

## MO 23 Photochemistry

Zeit: Dienstag 14:00–16:00

Raum: H12

MO 23.1 Di 14:00 H12

**Ultrafast dissociation and recombination of substituted diarylmethylchlorides** — ●CORD ELSNER<sup>1</sup>, ULI SCHMIDHAMMER<sup>1</sup>, EBERHARD RIEDLE<sup>1</sup>, and HERBERT MAYR<sup>2</sup> — <sup>1</sup>LS für BioMolekulare Optik, Ludwig-Maximilians-Universität München — <sup>2</sup>Department Chemie und Biochemie, Ludwig-Maximilians-Universität München

Derivatives of diarylmethane Ar<sub>2</sub>CH-X are well proven precursors for the investigation of the reactivity of diarylcarbenium ions produced by the photoinitiated dissociation to Ar<sub>2</sub>CH and X. On the microsecond timescale both the radicals and the ions are detected optically. It has, however, been reported that the relative yield of the two product pairs depends strongly on the substitution and the solvent. We have now investigated the primary dissociation process and the subsequent subnanosecond kinetics with tuneable UV excitation and broadband UV to visible detection with sub-100 fs resolution. At 330 nm we can observe the concentration of the radicals and at 430 nm the diarylcarbenium ions. We find that the dissociation proceeds in just a few hundred femtoseconds. In about 10 ps part of the radicals convert to ions, presumably by electron transfer between the closely spaced radical pair. Within the next 100 to 200 ps a sizable fraction of the ions recombines to the diarylmethyl compound. This means that only after this time the ions separate sufficiently to avoid geminate recombination and further recombination will occur with diffusion limited speed. The specifics of the processes can be tuned by suitable substitution of the basic diarylmethylchloride. This allows the comparison of the geminate recombination probability with the known "macroscopic" reactivity.

MO 23.2 Di 14:15 H12

**Precursormoleküle durch kurze Laserpulse: Quantenchemische und quantendynamische Studien an Diphenylmethylchlorid** — ●BENJAMIN P. FINGERHUT, DOROTHEE GEPPERT und REGINA DE VIVIE-RIEDLE — LMU München, Department Chemie, Butenandt-Str. 11, 81377 München

Diphenylmethyl-Kationen treten in biologischen und chemischen Prozessen als reaktive Intermediate auf. Über photochemische Anregung können neue Precursor-Moleküle dieser Art gezielt erzeugt werden. Die Bildung dieser Carbokationen durch laserinduzierte Dissoziation wird auf der Femtosekunden-Zeitskala untersucht.

Um die optische Anregung sowie die Dissoziation der C-Cl-Bindung zu beschreiben, müssen mindestens drei elektronische Zustände berücksichtigt werden. Entscheidend für die Reaktion sind ein  $\pi^*$  –  $\sigma^*$ -Charge-Transfer, der den optisch zugänglichen  $\pi^*$ -Zustand im Franck-Condon-Bereich mit einem dissoziativen  $\sigma^*$ -Reaktionskanal verbindet, sowie ein weiterer strahlungsloser Relaxationsprozess, der für die Verzweigung zu den konkurrierenden homolytischen und heterolytischen Reaktionskanälen entscheidend ist.

Die photochemisch induzierte Dissoziation der  $\sigma$ -C-Cl-Bindung einschließlich der Molekül-Laserwechselwirkung wird anhand von 1D-ab-initio Potentialkurven quantendynamisch beschrieben und der Bildungszeitraum der Fragmente mit experimentellen Ergebnissen verglichen. Darüberhinaus wird der Einfluss verschieden polarer Lösungsmittel auf die energetische Reihenfolge der Reaktionskanäle diskutiert.

MO 23.3 Di 14:30 H12

**Aufklärung der Photodissoziationsdynamik von SPC13 bei 235 nm mittels 3D-Imaging** — ●SEBASTIAN KAUCZOK<sup>1,2</sup>, KARL-HEINZ GERICKE<sup>1</sup>, CHRISTOF MAUL<sup>1</sup>, NIELS GOEDECKE<sup>1</sup>, ALEXEY CHICHININ<sup>2</sup> und OLIVER OTT<sup>1</sup> — <sup>1</sup>Institut für Physikalische und Theoretische Chemie, TU-Braunschweig — <sup>2</sup>Institute of Chemical Kinetics and Combustion, Novosibirsk, Russia

Die Photodissoziation von Thiophosphorylchlorid (Punktgruppe C<sub>3v</sub>) wurde mithilfe der 3D-Imaging Methode untersucht, die es erlaubt alle drei Komponenten des Impulsvektors individueller Photofragmente quantenzustandsaufgelöst zu beobachten. Chloratome im Grundzustand und im Spin-Bahn-angeregten Zustand wurden dabei mit einer Kombination aus der REMPI-TOF-Technik mit einem orts- und zeitauflösenden Delay-Line Detektor nachgewiesen. Die Geschwindigkeitsverteilungen und die geschwindigkeitsabhängige räumliche Anisotropie konnten so ermittelt werden. Hieraus können Rückschlüsse auf die bei der Photolyse ablaufenden Elementarprozesse gezogen werden, wobei auch aufgrund der Energiebilanz eine Unterscheidung von Primär- und Sekundärphotolyse prin-

zipiell möglich ist. Außerdem wurden erste Vorarbeiten für die Photo-dissoziation von Dichlormethan bei 193 nm im Zwei-Farben-Experiment geleistet.

MO 23.4 Di 14:45 H12

**Are branching ratios in the photodissociation of CCl<sub>4</sub> isotope specific?** — ●CHRISTOF MAUL — Institut für Physikalische und Theoretische Chemie, TU Braunschweig, 38106 Braunschweig, Germany

Photodissociation of CCl<sub>4</sub> in the ultraviolet produces chlorine atoms in their ground [Cl(<sup>2</sup>P<sub>3/2</sub>)] and excited spin-orbit [Cl\*(<sup>2</sup>P<sub>1/2</sub>)] states. In 1994, Deshmukh and Hess, reported isotope specific relative yields  $\phi$  in the photodissociation of CCl<sub>4</sub> where  $\phi$  is defined as the percentage of Cl atoms in a given spin-orbit state. In particular,  $\phi(^{35}\text{Cl}^*)$  was reported to be 0.20 while  $\phi(^{37}\text{Cl}^*)$  was found to be 0.44. The data were obtained from integrated intensities of line profiles monitored for Cl/Cl\* detection by (2+1) resonance enhanced multiphoton ionization (REMPI) where <sup>35</sup>Cl and <sup>37</sup>Cl isotopes were separated in a time-of-flight spectrometer. No explanation was given for the alleged phenomenon.

In order to verify the observation of isotope specific branching ratios the CCl<sub>4</sub> photodissociation was reinvestigated. Instead of comparing integrated line intensities for different electronic transitions of one selected isotope, the isotopic distribution for five carefully chosen electronic transitions was monitored. Thus, the laser intensity could be adjusted to signal intensity, and changes in laser intensity affected both isotopes in the same way. For all transitions the observed isotopic fragment distribution was found to be equal to the natural distribution within experimental error. Thus, it must be concluded that branching ratios in the photodissociation of CCl<sub>4</sub> are not isotope specific.

MO 23.5 Di 15:00 H12

**Time Resolving a Nucleophilic Addition** — ●LAIMGRUBER STEFAN, HILMAR SCHACHENMAYR, WOLFGANG SCHREIER, and PETER GILCH — Department für Physik, Ludwig-Maximilians-Universität, Oettingenstr. 67, D-80538 München, Germany

Nucleophilic additions to double bonds are among the most important elementary reactions in organic chemistry. Detailed mechanistic information on these reactions are difficult to obtain. They usually proceed thermally and are therefore not accessible by femtosecond spectroscopy. During the photoreaction of *o*-nitrobenzaldehyde to *o*-nitrosobenzoic acid a ketene intermediate is formed [1]. The formation of this *ground state* species is ultrafast (~ 400 fs) and its formation time is hardly affected by the solvent. Thanks to this fast formation a nucleophilic addition to the ketene can easily be time resolved. We monitored the kinetics of this addition by means of visible and vibrational femtosecond spectroscopy and observed reaction times ranging from 10 ps to some nanoseconds depending on the solvent used. Based on these findings conclusions on the mechanism of the addition will be presented.

[1] S. Laimgruber et al., Angew. Chem. Int. Ed. 44 (2005) 7901

MO 23.6 Di 15:15 H12

**Charakterisierung neuartiger Photoschalter zur Beobachtung ultraschneller Faltungsprozesse in Modellpeptiden** — ●THORBEN CORDES<sup>1</sup>, TORSTEN SCHADENDORF<sup>2</sup>, STEPHAN HERRE<sup>2</sup>, KAROLA RÜCK-BRAUN<sup>2</sup> und WOLFGANG ZINTH<sup>1</sup> — <sup>1</sup>Lehrstuhl für BioMolekulare Optik, Oettingenstraße 67, Ludwig-Maximilians-Universität München, 80538 München — <sup>2</sup>Technische Universität Berlin, Institut für Chemie, Straße des 17. Juni 135, 10623 Berlin

In der Vergangenheit wurden ultraschnelle Prozesse in der Protein- und Peptidfaltung durch auf Azobenzol basierende Schalter (APB/AMPB) ermöglicht. Durch schnelle E/Z-Isomerisierung können Strukturänderungen im anhängenden Peptidteil getriggert werden und durch transiente Absorptionsspektroskopie im sichtbaren oder infraroten Spektralbereich beobachtet werden. Es werden neue Moleküle gesucht, die ähnliche Triggereigenschaften aufweisen und sich leicht in Peptide integrieren lassen. Die von uns untersuchten neuartigen Hemithioindigoverbindungen (HTI-Photoschalter) besitzen vielversprechende Eigenschaften. Sie sind durch Licht im sichtbaren Spektralbereich reversibel von E nach Z schaltbar und beide Isomere weisen eine große thermische Stabilität auf. Der Isomerisierungsprozess läuft hierbei im Bereich einiger 10 ps ab. Die photochemischen Eigenschaften (Absorption, Schaltquantenausbeuten, Fluoreszenzeigenschaften) der HTI-Photoschalter und der

Ablauf ihrer Isomerisierung werden vorgestellt. Insbesondere werden die Einflüsse von Substituenten und ihrer Position auf die Isomerisierung näher untersucht.

MO 23.7 Di 15:30 H12

**Ultraschnelle Dynamik der Ringöffnungs-Reaktion eines Indolyl-Fulgimids** — ●SIMONE DRAXLER<sup>1</sup>, STEPHAN MALKMUS<sup>1</sup>, FLORIAN KOLLER<sup>1</sup>, THOMAS BRUST<sup>1</sup>, CHRISTINE SCHULZ<sup>2</sup>, STEFFEN DIETRICH<sup>2</sup>, KAROLA RÜCK-BRAUN<sup>2</sup>, WOLFGANG ZINTH<sup>1</sup> und MARKUS BRAUN<sup>1</sup> — <sup>1</sup>Ludwig-Maximilians-Universität München, Lehrstuhl für BioMolekulare Optik, Oettingenstr. 67, 80538 München — <sup>2</sup>Technische Universität Berlin, Institut für Chemie, Straße des 17. Juni 124, 10623 Berlin

Fulgimide sind molekulare Schalter, die über Lichtanregung reversibel eine strukturelle Änderung erfahren. Dabei werden auch die optischen Eigenschaften beeinflusst, so dass sich ein ausgeprägtes photochromes Verhalten zeigt. Bei N-Methyl-Indolyl-Fulgimid existieren drei Isomere (C, E und Z), die thermisch stabil sind, wobei das C-Isomer im sichtbaren Spektralbereich eine ausgeprägte Absorption aufweist, die keinen spektralen Überlapp mit der Absorption des E- oder Z-Isomers hat.

Es wurde die lichtinduzierte Ringöffnungs-Reaktion C nach E eines photochromen Indolyl-Fulgimids mittels Femtosekunden-Pump-Probe-Spektroskopie im sichtbaren und mittleren infraroten Spektralbereich untersucht [1]. Hierbei wurde eine exponentielle 2,1 ps Dynamik des angeregten Zustands beobachtet, die der Ringöffnungsreaktion zugeordnet werden kann. Des Weiteren findet man eine nicht-exponentielle 20 ps Komponente, die mit dem Kühlen der heißen Moleküle im elektronischen Grundzustand erklärt wird.

[1] S. Malkmus et al., Chem. Phys. Lett. 417 (2005) 266

MO 23.8 Di 15:45 H12

**System and environment influences on controlled ultrafast dynamics** — ●JUDITH VOLL, DOROTHEE GEPPERT, and REGINA DE VIVIE-RIEDLE — LMU Department Chemie, Butenandtstr.11, 81377

In our group a model system for molecular switches was developed. The degrees of freedom of the active center were reduced to relevant reactive coordinates on the essential timescale. Highly accurate quantum chemical calculations lead to two dimensional electronic potential energy surfaces with conical intersections enabling a coupling between them. On these potential surfaces exact ultrafast quantum dynamics on the femtosecond timescale is performed following laser excitation. Optimal Control Theory made it possible to control the reaction by applying optimized differently shaped laser pulses [1]. Diverse modifications of the reduced model lead to a more realistic behaviour of the system. We augmented the single conical intersections to a seam of conical intersections and examined different barriers on the excited state. These could be induced by mixing with higher electronic states, additional steric groups or solvent effects. In first attempts to understand the influence of the solvents motion on our systems dynamics we use potential surfaces oscillating in time. \Zitat{1}{D. Geppert, L. Seyfarth and R. de Vivie-Riedle, App. Phys. B, 79 (2004) 987-992}