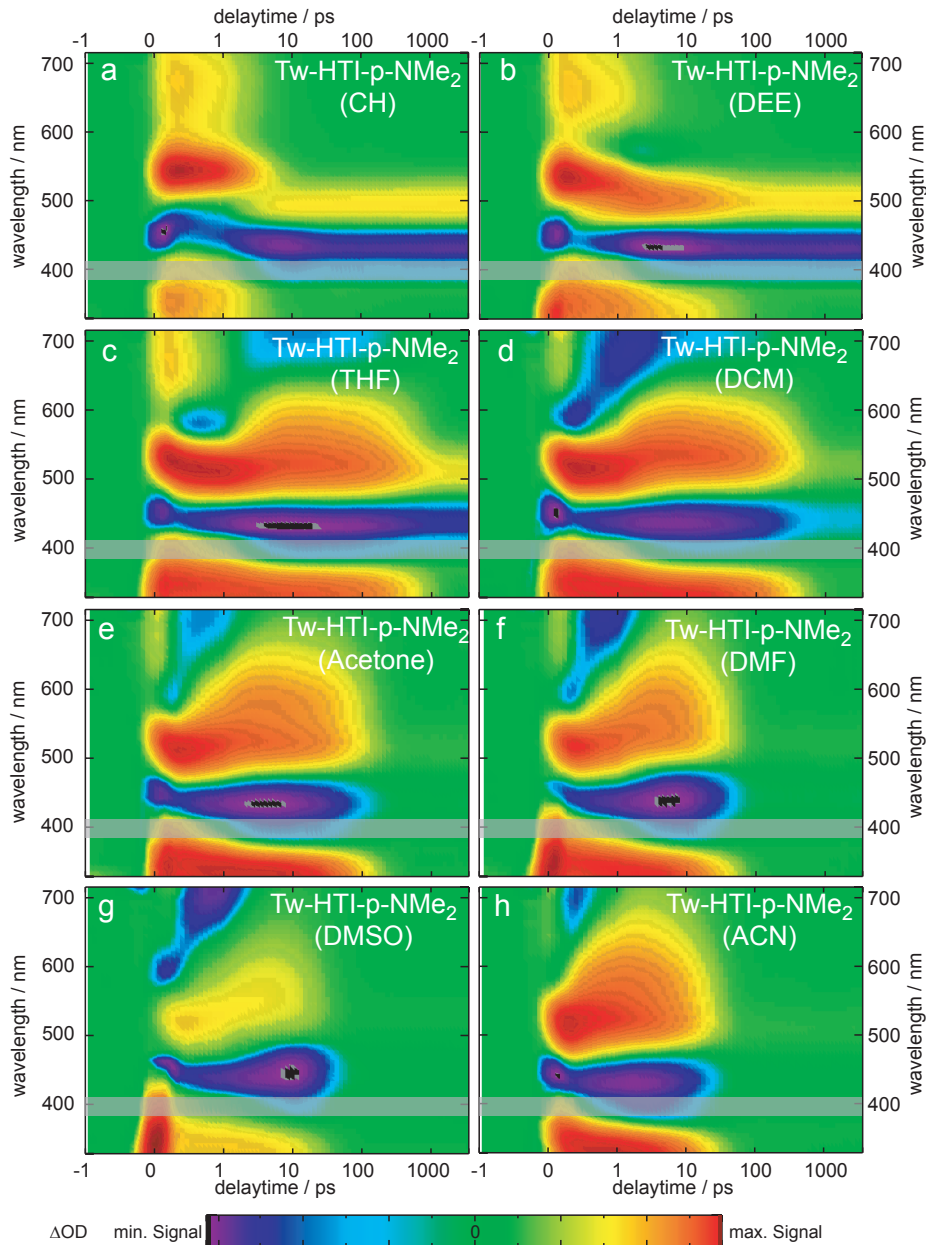


Abbildung A.6.: Farbkodierte Differenzabsorption von Tw-HTI-p-NMe₂ in verschiedenen Lösungsmitteln. Die Zeitskala ist von -1 ps bis +1 ps linear und bei höheren Zeiten logarithmisch. Die transparenten grauen Balken signalisieren fehlende Datenpunkte, die durch Streuung des Anregungsimpulses bedingt sind. Die Abbildung ist der *Supporting Information* von [Wie16] entnommen.

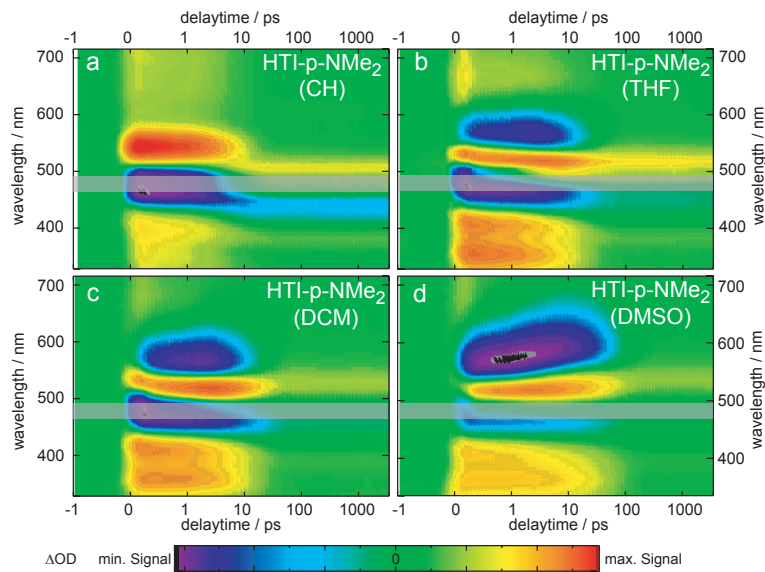


Abbildung A.7.: Farbkodierte Differenzabsorption von HTI-p-NMe₂ in verschiedenen Lösungsmitteln. Die Zeitskala ist von -1 ps bis +1 ps linear und bei höheren Zeiten logarithmisch. Die transparenten grauen Balken signalisieren fehlende Datenpunkte, die durch Streuung des Anregungsimpulses bedingt sind. Die Abbildung ist der *Supporting Information* von [Wie16] entnommen.

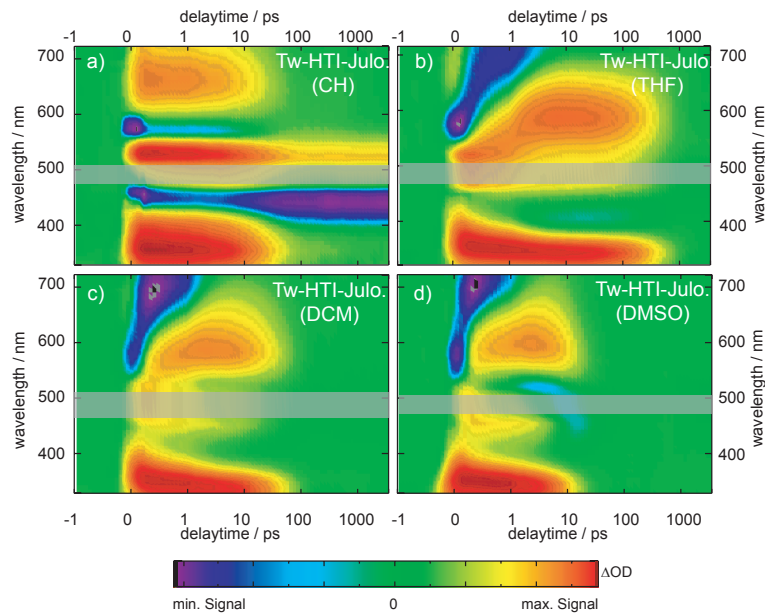


Abbildung A.8.: Farbkodierte Differenzabsorption von Tw-HTI-Julo in verschiedenen Lösungsmitteln. Die Zeitskala ist von -1 ps bis +1 ps linear und bei höheren Zeiten logarithmisch. Die transparenten grauen Balken signalisieren fehlende Datenpunkte, die durch Streuung des Anregungsimpulses bedingt sind. Die Abbildung ist der *Supporting Information* von [Wie16] entnommen.

Ergänzende Daten Kapitel 7

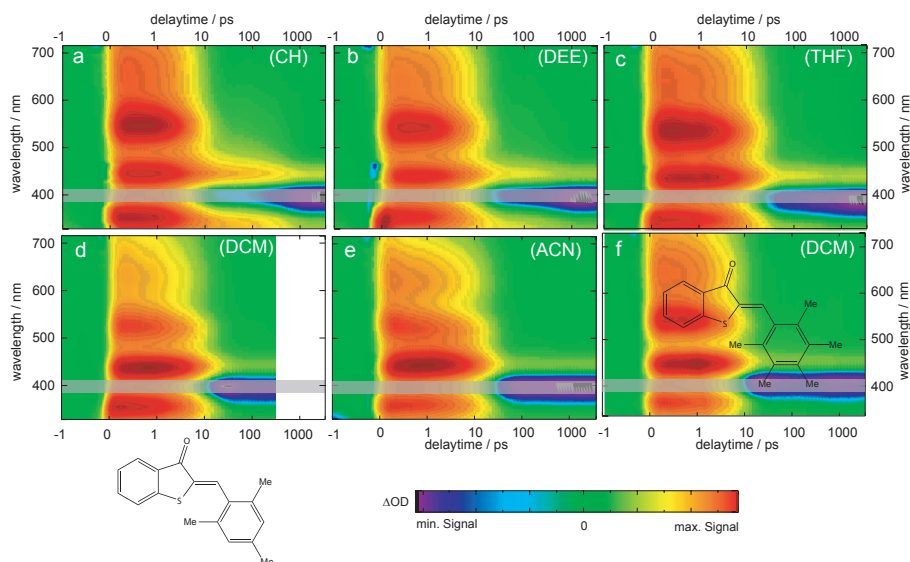


Abbildung A.9.: Farbkodierte Differenzabsorption von Tw-HTI-(3)Me und Tw-HTI-(5)Me in verschiedenen Lösungsmitteln. Die Zeitskala ist von -1 ps bis +1 ps linear und bei höheren Zeiten logarithmisch. Die transparenten grauen Balken signalisieren fehlende Datenpunkte, die durch Streuung des Anregungsimpulses bedingt sind. (d): Nachgedruckt mit der Erlaubnis von [Wie17]. Copyright 2017 American Chemical Society.

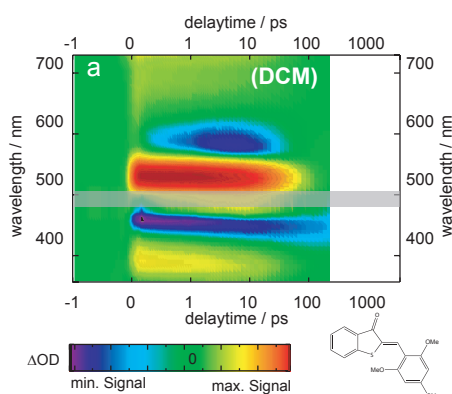


Abbildung A.10.: Farbkodierte Differenzabsorption von Tw-HTI-(3)OMe in DCM. Die Zeitskala ist von -1 ps bis +1 ps linear und bei höheren Zeiten logarithmisch. Die transparenten grauen Balken signalisieren fehlende Datenpunkte, die durch Streuung des Anregungsimpulses bedingt sind. Nachgedruckt mit der Erlaubnis von [Wie17]. Copyright 2017 American Chemical Society.

Literatur

In dieser Arbeit wird sich auf folgende Quellen bezogen:

- [Arc98] A. Archut, G. C. Azzellini, V. Balzani, L. De Cola und F. Vogtle. Toward Photoswitchable Dendritic Hosts. Interaction between Azobenzene-Functionalized Dendrimers and Eosin. *Journal of the American Chemical Society*, 120(47):12187–12191, 2. Dez. 1998. DOI: 10.1021/ja9822409.
- [AS70] R. R. Alfano und S. L. Shapiro. Observation of Self-Phase Modulation and Small-Scale Filaments in Crystals and Glasses. *Physical Review Letters*, 24(11):592–594, 16. März 1970. DOI: 10.1103/PhysRevLett.24.592.
- [Ban04] M. Banghart, K. Borges, E. Isacoff, D. Trauner und R. H. Kramer. Light-Activated Ion Channels for Remote Control of Neuronal Firing. *Nature Neuroscience*, 7(12):1381–1386, Dez. 2004. DOI: 10.1038/nn1356.
- [BB12] H. M. D. Bandara und S. C. Burdette. Photoisomerization in Different Classes of Azobenzene. *Chem. Soc. Rev.* 41(5):1809–1825, 2012. DOI: 10.1039/C1CS15179G.
- [BCV03] V. Balzani, A. Credi und M. Venturi. Molecular Logic Circuits. *Chem-PhysChem*, 4(1):49–59, 13. Jan. 2003. DOI: 10.1002/cphc.200390007.
- [Ble12] D. Blegler, J. Schwarz, A. M. Brouwer und S. Hecht. O-Fluoroazobenzenes as Readily Synthesized Photoswitches Offering Nearly Quantitative Two-Way Isomerization with Visible Light. *Journal of the American Chemical Society*, 134(51):20597–20600, 26. Dez. 2012. DOI: 10.1021/ja310323y.
- [BSW11] A. A. Beharry, O. Sadvovskii und G. A. Woolley. Azobenzene Photoswitching without Ultraviolet Light. *Journal of the American Chemical Society*, 133(49):19684–19687, 2011. DOI: 10.1021/ja209239m.
- [Bud12] M. F. Budyka. Diarylethene Photoisomerization and Photocyclization Mechanisms. *Russian Chemical Reviews*, 81(6):477–493, 2012. DOI: 10.1070/RC2012v081n06ABEH004274.
- [CD03] G. Cerullo und S. De Silvestri. Ultrafast Optical Parametric Amplifiers. *Review of scientific instruments*, 74(1):1–18, 2003.
- [CJ13] H. Cahova und A. Jaeschke. Nucleoside-Based Diarylethene Photoswitches and Their Facile Incorporation into Photoswitchable DNA. *Angewandte Chemie-International Edition*, 52(11):3186–3190, 2013. DOI: 10.1002/anie.201209943.

- [Cor06] T. Cordes, D. Weinrich, S. Kempa, K. Riesselmann, S. Herre, C. Hoppmann, K. Rueck-Braun und W. Zinth. Hemithioindigo-Based Photoswitches as Ultrafast Light Trigger in Chromopeptides. *Chemical Physics Letters*, 428:167–173, 1-3 8. Sep. 2006. DOI: 10.1016/j.cplett.2006.07.043.
- [Cor07] T. Cordes, B. Heinz, N. Regner, C. Hoppmann, T. E. Schrader, W. Summerer, K. Rueck-Braun und W. Zinth. Photochemical Z \rightarrow E Isomerization of a Hemithioindigo/Hemistilbene Omega-Amino Acid. *Chemphyschem*, 8(11):1713–1721, 6. Aug. 2007. DOI: 10.1002/cphc.200700223.
- [Cor08a] T. Cordes. Ultrakurzzeitspektroskopie von Hemithioindigo Und Biophysikalisch Relevanten Derivaten. Text.PhDThesis. Ludwig-Maximilians-Universität München, 10. März 2008.
- [Cor08b] T. Cordes, T. Schadendorf, B. Priewisch, K. Rueck-Braun und W. Zinth. The Hammett Relationship and Reactions in the Excited Electronic State: Hemithioindigo Z/E-Photoisomerization. *Journal of Physical Chemistry A*, 112(4):581–588, 31. Jan. 2008. DOI: 10.1021/jp0774721.
- [Cor08c] T. Cordes, T. Schadendorf, K. Rueck-Braun und W. Zinth. Chemical Control of Hemithioindigo-Photoisomerization - Substituent-Effects on Different Molecular Parts. *Chemical Physics Letters*, 455:197–201, 4-6 10. Apr. 2008. DOI: 10.1016/j.cplett.2008.02.096.
- [Cor09] T. Cordes, C. Elsner, T. T. Herzog, C. Hoppmann, T. Schadendorf, W. Summerer, K. Rueck-Braun und W. Zinth. Ultrafast Hemithioindigo-Based Peptide-Switches. *Chemical Physics*, 358:103–110, 1-2 30. März 2009. DOI: 10.1016/j.chemphys.2008.12.027.
- [DAR10a] H. Dube, D. Ajami und J. Rebek. Photochemical Control of Reversible Encapsulation. *Angewandte Chemie-International Edition*, 49(18):3192–3195, 2010. DOI: 10.1002/anie.201000876.
- [DAR10b] H. Dube, M. R. Ams und J. Rebek. Supramolecular Control of Fluorescence through Reversible Encapsulation. *Journal of the American Chemical Society*, 132(29):9984–9985, 28. Juli 2010. DOI: 10.1021/ja103912a.
- [DD03] C. Dugave und L. Demange. Cis-Trans Isomerization of Organic Molecules and Biomolecules: Implications and Applications. *Chemical Reviews*, 103(7):2475–2532, Juli 2003. DOI: 10.1021/cr0104375.
- [Del05] R. A. Delden van, M. K. J. ter Wiel, M. M. Pollard, J. Vicario, N. Koumura und B. L. Feringa. Unidirectional Molecular Motor on a Gold Surface. *Nature*, 437(7063):1337–1340, 27. Okt. 2005. DOI: 10.1038/nature04127.

- [Dim63] K. Dimroth, C. Reichardt, T. Siepmann und F. Bohlmann. Über Pyridinium-N-Phenol-Betaine Und Ihre Verwendung Zur Charakterisierung Der Polarität von Lösungsmitteln. *Justus Liebigs Annalen der Chemie*, 661(1):1–37, 18. Feb. 1963. DOI: 10.1002/jlac.19636610102.
- [DR12] H. Dube und J. Rebek. Selective Guest Exchange in Encapsulation Complexes Using Light of Different Wavelengths. *Angewandte Chemie-International Edition*, 51(13):3207–3210, 2012. DOI: 10.1002/anie.201108074.
- [DRS63] K. Dimroth, C. Reichardt und A. Schweig. Über Die Thermochemie von Pyridinium-N-Phenol-Betainen! *Justus Liebigs Annalen der Chemie*, 669(1):95–105, 8. Nov. 1963. DOI: 10.1002/jlac.19636690111.
- [EFM01] K. Eggers, T. M. Fyles und P. J. Montoya-Pelaez. Synthesis and Characterization of Photoswitchable Lipids Containing Hemithioindigo Chromophores. *Journal of Organic Chemistry*, 66(9):2966–2977, 4. Mai 2001. DOI: 10.1021/jo0056848.
- [Ern08] N. P. Ernsting, J. Breffke, D. Y. Vorobyev, D. A. Duncan und I. Pfeffer. Sub-Picosecond Fluorescence Evolution of Amino-Cyano-Stilbenes in Methanol: Polar Solvation Obeys Continuum Theory without Evidence of Twisting. 10(15):2043–2049, 2. Apr. 2008. DOI: 10.1039/B717541H.
- [Fle86] G. R. Fleming. *Chemical Applications of Ultrafast Spectroscopy*. Oxford University Press, Incorporated, 1986. 280 S.
- [For83] R. L. Fork, W. J. Tomlinson, C. V. Shank, C. Hirlimann und R. Yen. Femtosecond White-Light Continuum Pulses. *Optics Letters*, 8(1):1–3, 1. Jan. 1983. DOI: 10.1364/OL.8.000001.
- [Fri09] P. Friedlaender. Über Farbstoffe der Thionaphthenreihe. *Monatshefte für Chemie und verwandte Teile anderer Wissenschaften*, 30(4):347–354, 1. Apr. 1909. DOI: 10.1007/BF01521511.
- [Gar13] C. Garcia-Iriepa, M. Marazzi, L. M. Frutos und D. Sampedro. E/Z Photochemical Switches: Syntheses, Properties and Applications. 3(18):6241–6266, 16. Apr. 2013. DOI: 10.1039/C2RA22363E.
- [GG89] H. Gruen und H. Goerner. Trans - Cis Photoisomerization, Fluorescence, and Relaxation Phenomena of Trans-4-Nitro-4'-(Dialkylamino)-Stilbenes and Analogues with a Nonrotatable Amino Group. *The Journal of Physical Chemistry*, 93(20):7144–7152, 1. Okt. 1989. DOI: 10.1021/j100357a024.
- [GL14] L. Greb und J.-M. Lehn. Light-Driven Molecular Motors: Lmines as Four-Step or Two-Step Unidirectional Rotors. *Journal of the American Chemical Society*, 136(38):13114–13117, 24. Sep. 2014. DOI: 10.1021/ja506034n.

- [Gol15] T. Goldau, K. Murayama, C. Brieke, S. Steinwand u. a. Reversible Photoswitching of RNA Hybridization at Room Temperature with an Azobenzene C-Nucleoside. *Chemistry-a European Journal*, 21(7):2845–2854, 9. Feb. 2015. DOI: 10.1002/chem.201405840.
- [Gra15] F. Graupner. Ultraschnelle Fluoreszenzspektroskopie Zu Photostabilität Und Photoreaktivität von Thioindigo- Und Hemithioindigo-Basierten Farbstoffmolekülen. Ludwig-Maximilians-Universität München, 10. Juni 2015.
- [GRR03] Z. R. Grabowski, K. Rotkiewicz und W. Rettig. Structural Changes Accompanying Intramolecular Electron Transfer: Focus on Twisted Intramolecular Charge-Transfer States and Structures. *Chemical Reviews*, 103(10):3899–4032, 1. Okt. 2003. DOI: 10.1021/cr9407451.
- [GSH14] R. Goestl, A. Senf und S. Hecht. Remote-Controlling Chemical Reactions by Light: Towards Chemistry with High Spatio-Temporal Resolution. *Chemical Society Reviews*, 43(6):1982–1996, 2014. DOI: 10.1039/c3cs60383k.
- [Gue15] M. Guentner, M. Schildhauer, S. Thumser, P. Mayer, D. Stephenson, P. J. Mayer und H. Dube. Sunlight-Powered kHz Rotation of a Hemithioindigo-Based Molecular Motor. *Nature Communications*, 6:8406, Sep. 2015. DOI: 10.1038/ncomms9406.
- [Hab13] G. Haberhauer, C. Kallweit, C. Woelper und D. Blaeser. An Azobenzene Unit Embedded in a Cyclopeptide as a Type-Specific and Spatially Directed Switch. *Angewandte Chemie-International Edition*, 52(30):7879–7882, 22. Juli 2013. DOI: 10.1002/anie.201301516.
- [Ham35] L. P. Hammett. Some Relations between Reaction Rates and Equilibrium Constants. *Chemical Reviews*, 17(1):125–136, 1. Aug. 1935. DOI: 10.1021/cr60056a010.
- [Ham37] L. P. Hammett. The Effect of Structure upon the Reactions of Organic Compounds. Benzene Derivatives. *Journal of the American Chemical Society*, 59(1):96–103, 1. Jan. 1937. DOI: 10.1021/ja01280a022.
- [Her06] S. Herre, T. Schadendorf, I. Ivanov, C. Herrberger, W. Steinle, K. Rück-Braun, R. Preissner und H. Kuhn. Photoactivation of an Inhibitor of the 12/15-Lipoxygenase Pathway. *ChemBioChem*, 7(7):1089–1095, 3. Juli 2006. DOI: 10.1002/cbic.200600082.
- [Her12] T. Herzog. Ultraschnelle Isomerisierungsreaktionen - Chromene, Hemithioindigo Und Chromopeptide. Text.PhDThesis. Ludwig-Maximilians-Universität München, 28. Juni 2012.

- [Hua11] Y. Huang, L. Liu, W. Liu, S. Liu und S. Liu. Modeling Molecular Acidity with Electronic Properties and Hammett Constants for Substituted Benzoic Acids. *The Journal of Physical Chemistry A*, 115(51):14697–14707, 29. Dez. 2011. DOI: 10.1021/jp209540p.
- [Hub01] R. Huber, H. Satzger, W. Zinth und J. Wachtveitl. Noncollinear Optical Parametric Amplifiers with Output Parameters Improved by the Application of a White Light Continuum Generated in CaF₂. (194):443–448, 15. Juli 2001.
- [ICH90] K. ICHIMURA, T. SEKI, T. TAMAKI und T. YAMAGUCHI. FATIGUE-RESISTANT PHOTOCROMIC HEMITHIOINDIGOES. *Chemistry Letters*, (9):1645–1646, Sep. 1990. DOI: 10.1246/c1.1990.1645.
- [Iri97] M. Irie. Photochromic Dithienylethenes for Molecular Photonics. *Phosphorus Sulfur and Silicon and the Related Elements*, 120:95–106, 1997. DOI: 10.1080/10426509708545512.
- [Iva13] O. Ivashenko, J. T. van Herpt, B. L. Feringa, P. Rudolf und W. R. Browne. UV/Vis and NIR Light-Responsive Spiropyran Self-Assembled Monolayers. *Langmuir*, 29(13):4290–4297, 2013. DOI: 10.1021/la400192c.
- [Jaf53] H. H. Jaffé. A Reëxamination of the Hammett Equation. *Chemical Reviews*, 53(2):191–261, 1. Okt. 1953. DOI: 10.1021/cr60165a003.
- [Kam83] M. J. Kamlet, J. L. M. Abboud, M. H. Abraham und R. W. Taft. Linear Solvation Energy Relationships. 23. A Comprehensive Collection of the Solvatochromic Parameters, .Pi.*, .Alpha., and .Beta., and Some Methods for Simplifying the Generalized Solvatochromic Equation. *The Journal of Organic Chemistry*, 48(17):2877–2887, 1. Aug. 1983. DOI: 10.1021/jo00165a018.
- [Kar08] R. Karpicz, V. Getautis, K. Kazauskas, S. Jursenas und V. Gulbinas. Multicoordination Excited State Twisting of Indan-1,3-Dione Derivatives. *Chemical Physics*, 351:147–153, 1-3 3. Juli 2008. DOI: 10.1016/j.chemphys.2008.05.001.
- [Kas50] M. Kasha. Characterization of Electronic Transitions in Complex Molecules. 9:14–19, 1. Jan. 1950. DOI: 10.1039/DF9500900014.
- [KAT77] M. J. Kamlet, J. L. Abboud und R. W. Taft. The Solvatochromic Comparison Method. 6. The .Pi.* Scale of Solvent Polarities. *Journal of the American Chemical Society*, 99(18):6027–6038, 1. Aug. 1977. DOI: 10.1021/ja00460a031.

- [Kit16] S. Kitzig, M. Thilemann, T. Cordes und K. Rück-Braun. Light-Switchable Peptides with a Hemithioindigo Unit: Peptide Design, Photochromism, and Optical Spectroscopy. *Chemphyschem: A European Journal of Chemical Physics and Physical Chemistry*, 17(9):1252–1263, 4. Mai 2016. DOI: 10.1002/cphc.201501050.
- [Koc05] A. Kocer, M. Walko, W. Meijberg und B. L. Feringa. A Light-Actuated Nanovalve Derived from a Channel Protein. *Science*, 309(5735):755–758, 29. Juli 2005. DOI: 10.1126/science.1114760.
- [Koh12] J. Kohl-Landgraf, M. Braun, C. Oezcoban, D. P. N. Goncalves, A. Heckel und J. Wachtveitl. Ultrafast Dynamics of a Spiropyran in Water. *Journal of the American Chemical Society*, 134(34):14070–14077, 29. Aug. 2012. DOI: 10.1021/ja304395k.
- [Kou99] N. Koumura, R. W. J. Zijlstra, R. A. van Delden, N. Harada und B. L. Feringa. Light-Driven Monodirectional Molecular Rotor. *Nature*, 401(6749):152–155, 9. Sep. 1999.
- [Lai08] S. Laimgruber. 1 kHz Mini Spektrometer. 28. Mai 2008.
- [Lak06] J. Lakowicz. Principles of Fluorescence Spectroscopy. Bd. 3. 2006.
- [Lap15] L. Laprell, E. Repak, V. Franckevicius, F. Hartrampf u. a. Optical Control of NMDA Receptors with a Diffusible Photoswitch. *Nature Communications*, 6:8076, Aug. 2015. DOI: 10.1038/ncomms9076.
- [Li15] Q. Li, G. Fuks, E. Moulin, M. Maaloum, M. Rawiso, I. Kulic, J. T. Foy und N. Giuseppone. Macroscopic Contraction of a Gel Induced by the Integrated Motion of Light-Driven Molecular Motors. *Nature Nanotechnology*, 10(2):161–165, Feb. 2015. DOI: 10.1038/NNANO.2014.315.
- [Lip55] E. Lippert. Dipolmoment Und Elektronenstruktur Von Angeregten Molekullen. *Zeitschrift Fur Naturforschung Part a-Astrophysik Physik Und Physikalische Chemie*, 10(7):541–545, 1955.
- [LL05] B. Lukyanov und M. Lukyanova. Spiroyrans: Synthesis, Properties, and Application. (Review). *Chemistry of Heterocyclic Compounds*, 41(3):281–311, März 2005. DOI: 10.1007/s10593-005-0148-x.
- [LLR93] J. F. Letard, R. Lapouyade und W. Rettig. Structure-Photophysics Correlations in a Series of 4-(Dialkylamino)Stilbenes: Intramolecular Charge Transfer in the Excited State as Related to the Twist around the Single Bonds. *Journal of the American Chemical Society*, 115(6):2441–2447, 1. März 1993. DOI: 10.1021/ja00059a045.

- [Lou04] T. Loughheed, V. Borisenko, T. Hennig, K. Ruck-Braun und G. A. Woolley. Photomodulation of Ionic Current through Hemithioindigo-Modified Gramicidin Channels. *Organic & Biomolecular Chemistry*, 2(19):2798–2801, 2004. DOI: 10.1039/b408485c.
- [Mae14] B. Maerz, S. Wiedbrauk, S. Oesterling, E. Samoylova u. a. Making Fast Photoswitches Faster—Using Hammett Analysis to Understand the Limit of Donor-Acceptor Approaches for Faster Hemithioindigo Photoswitches. *Chemistry (Weinheim an Der Bergstrasse, Germany)*, 20(43):13984–13992, 20. Okt. 2014. DOI: 10.1002/chem.201403661.
- [Mau99] M. Maus, W. Rettig, D. Bonafoux und R. Lapouyade. Photoinduced Intramolecular Charge Transfer in a Series of Differently Twisted Donor - Acceptor Biphenyls as Revealed by Fluorescence. *Journal of Physical Chemistry A*, 103(18):3388–3401, 6. Mai 1999. DOI: 10.1021/jp9905023.
- [MI61] M. MOSTOSLAVSKII und V. IZMAILSKII. ABSORPTION SPECTRA OF 3-OXO-2,3-DIHYDROTHIONAPHTHENE AND ITS DERIVATIVES .3. *Journal of General Chemistry Ussr*, 31(1):21–&, 1961.
- [MI63] M. MOSTOSLAVSKII und V. IZMAILSKII. ABSORPTION SPECTRA OF 3-KETO-2,3-DIHYDROTHIONAPHTHENE AND ITS DERIVATIVES .5. EFFECT OF ORTHO SUBSTITUENTS ON ABSORPTION SPECTRA AND. *Journal of General Chemistry Ussr*, 33(3):727–&, 1963.
- [MI65] MOSTOSLA.MA und IZMAILSK.VA. ABSORPTION SPECTRA OF BENZO[B]THIOPHEN-3(2H)-1 AND ITS DERIVATIVES. *Journal of General Chemistry Ussr*, 35(3):519–&, 1965.
- [MKA06] T. Muraoka, K. Kinbara und T. Aida. Mechanical Twisting of a Guest by a Photoresponsive Host. *Nature*, 440(7083):512–515, 23. März 2006. DOI: 10.1038/nature04635.
- [MKK56] N. Mataga, Y. Kaifu und M. Koizumi. Solvent Effects upon Fluorescence Spectra and the Dipolemoments of Excited Molecules. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 29(4):465–470, Apr. 1956. DOI: 10.1246/bcsj.29.465.
- [MR02] M. Maus und W. Rettig. The Excited State Equilibrium between Two Rotational Conformers of a Sterically Restricted Donor-Acceptor Biphenyl as Characterized by Global Fluorescence Decay Analysis. *Journal of Physical Chemistry A*, 106(10):2104–2111, 14. März 2002. DOI: 10.1021/jp012432h.

- [MRS16] P. Mukherjee, S. Rafiq und P. Sen. Dual Relaxation Channel in Thioflavin-T: An Ultrafast Spectroscopic Study. *Journal of Photochemistry and Photobiology a-Chemistry*, 328:136–147, 1. Sep. 2016. DOI: 10.1016/j.jphotochem.2016.05.012.
- [MSI62] M. MOSTOSLAVSKII, M. SHAPKINA und V. IZMAILSKII. ABSORPTION SPECTRA OF 3-OXO-2,3-DIHYDROTHIONAPHTHENE AND ITS DERIVATIVES .4. EFFECT OF SOLVENTS ON MAGNITUDE OF SOLVATOCHROMIC SHIFT OF ABSORPTION MAXIMUM. *Journal of General Chemistry Ussr*, 32(6):1731–&, 1962.
- [Nen10] A. Nenov, T. Cordes, T. T. Herzog, W. Zinth und R. de Vivie-Riedle. Molecular Driving Forces for Z/E Isomerization Mediated by Heteroatoms: The Example Hemithioindigo. *Journal of Physical Chemistry A*, 114(50):13016–13030, 23. Dez. 2010. DOI: 10.1021/jp107899g.
- [OMI10] H. Ohara, M. Morimoto und M. Irie. Photochromism of Dithienylethene Single Crystals Having Anthracene Substituents. *Photochemical & Photobiological Sciences*, 9(8):1079–1081, 2010. DOI: 10.1039/c0pp00083c.
- [PL01] V. Papper und G. I. Likhtenshtein. Substituted Stilbenes: A New View on Well-Known Systems: New Applications in Chemistry and Biophysics. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 140(1):39–52, 13. Apr. 2001. DOI: 10.1016/S1010-6030(00)00428-7.
- [PPR03] D. Pines, E. Pines und W. Rettig. Dual Fluorescence and Excited-State Structural Relaxations in Donor-Acceptor Stilbenes. *Journal of Physical Chemistry A*, 107(2):236–242, 16. Jan. 2003. DOI: 10.1021/jp013171e.
- [Rag15] G. Ragazzon, M. Baroncini, S. Silvi, M. Venturi und A. Credi. Light-Powered Autonomous and Directional Molecular Motion of a Dissipative Self-Assembling System. *Nature Nanotechnology*, 10(1):70–75, Jan. 2015. DOI: 10.1038/NNANO.2014.260.
- [Ray02] F. Raymo. Digital Processing and Communication with Molecular Switches. *Advanced Materials*, 14(6):401–414, 18. März 2002. DOI: 10.1002/1521-4095(20020318)14:6<401::AID-ADMA401>3.0.CO;2-F.
- [Reg12] N. Regner, T. T. Herzog, K. Haiser, C. Hoppmann u. a. Light-Switchable Hemithioindigo-Hemistilbene-Containing Peptides: Ultrafast Spectroscopy of the Z -> E Isomerization of the Chromophore and the Structural Dynamics of the Peptide Moiety. *Journal of Physical Chemistry B*, 116(14):4181–4191, 12. Apr. 2012. DOI: 10.1021/jp300982a.
- [RH10] M.-M. Russew und S. Hecht. Photoswitches: From Molecules to Materials. *Advanced Materials*, 22(31):3348–3360, 17. Aug. 2010. DOI: 10.1002/adma.200904102.

- [Rie00] E. Riedle, M. Beutter, S. Lochbrunner, J. Piel, S. Schenkl, S. Spörlein und W. Zinth. Generation of 10 to 50 fs Pulses Tunable through All of the Visible and the NIR. *Applied Physics B*, 71(3):457–465, 1. Sep. 2000. DOI: 10.1007/s003400000351.
- [RT05] F. M. Raymo und M. Tomasulo. Electron and Energy Transfer Modulation with Photochromic Switches. *Chemical Society Reviews*, 34(4):327–336, Apr. 2005. DOI: 10.1039/b400387j.
- [Rur99] K. Rurack, M. L. Dekhtyar, J. L. Bricks, U. Resch-Genger und W. Rettig. Quantum Yield Switching of Fluorescence by Selectively Bridging Single and Double Bonds in Chalcones: Involvement of Two Different Types of Conical Intersections. *Journal of Physical Chemistry A*, 103(48):9626–9635, 2. Dez. 1999. DOI: 10.1021/jp992878m.
- [Sam12] S. Samanta, C. Qin, A. J. Lough und G. A. Woolley. Bidirectional Photocontrol of Peptide Conformation with a Bridged Azobenzene Derivative. *Angewandte Chemie-International Edition*, 51(26):6452–6455, 2012. DOI: 10.1002/anie.201202383.
- [Sas14] S. Sasaki, Y. Niko, A. S. Klymchenko und G.-i. Konishi. Design of Donor-Acceptor Geometry for Tuning Excited-State Polarization: Fluorescence Solvatochromism of Push-Pull Biphenyls with Various Torsional Restrictions on Their Aryl-Aryl Bonds. *Tetrahedron*, 70(41):7551–7559, 14. Okt. 2014. DOI: 10.1016/j.tet.2014.08.002.
- [SB62] S. STRICKLER und R. BERG. RELATIONSHIP BETWEEN ABSORPTION INTENSITY AND FLUORESCENCE LIFETIME OF MOLECULES. *Journal of Chemical Physics*, 37(4):814–&, 1962. DOI: 10.1063/1.1733166.
- [Shi67] F. Shimizu. Frequency Broadening in Liquids by a Short Light Pulse. *Physical Review Letters*, 19(19):1097–1100, 6. Nov. 1967. DOI: 10.1103/PhysRevLett.19.1097.
- [Sin13] C. Singh, R. Ghosh, J. A. Mondal und D. K. Palit. Excited State Dynamics of a Push-Pull Stilbene: A Femtosecond Transient Absorption Spectroscopic Study. *Journal of Photochemistry and Photobiology a-Chemistry*, 263:50–60, 1. Juli 2013. DOI: 10.1016/j.jphotochem.2013.04.027.
- [SMK66] J. SALTIEL, E. MEGARITY und K. KNEIPP. MECHANISM OF DIRECT CIS-TRANS PHOTOISOMERIZATION OF STILBENES. *Journal of the American Chemical Society*, 88(10):2336–&, 1966. DOI: 10.1021/ja00962a057.

- [Sta02] C. A. Stanier, S. J. Alderman, T. D. W. Claridge und H. L. Anderson. Unidirectional Photoinduced Shuttling in a Rotaxane with a Symmetric Stilbene Dumbbell. *Angewandte Chemie*, 114(10):1847–1850, 17. Mai 2002. DOI: 10.1002/1521-3757(20020517)114:10<1847::AID-ANGE1847>3.0.CO;2-Z.
- [Taf85] R. W. Taft, J.-L. M. Abboud, M. J. Kamlet und M. H. Abraham. Linear Solvation Energy Relations. *Journal of Solution Chemistry*, 14(3):153–186, 1. März 1985. DOI: 10.1007/BF00647061.
- [Tan05] K. Tanaka, K. Taguchi, S. Iwata und T. Irie. Application of Benzoyl-Substituted Hemithioindigo as a Molecular Switch in Porphyrin-Quinone Recognition. *Supramolecular Chemistry*, 17(8):637–642, Dez. 2005. DOI: 10.1080/10610270500148036.
- [Tan08] K. Tanaka, K. Kohayakawa, S. Iwata und T. Irie. Application of 2-Pyridyl-Substituted Hemithioindigo as a Molecular Switch in Hydrogen-Bonded Porphyrins. *Journal of Organic Chemistry*, 73(10):3768–3774, 16. Mai 2008. DOI: 10.1021/jo800091d.
- [TM00] N. Tamai und H. Miyasaka. Ultrafast Dynamics of Photochromic Systems. *Chemical Reviews*, 100(5):1875–1890, 1. Mai 2000. DOI: 10.1021/cr9800816.
- [Ven11] S. Venkataramani, U. Jana, M. Dommaschk, F. D. Soennichsen, F. Tuczek und R. Herges. Magnetic Bistability of Molecules in Homogeneous Solution at Room Temperature. *Science*, 331(6016):445–448, 28. Jan. 2011. DOI: 10.1126/science.1201180.
- [Vol06] M. Volgraf, P. Gorostiza, R. Numano, R. H. Kramer, E. Y. Isacoff und D. Trauner. Allosteric Control of an Ionotropic Glutamate Receptor with an Optical Switch. *Nature Chemical Biology*, 2(1):47–52, Jan. 2006. DOI: 10.1038/nchembio756.
- [WAL91] D. WALDECK. PHOTOISOMERIZATION DYNAMICS OF STILBENES. *Chemical Reviews*, 91(3):415–436, Mai 1991. DOI: 10.1021/cr00003a007.
- [Wie13] S. Wiedbrauk. Chemical Control of Hemithioindigo Photoisomerization. 9. Jan. 2013.
- [Wie16] S. Wiedbrauk, B. Maerz, E. Samoylova, A. Reiner, F. Trommer, P. Mayer, W. Zinth und H. Dube. Twisted Hemithioindigo Photoswitches: Solvent Polarity Determines the Type of Light-Induced Rotations. *Journal of the American Chemical Society*, 138(37):12219–12227, 21. Sep. 2016. DOI: 10.1021/jacs.6b05981.

- [Wie17] S. Wiedbrauk, B. Maerz, E. Samoylova, P. Mayer, W. Zinth und H. Dube. Ingredients to TICT Formation in Donor Substituted Hemithioindigo. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 1585–1592, 17. März 2017. DOI: 10.1021/acs.jpcllett.7b00371.
- [YAM92] T. YAMAGUCHI, T. SEKI, T. TAMAKI und K. ICHIMURA. PHOTOCROMISM OF HEMITHIOINDIGO DERIVATIVES .1. PREPARATION AND PHOTOCROMIC PROPERTIES IN ORGANIC-SOLVENTS. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 65(3):649–656, März 1992. DOI: 10.1246/bcsj.65.649.
- [Yan04] J. S. Yang, K. L. Liao, C. M. Wang und C. Y. Hwang. Substituent-Dependent Photoinduced Intramolecular Charge Transfer in N-Aryl-Substituted Trans-4-Aminostilbenes. *Journal of the American Chemical Society*, 126(39):12325–12335, 6. Okt. 2004. DOI: 10.1021/ja047604d.
- [Yan06] J. S. Yang, K. L. Liao, C. Y. Hwang und C. M. Wang. Photoinduced Single- versus Double-Bond Torsion in Donor-Acceptor-Substituted Trans-Stilbenes. *Journal of Physical Chemistry A*, 110(26):8003–8010, 6. Juli 2006. DOI: 10.1021/jp060296g.
- [YH11] Z. Yu und S. Hecht. Reversible and Quantitative Denaturation of Amphiphilic Oligo(Azobenzene) Foldamers. *Angewandte Chemie-International Edition*, 50(7):1640–1643, 2011. DOI: 10.1002/anie.201006084.
- [YH16] S. Yang und K. Han. Effects of Solvent Dielectric Constant and Viscosity on Two Rotational Relaxation Paths of Excited 9-(Dicyanovinyl) Julolidine. *Journal of Physical Chemistry A*, 120(27):4961–4965, 14. Juli 2016. DOI: 10.1021/acs.jpca.5b12612.
- [YL15] J.-S. Yang und C.-J. Lin. Fate of Photoexcited Trans-Aminostilbenes. *Journal of Photochemistry and Photobiology a-Chemistry*, 312:107–120, 1. Nov. 2015. DOI: 10.1016/j.jphotochem.2015.05.031.

Danksagung

Mein Dank gilt allen, die mich bei dieser Arbeit unterstützt haben und insbesondere:

Prof. Dr. Wolfgang Zinth für die intensive Betreuung aller meiner Projekte und die ständige Verfügbarkeit bei Problemen und für Diskussionen. Vielen Dank für Ihr entgegengebrachtes Vertrauen und Ihre Unterstützung.

Dr. Henry Dube für die tolle und unkomplizierte Zusammenarbeit in unseren Projekten, die fruchtbaren Diskussionen und spannenden Ideen sowie die Bereitstellung der Ressourcen für die Herstellung und Charakterisierung der interessanten Proben.

Sandra Wiedbrauk für die immense Arbeit zur Herstellung und Charakterisierung der Proben durch die eine so ausführliche Analyse erst möglich wurde, die fachliche und tatkräftige Unterstützung bei den Experimenten und die immer freundliche, humorvolle und glückliche Zusammenarbeit.

Elena Samoylova für die Unterstützung bei Experimenten, der Interpretation der Daten, der Veröffentlichungen und dem Ansporn zu höherer Genauigkeit.

Florian Trommer für die Unterstützung bei Experimenten, der Diskussion, Interpretation und Veröffentlichung der Ergebnisse.

Anne Reiner für die Durchführung zusätzlicher Experimente zur Untermauerung der Interpretationen sowie die Korrektur meiner geschriebenen Arbeit.

Mikko Peschke und Oliver Brix für die Durchführung von und Hilfe bei Experimenten und deren Auswertung im Rahmen ihrer Abschlussarbeiten.

Prof. Dr. de Vivie-Riedle und Sven Oesterling für die Unterstützung bei der Diskussion, Interpretation und Veröffentlichung der Ergebnisse.

Alexandra Michaelis und Marianne Widmann für die zuverlässige und freundliche Hilfe bei allen organisatorischen Angelegenheiten.

Den Mitarbeitern der Werkstatt und des Chemielabors *Rudolf Schwarz, Alfons Stork, Christian Hausmann, Harald Hoppe und Isabell Kalbe* für die tatkräftige und zügige Unterstützung durch die Werkstatt und die zuverlässige Betreuung des Chemielabors.

Meinen vielen Kollegen und Freunden am BMO die ich nicht alle namentlich erwähnen kann, die mir aber immer mit Rat und Tat beiseite standen, sei es durch Hilfe bei den Experimenten, der Software und technischen Details aller Art oder fruchtbare Diskussionen und Hilfe bei wissenschaftlichen oder persönlichen Problemen.

Meiner Familie für die Motivation wenn es mal schwierig war.

