

MO 5: Photochemie I

Zeit: Dienstag 8:30–10:30

Raum: 3F

Hauptvortrag

MO 5.1 Di 8:30 3F

The Photochemistry of N-Oxides - A White Spot in Femtosecond Spectroscopy — THORBEN CORDES, NADJA REGNER, ELINA BORYSOVA, BJÖRN HEINZ, and PETER GILCH — Lehrstuhl für BioMolekulare Optik, Fakultät für Physik, LMU München, Oettingenstr. 67, D-80538 München

Organic compounds containing an imino N-oxide function ($=N^+-O^-$) have been known to be photo-reactive for a more than a century. This photo-reactivity has been observed e.g. for azoxy ($N=N^+-O^-$) compounds, nitrene ($C=N^+-O^-$) derivatives, and heterocyclic N-oxides and proves to be very general. Numerous examples have been compiled [1,2]. These photo-reactions pave the way to products difficult to access otherwise. But although photo-reactivity is a general feature of N-oxides there are various possible outcomes of these reactions. For instance, upon illumination the N-oxide of isoquinoline transforms into a lactam, whereas its cyano substituted derivative yields an oxazepine [3]. The difference in product formation has been associated with the intermediacy of a radical pair in the first and an oxaziridine in the second case. In some cases such oxaziridines - three membered rings containing the N and O atoms of the former N-oxide - have been isolated [1]. Yet, their intermediacy in most reactions has until now only been postulated. In fact, the whole photochemistry of N-oxides has not been paid much attention by femtosecond spectroscopists.

We have started a research program trying to fill this "white spot". As a starting point, the complex photo-rearrangement of a heterocyclic N-oxide, 2-benzoyl-3-phenylquinoxaline-1,4-dioxide, in solution phase has been addressed by means of femtosecond spectroscopy. This N-oxide transforms into an imidazolone with a quantum yield of 10 % [4]. Transient absorption spectroscopy in the femto- to microsecond range reveals slightly solvent dependent kinetic compounds with time constants (in ethanol) of 1 ps, 10 ps, 200 ps, and 200 ns. The slowest component represents the final product formation. Femtosecond fluorescence spectroscopy associates the 1 ps and 10 ps time constants with excited state relaxation and depletion processes, respectively. For the 10 ps, 200 ps, and 200 ns processes indications for a kinetic branching involving ground state recovery and population of intermediates are observed. The measurements are complemented by femtosecond IR experiments which aim at a structural assignment of the intermediates. Based on these data a kinetic model for the photo-reaction will be derived and prospects of our research on N-oxides are given.

[1] A. Albini, M. Alpegiani, Chem. Rev. 84 (1984) 43

[2] G.G. Spence, E.C. Taylor, O. Buchardt, Chem. Rev. 70 (1970) 231

[3] N. Hata, Bull. Chem. Soc. Jpn. 58 (1985) 1088

[4] N.A. Masoud, J. Olmsted, III, J. Phys. Chem. 79 (1975) 2214

MO 5.2 Di 9:00 3F

Solvent effects in the excited state reaction dynamics of molecular switches — FLORIAN J. LEDERER¹, STEPHAN MALKMUS¹, THOMAS BRUST¹, SIMONE DRAXLER¹, JESSICA A. DIGIROLAMO², WATSON J. LEES², WOLFGANG ZINTH¹, and MARKUS BRAUN¹ — ¹Ludwig-Maximilians-Universität München, Lehrstuhl für BioMolekulare Optik, — ²Department of Chemistry and Biochemistry, Florida International University

Indolylfulgides exhibit a photochemical ring-opening/ring-closure reaction on the picosecond timescale. The different isomers are thermally stable and have strongly separated absorption bands, which facilitate their use as optical memory elements.

We performed femtosecond-spectroscopy to study the ring-opening reaction of a fluorinated indolylfulgid in different solvents. The temperature-dependent time constants and quantum yields of the reaction are explained by an activated behaviour: the ring-opening evolves over a barrier.

This barrier is influenced by the surroundings of the molecule. Onsager and Kirkwood gave an approximation for the energy displacement of a single molecule due to the change of the dielectric properties of the solvent. In combination with a Marcus-like model, this approximation can be used to describe the influence of the solvent on the photochemical reaction.

MO 5.3 Di 9:15 3F

Chemische Kontrolle der photoinduzierten Z/E Isomerisierung von Hemithioindigoverbindungen — THORBEN CORDES¹,

TORSTEN SCHADENDORF², KAROLA RÜCK-BRAUN² und WOLFGANG ZINTH¹ — ¹LMU München, Lehrstuhl für BioMolekulare Optik, Oettingenstr. 67, 80538 München — ²TU-Berlin, Institut für Chemie, Straße des 17. Juni 135, 10623 Berlin

Die photoinduzierte Z/E-Isomerisierung von Hemithioindigoverbindungen läuft auf einer Pikosekundenzeitskala ab [1]. In diesem Beitrag wird der Einfluss von Substituenten (Methoxy, Brom, Chlor, Cyano) auf den kinetischen Ablauf der Reaktion untersucht. Dabei zeigen sich für das asymmetrische HTI-Molekül sehr deutliche Änderungen der Reaktionsgeschwindigkeit. Diese hängen sowohl von den elektronischen Eigenschaften sowie der Position des jeweiligen Substituenten ab: hierbei zeigt sich ein inverser Einfluss der Substituenten für ihre Stilben- und Thioindigo-Substitution. Diese Ergebnisse werden auf molekularer Ebene gedeutet und in ein Reaktionsmodell eingebettet. [1] T. Cordes et al. ChemPhysChem 8 (2007) 1713-1721

MO 5.4 Di 9:30 3F

Photochrome Fulgide als molekulare Bits – Optischer Speicher mit 250 GHz Taktrate — SIMONE DRAXLER¹, STEPHAN MALKMUS¹, FLORIAN O. KOLLER¹, THOMAS BRUST¹, JESSICA A. DIGIROLAMO², WATSON J. LEES², WOLFGANG ZINTH¹ und MARKUS BRAUN¹ — ¹Lehrstuhl für BioMolekulare Optik, Fakultät für Physik, Ludwig-Maximilians-Universität München — ²Department of Chemistry and Biochemistry, Florida International University Miami, USA

Das Konzept eines ultraschnellen Schreib-Lese-Lösch-Lese-Zyklus eines Systems basierend auf einem photochromen Indolylfulgid wird vorgestellt [1]. Zur binären Kodierung von Information wird hierbei die Struktur des verwendeten Farbstoffs auf molekularer Ebene zwischen zwei thermisch stabilen Zuständen mit Lichts geeigneter Wellenlänge hin- und zurückgeschaltet. Zerstörungsfreies Auslesen der Bitzustände mittels infrarotem Licht vervollständigt den Entwurf eines optischen Speichers. Für den ultraschnellen Betrieb werden Femtosekunden-Lichtimpulse verwendet. Hier wird demonstriert, dass aufeinanderfolgende Schreib- und Löschprozesse mit weniger als 4 ps Abstand immer noch ein definiertes Auslesen der Bitzustände ermöglichen. Die kurze Zeitverzögerung zwischen den Schreib-, Lösch- und Lesevorgängen zeigt, dass ein auf Indolylfulgiden basierendes optisches Speichersystem bei Taktraten von über 250 GHz betrieben werden kann.

[1] Malkmus et al. Adv. Funct. Mater. DOI: 10.1002/adfm.200700553

MO 5.5 Di 9:45 3F

Einfluss thermischer und optischer Überschussenergie auf die ultraschnelle Photochemie von Indolylfulgiden — THOMAS BRUST, SIMONE DRAXLER, STEPHAN MALKMUS, WOLFGANG ZINTH und MARKUS BRAUN — Lehrstuhl für BioMolekulare Optik, Fakultät für Physik, Ludwig-Maximilians-Universität München

Fulgide sind photochrome molekulare Schalter, die durch Absorption von Licht reversibel ihre Struktur ändern können. Diese E/Z-Isomerisations-, Ringschluss- oder Ringöffnungsreaktionen sind ultraschnell [1]. Insbesondere die Klasse der Indolylfulgide zeichnet sich dabei durch thermische und chemische Stabilität ihrer Isomere aus.

Wir untersuchen die Dynamik und die Reaktionsausbeute der Ringöffnung von Indolylfulgiden und verwandten Indolylfulgimiden mittels Femtosekunden- und Dauerstrichspektroskopie. Die transienten Absorptionsmessungen zeigen, dass die Reaktionszeiten im Bereich einiger Pikosekunden liegen. In unpolaren Lösungsmitteln ist die Reaktionsgeschwindigkeit schneller und die Quantenausbeute höher als in polarer Umgebung. Ebenso zeigt sich neben einer Temperaturabhängigkeit auch eine Abhängigkeit von der Anregungswellenlänge. Diese stellt eine Ausnahme der Kasha-Vavilov-Regel dar und wird hier in einem Modell beschrieben.

[1] S. Malkmus et al., Chem. Phys. Lett. 417 (2006) 266-271

MO 5.6 Di 10:00 3F

Untersuchung der photochemischen und thermischen Reaktionen von Anthracen-9,10-endoperoxid — ALEXANDRA LAUER, HENK FIDDER und KARSTEN HEYNE — Freie Universität Berlin

Anthracen-9,10-endoperoxid kann in Abhängigkeit von der Anregungswellenlänge unterschiedliche photoinduzierte Reaktionen eingehen. Die dabei entstehenden Reaktionsprodukte wurden mit Hilfe von Absorptions-, Emissions- und Emissions-Anregungs-Spektren nach

Lichtanregung unter verschiedenen Bedingungen untersucht; dabei wurden insbesondere die Anregungswellenlänge und die Proben­temperatur systematisch variiert. Die zeitliche Veränderung metastabiler Primärprodukte wurde verfolgt und die Ergebnisse im Hinblick auf Reaktionsmechanismen analysiert. Dabei wurden auch die Produkte der thermisch induzierten Reaktion zum Vergleich herangezogen. Erste Ergebnisse dieser Untersuchungen sollen hier kurz vorgestellt werden.

MO 5.7 Di 10:15 3F

Untersuchung des ersten Anregungszustandes bei der 2-Photonenanregung von gelöstem und amorphem Melanin mit linearen und nichtlinearen spektroskopischen Methoden —

•GUNTER SEEWALD¹, DIETER LEUPOLD¹, MATTHIAS SCHOLZ¹, CHRISTIAN SPITZ² und RALF MENZEL² — ¹LTB GmbH, 12489 Berlin, Rudower

Chaussee 29 — ²Institut für Physik, Photonik, Universität Potsdam

Melanin ist ein Makromolekül welches zu den organisch erzeugten “black materials” gehört und somit als hocheffizienter Photonen-Phononen-Wandler wirkt. Es kommt in allen Lebewesen vor und dient u.a. als Lichtschutz, Schalldämmung, Stoffspeicher und Radikalfänger. Trotz jahrzehntelanger Forschung sind die Struktur und der Energie­transport innerhalb des Melanins aufgrund seiner Komplexität nur an­satzweise geklärt. Im Gegensatz zu konventionellen Fluorophoren be­sitzt Melanin eine spektral kontinuierliche Absorption, eine sehr schwache Fluoreszenz bei 1-Photonen-Anregung sowie die Möglichkeit zu einer schrittweisen 2-Photonen-Anregung. Es werden mögliche Modelle für den intra- und innermolekularen Energietransport diskutiert - ausgehend vom ersten elektronischen Anregungszustand, der mit linearen und nichtlinearen spektroskopischen Methoden untersucht wurde.