

Gasphasenreaktionen

Mechanismus der photochemischen *cis-trans*-Isomerisierung von freien Stilben-Molekülen: Hula-Twist**

Werner Fuß,* Constantine Kosmidis, Wolfram E. Schmid und Sergei A. Trushin

Der Hula-Twist-Mechanismus wurde von Liu et al. 1985 zur Erklärung der *cis-trans*-Isomerisierung des Retinalchromophors im begrenzten Raum der Opsinmatrix vorgeschlagen.^[1] Während sich beim Umklappen einer Einzelbindung (One-Bond-Flip, OBF) die Substituenten der C=C-Bindung entlang einem Kegelmantel bewegen, dreht sich beim Hula-Twist (HT) eine CH-Gruppe der Doppelbindung aus der Ebene heraus, wobei sich die anderen Atome in der Ebene neu orientieren. Dies kann gleichwertig auch als Drehung einer Doppelbindung und einer benachbarten Einfachbindung um 180° beschrieben werden. Erst 1998 wurde dieser Mechanismus in unserer Arbeitsgruppe nachgewiesen, und zwar bei

der Photoisomerisierung des Steroidtriens Prävitamin D in einer Matrix bei 90 K.^[2] Wir wiesen insbesondere darauf hin, dass die stark verdrillten Geometrien, die für den konischen S₁/S₀-Schnitt (CI) von Polyenen berechnet wurden,^[3] sehr gut zu dem HT-Weg passen. Daraus schlossen wir, dass eine innere treibende Kraft – nämlich das Gefälle der Potentialfläche durch den CI – zumindest die unpolaren Polyene diesen Weg entlang führt. Diese Vorstellung wurde in Lit. [4] auf quantenchemischer Grundlage im Einzelnen erklärt. Inzwischen liegen weitere Beobachtungen von Hula-Twists vor^[5] (ein möglicher Fall auch in Lit. [6]). Liu und Hammond deuteten in mehreren Übersichtsartikeln viele frühere Befunde anhand dieses Mechanismus neu.^[7] Da die beim HT erwarteten Konformere nur in einer Matrix oder bei geeigneter sterischer Behinderung beobachtet wurden, läuft nach Liu und Hammond der HT über einen Kanal höherer Energie und damit nur bei einem äußeren oder inneren Zwang ab. Dies widerspricht unserem Postulat, dass der HT durch eine innere treibende Kraft bevorzugt ist.

In dieser Arbeit vergleichen wir die Geschwindigkeiten der *cis-trans*-Isomerisierung von *cis*-Stilben (**1**) und einem anellierten Analogon (*trans*-1,1'-Bis(indanyliden), „steifes Stilben“, **2**) in der Gasphase (Abbildung 1). Das unterschiedliche Verhalten von **1** und **2** lässt sich gut verstehen, wenn man davon ausgeht, dass der CI mit der niedrigsten Energie vom

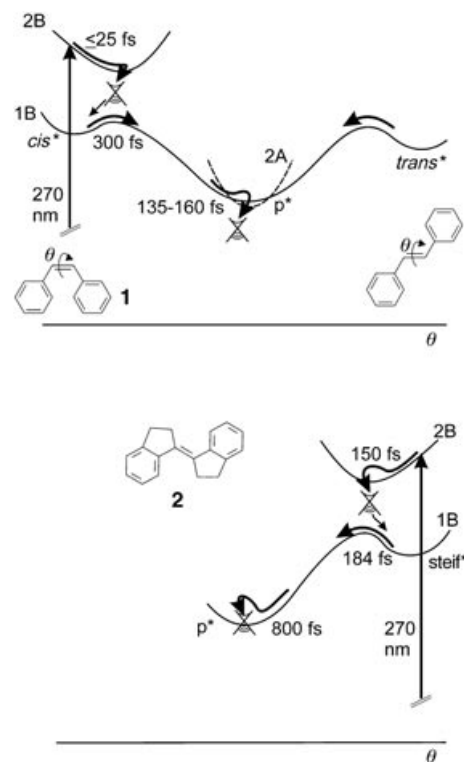


Abbildung 1. Vorgeschlagene Potentialflächen und Wellenpaketwege: θ ist der C=C-Verdrillungswinkel. Die Anfangsbewegung auf der 2B-Fläche und durch den ersten konischen Schnitt (CI) ist bei **1** nicht zeitaufgelöst. Der CI ist außerhalb der Zeichenebene. Der Übergang von dort in das 1B-Tal kann eine Schwingung anregen.^[14] Der letzte CI, von p* aus erreicht, ist bei **1** in Richtung Hula-Twist (in φ -Richtung, Schema 1) verschoben, führt aber bei steifem Stilben wohl zur Pyramidalisierung eines C-Atoms der zentralen Doppelbindung.

[*] Dr. W. Fuß, Dr. W. E. Schmid, Dr. S. A. Trushin
Max-Planck-Institut für Quantenoptik
85741 Garching (Deutschland)
Fax: (+49) 89-32905-200
E-mail: w.fuss@mpq.mpg.de
Dr. C. Kosmidis
Department of Physics
Universität Ioannina
45110 Ioannina (Griechenland)

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert. Wir danken René Lapouyade für eine Probe von **2** und Jörg Schroeder für hilfreiche Diskussionen.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.angewandte.de> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.

HT-Typ ist. Ein HT erklärt auch die relative Orientierung von photochemisch aus *cis*-Stilben hergestelltem *trans*-Stilben, die bisher nicht verstanden war. Nach Anregung des langwelligsten UV-Übergangs verdrillt sich in *cis*- und *trans*-Stilben die Doppelbindung um 90° , und ein gemeinsames S_1 -Minimum (p^*) der beiden Isomere wird erreicht (Abbildung 1).^[8] Zum Verlassen des Fluoreszenzbereichs (*cis** und *trans**) in Richtung von p^* müssen die Moleküle eine niedrige Energiebarriere überwinden, die allerdings bei *cis** kaum nachweisbar ist. Der Deutung von Lit. [9–11] folgend resultiert sie aus der vermiedenen Kreuzung mit einem zweiten Zustand derselben Symmetrie (B_2). In der Gasphase beträgt die Lebensdauer für *trans** je nach Überschussenergie 10 bis >100 ps^[12] und für *cis** 300 fs.^[13,14] Die Lebensdauer im „senkrechten Minimum“ (p^* , wo die Doppelbindung um 90° verdrillt ist) wurde erst vor kurzem gemessen und beträgt 135–160 fs.^[14] Eine solch kurze Lebensdauer bedeutet, dass p^* über einen leicht zugänglichen CI verlassen wird.^[15–18] Nach der C=C-Verdrillung ändert sich also die Wegrichtung auf der Potentialfläche. Quantenchemischen Rechnungen zufolge ist an der neuen Koordinate entweder eine Verdrillung der benachbarten Einfachbindung (die zu einem CI vom HT-Typ führt)^[15] oder eine Pyramidalisierung (Umhybridisierung) eines C-Atoms der zentralen Doppelbindung^[17,18] (OBF-artiger CI) beteiligt. Die Einfachbindungen im steifen Stilben **2** sind fixiert. Der HT ist daher bei **2** gehindert, eine Pyramidalisierung ist dagegen durch den fünfgliedrigen Ring begünstigt. Wenn der HT bei **1** der energieärmere Weg ist, sollte **2** die p^* -Region langsamer verlassen – ist jedoch der OBF der energieärmere Kanal, sollte **2** dementsprechend die p^* -Region schneller verlassen. Wir haben daher die ultraschnelle Dynamik von **2** mit der von **1** verglichen. Man beachte, dass ausgehend von p^* der weitere Reaktionsverlauf für *cis*- und *trans*-Isomere identisch ist; dies geht aus dem übereinstimmenden *cis/trans*-Verzweigungsverhältnis für beide Isomere hervor.^[8]

Ebenso wie *cis*-Stilben^[14] wurde steifes Stilben^[19] in der Gasphase (ca. 10^{-7} mbar, 130°) mit einem Puls von ca. 60 fs bei 270 nm im kurzwelligen Bereich des energieärmsten Übergangs^[20,21] angeregt und dann durch Ionisation bei 810 nm (50 fs, ca. 10^{13} W cm $^{-2}$) oder bei 2.1 μ m (40 fs, ca. 10^{13} W cm $^{-2}$) abgefragt. Die Ionenausbeuten wurden massenselektiv als Funktion der Pump-Abfrage-Verzögerung gemessen. Während das Molekül (das Wellenpaket) auf den Potentialflächen hinuntergleitet, nimmt die Ionisierungswahrscheinlichkeit ab, und der Fragmentierungsgrad wächst wegen der Umwandlung von elektronischer in Schwingungsenergie, wodurch zunächst ein heißes Molekül entsteht; Ionisation erzeugt daraus ein heißes Ion, das ausreichend Zeit (Nanosekunden) zur Dissoziation hat. Diese Merkmale helfen bei der Zuordnung der Signale und Zeitkonstanten.^[14] Einige zeitabhängige Signale des Molekül-Ions und eines Fragment-Ions sind in Abbildung 2 gezeigt. Alle Signale wurden mit einer Summe von Exponentialfunktionen mit einem einzigen Satz von Zeitkonstanten τ_i , gefaltet mit den Pump- und Abfragepulsen, simuliert (Einzelheiten in den Hintergrundinformationen). Nach Subtrahieren dieses nicht-periodischen Teils von den Signalen bleibt eine stark gedämpfte kohärente Oszillation übrig (Abbildung 2b, Ein-

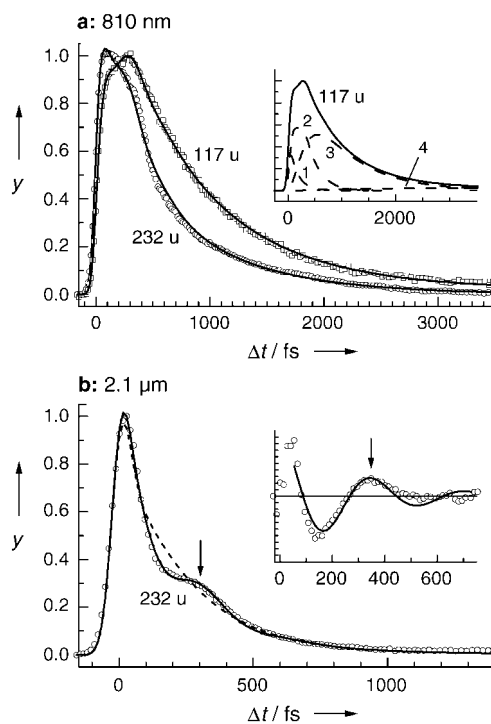
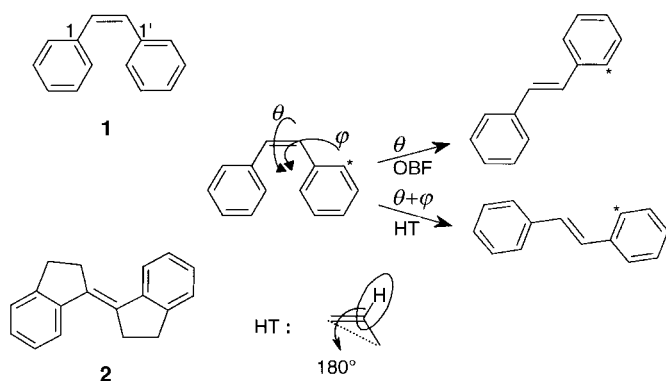


Abbildung 2. Normierte transiente Ionenausbeuten y des Molekül-Ions (232 u, Kreise) und eines Fragment-Ions (117 u, Quadrate, etwa 10% des Molekül-Ions) gegen die Pump-Abfrage-Verzögerung Δt ; Analysewellenlängen sind angegeben. Die gestrichelten Linien in (a) zeigen die Beiträge (Summen von Exponentialfunktionen, gefaltet mit der Apparatefunktion) der einzelnen Beobachtungsfenster zum 117 u-Signal. Die gestrichelte Linie in (b) zeigt die Summe solcher nicht-periodischen Beiträge. Die fetten Linien umfassen auch eine oszillierende Komponente, im Einschub von (b) getrennt dargestellt (nach Subtraktion des nicht-periodischen Teils, d. h. der gestrichelten Linie, und Division durch die zeitabhängige L_2 -Population). Die Anpassungsparameter sind in den Hintergrundinformationen angegeben.

schub), die auf eine Schwingung zurückgehen dürfte. Die τ_i -Werte entsprechen den Lebensdauern aufeinander folgender Orte auf den Potentialflächen. Ihre Zuordnung (Einzelheiten in den Hintergrundinformationen) basiert auf der Änderung von Fragmentierungsmuster und Ionisierungswahrscheinlichkeit sowie auf der Extrapolation früherer Messungen in Lösungsmitteln unterschiedlicher Viskosität. Sie ist auch analog zur Zuordnung bei **1**, dessen τ_i -Werte durch unabhängige Messungen der Fluoreszenzlebensdauer identifiziert wurden.^[14] Die Potentialflächen von **1** und **2** samt den τ_i -Werten sind in Abbildung 1 gegenübergestellt.

Durch die Anregung wird zunächst der 2B-Zustand bevölkert.^[21] Die Relaxation aus diesem Zustand binnen $\tau_1 = 150$ fs führt zu der fluoreszierenden Region (steif*) von 1B; bei *cis*-Stilben ist der entsprechende Prozess zu schnell (≤ 25 fs) für eine Messung bei der gegebenen Auflösung.^[14] Offenbar verläuft er durch einen leicht zugänglichen CI der beiden Flächen (siehe Abbildung 1). Diese Relaxation regt Schwingungen im 1B-Tal an (nachgewiesen als Oszillationen im Molekül-Ionensignal), die senkrecht zur Zeichenebene von Abbildung 1 verlaufen (siehe Abbildung 5 in Lit. [14]) und eine Biegung in der Molekülebene und eine Einfachbin-

dungsverdrillung (φ) von **1** enthalten. Sowohl Biegung als auch Verdrillung kann man durch eine 1,3-Wechselwirkung von p-Orbitalen deuten,^[4] wie in Schema 1 angedeutet ist. **2** oszilliert mit einer vergleichbaren Wellenzahl (94 cm^{-1}).



Schema 1. *cis*-Stilben (**1**), „steifes Stilben“ (**2**) und die zwei Isomerisierungswege „Einzelbindungs-Umklappen“ (One-Bond-Flip, OBF, θ) und „Hula-Twist“ (HT, $\theta + \varphi$). Der Stern zeigt, dass in substituierten Stilbenen auf den beiden Wegen unterschiedliche Konformere erhalten werden. φ und θ geben die Drehung der Substituenten einer raumfesten CH-Gruppe an. Stattdessen kann man diese CH-Gruppe auch um die gestrichelt gezeichnete Achse drehen; die CH-Substituenten reorientieren sich dabei innerhalb der Ebene. Die gestrichelte Linie deutet zudem eine anziehende 1,3-Wechselwirkung zwischen den p-Orbitalen an, die die disrotatorische Bewegung der Substituenten bewirkt.^[4]

Offenbar ist der 2B/1B-CI in Richtung dieser Koordinaten verschoben. Die gehinderte φ -Verdrillung bei **2** erklärt, warum die Lebensdauer τ_1 länger ist als bei **1**. Das Wellenpaket verlässt die steif*-Region schneller ($\tau_2 = 184\text{ fs}$) als die *trans**- und sogar schneller als die *cis**-Region. Das heißt, die Aktivierungsenergie ist für **2** kleiner, wie es auch früher schon in Lösung beobachtet wurde.^[20,22] Dies ist nicht unerwartet: Da die Barriere aus einer vermiedenen Kreuzung hervorgeht, hängt ihre Höhe vom 2B-1B-Abstand ab, und polarisierbare Substituenten (wie die fünfgliedrigen Ringe) senken 2B tendenziell stärker ab als 1B.^[14] Tatsächlich liegt das UV-Absorptionsmaximum (das 2B widerspiegelt) bei **2** energetisch niedriger als bei **1**.^[20,21]

Der interessanteste Unterschied zwischen **1** und **2** ist die p^* -Lebensdauer, die bei **2** fünf- bis sechsmal länger ist ($\tau_3 = 800\text{ fs}$) als bei **1**. Das bedeutet, dass zum Erreichen eines CI von $p^*(\mathbf{2})$ aus eine Aktivierungsenergie aufgewendet werden muss, und zwar eine wesentlich höhere als von $p^*(\mathbf{1})$ aus. In der Gasphase trägt die auf dem Relaxationsweg freigesetzte Überschussenergie zur Überwindung der Barriere bei. Ein Lösungsmittel deaktiviert jedoch einen Teil der Überschussenergie durch Kühlung und verlängert so die $p^*(\mathbf{2})$ -Lebensdauer. Tatsächlich betrug sie in Kohlenwasserstofflösungen 10 ps ,^[23] was die Existenz einer Aktivierungsbarriere bei **2** bestätigt. Diese Barriere kann so gedeutet werden, dass der CI niedrigster Energie bei **1** mit einer Verdrillung einer Einfachbindung verbunden ist; diese Verdrillung ist bei **2** blockiert, sodass ein höherer Punkt des Schnittraums zum Verlassen von S_1 verwendet werden muss. Daher bestätigt unser Vergleich von **1** und **2** das Auftreten eines HT-CI für

freies Stilben, wie er aus Molecular-Mechanics-Valence-Bond(MM-VB)-Rechnungen vorhergesagt wurde.^[15] Dieser Typ wird bei einem kovalenten S_1 -Zustand (wie etwa dem 2A-Zustand) generell erwartet^[4]. Deshalb setzen wir die 2A-Fläche (gestrichelt) in Abbildung 1 bei niedrigeren Energien an als in Lit. [9] berechnet. Der alternative CI-Typ bei einem ionischen S_1 -Minimum (p^*), wie etwa dem 1B-Zustand, ist hauptsächlich mit der Pyramidalisierung (Umhybridisierung) eines C-Atoms der Doppelbindung und einer beginnenden H-Wanderung verbunden^[18] – das ist wohl der bei **2** eingeschlagene Weg. Die fünfgliedrigen Ringe bei **2** erleichtern diese Verzerrung, aber anscheinend nicht genug, um die Aktivierungsenergie auf den Wert von **1** abzusenken. Es ist erwähnenswert, dass auch **1** eine gewisse Aktivierungsenergie zum Verlassen von S_1 benötigt, denn $\tau_3 (\geq 135\text{ fs})$ ist deutlich länger als die benötigte Zeit für den Weg über einen gleichartigen CI bei Butadien (ca. 20 fs)^[24]. Des Weiteren ist bemerkenswert, dass *cis*-Stilben schon lange vor Verlassen von p^* in Richtung des HT-CI einen Impuls in die richtige Richtung bekommen hat: Beide Schwingungen in der *cis*-Region haben eine φ -Komponente.^[14]

Am HT-CI ist erst die Hälfte eines vollständigen Hula-Twists abgelaufen. Grundsätzlich kann sich das Molekül auf dem unteren CI-Kegel auch der OBF-Richtung zuwenden (Abbildung 3).^[4] Es stellt sich daher die Frage, ob der HT

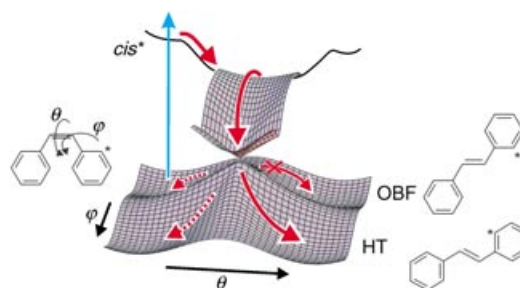


Abbildung 3. Vorgeschlagene Topologie des S_1/S_0 -CI mit Angabe der möglichen Verzweigungen. Die Energie ist nicht maßstabsgerecht: Die Aktivierungsenergien für die C=C- und C-C-Isomerisierung in S_0 unterscheiden sich viel stärker als gezeigt, und der CI liegt höher. Die Strukturen entsprechen den Minima der unteren Fläche. Unsere Ergebnisse belegen die Bildung des HT-Produkts und sprechen gegen eine Bildung des OBF-Produkts; anhand des Experiments kann jedoch keine Aussage über die beiden linken Pfeile getroffen werden. Eine photochemische Einfachbindungs-Isomerisierung wurde jedoch vorgeschlagen,^[29] passend zu dem vorderen linken Pfeil. Für das Verlassen von p^* mit entgegengesetzter Änderung von φ (Bewegung in die Zeichenebene hinein, konrotatorisch statt disrotatorisch) muss man eine höhere Aktivierungsenergie postulieren, da nur der disrotatorische Weg mit einem HT vereinbar ist.

auch in freiem Stilben wirklich vollendet wird. Tatsächlich belegt eine bisher unverstandene Beobachtung durch Hochstrasser et al., dass der HT bis zum Ende abläuft: Hierbei wurde durch laserinduzierte Fluoreszenz die Orientierung von *trans*-Stilben, erzeugt aus *cis*-Stilben durch Anregung mit einem polarisierten Laser in Hexadecan, bestimmt.^[25–27] Das Übergangsmoment beider Moleküle liegt sehr nahe bei der Verbindungslinie der Mittelpunkte der beiden Benzolringe.^[9,10] Diese Linie müsste sich um ca. 60° drehen (Schema 1),

wenn sich ausschließlich die Doppelbindung um 180° verdrehen würde (auch bei einer Drehung beider Benzolkerne um $\pm 90^\circ$ unter Schwerpunktserhaltung). Die Autoren fanden jedoch einen Reorientierungswinkel ρ von nur 35° ^[27] und schlossen daraus, dass „die Reaktionskoordinate komplizierter“ ist.^[25] Tatsächlich passt ρ gut zu dem oben postulierten asynchronen Hula-Twist (Abbildung 4): Die anfängliche

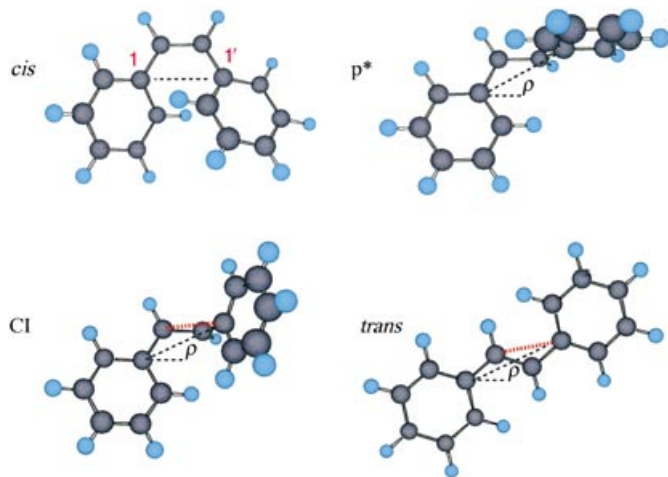


Abbildung 4. Reorientierung der beiden Benzolringe (Winkel ρ , angegeben durch die gestrichelten Verbindungslinien von C^1 zu $C^{1'}$). In der anfänglichen *cis*-Struktur sind die beiden Benzolringe wegen sterischer Hinderung aus der Ebene herausgedreht. Im senkrechten Minimum (p^*) stehen wohl zwei ebene Benzylgruppen senkrecht zueinander. Um den HT-CI zu erreichen, dreht sich eine Phenylgruppe so, dass ihr $C^{1'}$ -p-Orbital mit dem p-Orbital der anderen Benzylgruppe wechselwirken kann; in Wirklichkeit ist diese schwache 1,3-Bindung (gepunktete rote Linie) viel kürzer als gezeigt, und die eingeschlossene CH-Gruppe ist pyramidalisiert.^[15] Obwohl asynchron, sind die θ - und φ -Verdrillungen konzentriert und disrotatorisch (θ - und φ -Pfeile in Schema 1), wenn die Vorzeichen der p-Orbitale wie bei Polyenen erhalten bleiben.^[4] Das wird belegt durch die disrotatorische (konzertierte) Fortsetzung des Prozesses, nämlich die Vervollständigung des Hula-Twists, mit der hier der Winkel ρ erklärt wird.

C=C-Verdrillung um 90° ändert ρ nur um 34° . Um diesen CI vom senkrechten Minimum aus zu erreichen, muss sich eine Phenylgruppe um 90° drehen, was ρ und die Lage des Benzolrings nicht ändert. Um den Hula-Twist dann zu vervollständigen, muss eine CH-Gruppe um die Achse (gestrichelt in Abbildung 4) rotieren, die ihre beiden Nachbaratome verbindet; das ändert ρ ebenfalls nicht. Wenn das Molekül dem HT-Weg von Anfang an folgen würde, d. h. bei einer synchronen Drehung von Doppel- und Einfachbindung, würde ρ bei 0° verbleiben; die Drehachse – die gepunktete Linie in Schema 1 – wäre dann raumfest, und der Prozess wäre raumsparend. Diesen synchronen HT kann man für Stilben in hoch viskosen Medien annehmen.

Wir folgern, dass ein Hula-Twist auch in freien Molekülen ohne jeden Zwang ablaufen kann und dass er deshalb der Weg niedrigster Energie für die *cis-trans*-Isomerisierung ist. Dies ist ein Beispiel für die Steuerung des stereochemischen Verlaufs durch einen CI. Quantenchemischen Rechnungen zufolge läuft die *cis-trans*-Isomerisierung bei allen Doppelbindungssystemen mit mindestens drei benachbarten π -

Orbitalen und einem kovalenten S_1 -Minimum über einen HT-CI (oder „Knick“-CI^[3]) ab;^[3,4] diese Systeme umfassen insbesondere unpolare und schwach polare konjugierte Polyene – dafür gibt es nun einen experimentellen Beleg. Für die gegenteilige Behauptung (Drehung der C=C-Bindung um 180° als Weg niedrigerer Energie) gibt es bisher keinen Beleg, wenn man von Monoolefinen und erzwungenen Fällen wie bei **2** absieht. Dass in Matrices viele Beispiele für Hula-Twists beobachtet wurden,^[7] muss nicht auf die Wirkung eines räumlichen Zwangs hinweisen: Die Matrix war vielleicht schlicht für das Ausfrieren des primären Konformers verantwortlich, was zur Erkennung des Hula-Twists erforderlich war. Weiterhin bedeuten die kryogenen Temperaturen in diesen Experimenten, dass der HT nur eine Aktivierungsenergie nahe null benötigt und daher der Weg niedrigster Energie ist.^[2]

Es ist noch anzumerken, dass Stilben kein Prototyp für die photochemische *cis-trans*-Isomerisierung ist, sondern ein Grenzfall: Nach UV-Anregung verdrehen Monoolefine ihre Doppelbindung um 90° und verlassen dann dieses S_1 -Minimum durch einen CI mit Pyramidalisierung und teilweiser H-Wanderung in Richtung der Produkte und in Richtung der Reaktanten.^[28] Polyene haben ebene S_1 -Zustände; deren Minimum verlassen sie unter synchroner C=C- und C-C-Verdrillung durch einen HT-CI in Richtung der Produkte und Reaktanten.^[3,4] Stilben erreicht denselben CI-Typ durch einen asynchronen Hula-Twist.

Eingegangen am 9. März 2004,
veränderte Fassung am 5. Mai 2004 [Z54221]

Stichwörter: Femtochemie · Isomerisierungen · Photochemie · Polyene · Potentialflächen

- [1] R. S. H. Liu, D. T. Browne, *Acc. Chem. Res.* **1986**, *19*, 42–48; R. S. H. Liu, A. E. Asato, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1985**, *82*, 259–263.
- [2] A. M. Müller, S. Lochbrunner, W. E. Schmid, W. Fuß, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 520–522; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 505–507.
- [3] P. Celani, M. Garavelli, S. Ottani, F. Bernardi, M. A. Robb, M. Olivucci, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 11 584–11 585.
- [4] D. Sampedro Ruiz, A. Cembran, M. Garavelli, M. Olivucci, W. Fuß, *Photochem. Photobiol.* **2002**, *76*, 622–633.
- [5] M. Uda, T. Mizutani, J. Hayakawa, A. Momotake, M. Ikegami, R. Nagahata, T. Arai, *Photochem. Photobiol.* **2002**, *76*, 596–605; Y. Imamoto, T. Kuroda, K. Kataoka, S. Shevlyakov, G. Krishnamoorthy, R. S. H. Liu, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 3758–3761; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 3630–3633; G. Kaupp, *Photochem. Photobiol.* **2002**, *76*, 590–595; M. Squillacote, T. Semple, J. W. Chen, F. Liang, *Photochem. Photobiol.* **2002**, *76*, 634–639.
- [6] T. Hirano, I. T. Lim, D. M. Kim, X. G. Zheng, K. Yoshihara, Y. Oyama, H. Imai, Y. Shichida, M. Ishiguro, *Photochem. Photobiol.* **2002**, *76*, 606–615.
- [7] R. S. H. Liu, *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 555–562; R. S. H. Liu, G. S. Hammond, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2000**, *97*, 11 153–11 158; R. S. H. Liu, G. S. Hammond, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 4536–4544; R. S. H. Liu, *Photogr. Sci. Photochem.* **2002**, *80*, 81–87.
- [8] D. H. Waldeck, *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 415–496; H. Görner, H. J. Kuhn, *Adv. Photochem.* **1995**, *19*, 1–117; J. Saltiel, Y. P. Sun in

- Photochromism—Molecules and Systems* (Hrsg.: H. Dürr, H. Bouas-Laurent), Elsevier, Amsterdam, **1990**, S. 64–164.
- [9] V. Molina, M. Merchán, B. O. Roos, *Spectrochim. Acta Part A* **1999**, *55*, 433–446.
- [10] V. Molina, M. Merchán, B. O. Roos, *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 3478–3487.
- [11] L. Gagliardi, G. Orlandi, V. Molina, P. A. Malmqvist, B. O. Roos, *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 7355–7361; R. Improta, F. Santoro, C. Dietl, E. Papastathopoulos, G. Gerber, *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *387*, 509–516.
- [12] J. S. Baskin, L. Bañares, S. Pedersen, A. H. Zewail, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 11920–11933; J. A. Syage, W. R. Lambert, P. M. Felker, A. H. Zewail, *Chem. Phys. Lett.* **1982**, *88*, 266–270.
- [13] S. Pedersen, L. Bañares, A. H. Zewail, *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 8801–8804; B. I. Greene, R. C. Farrow, *J. Chem. Phys.* **1983**, *78*, 3336–3338; T. Baumert, T. Frohnmeyer, B. Kiefer, P. Niklaus, M. Strehle, G. Gerber, A. H. Zewail, *Appl. Phys. B* **2001**, *72*, 105–108.
- [14] W. Fuß, C. Kosmidis, W. E. Schmid, S. A. Trushin, *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *385*, 423–430.
- [15] M. J. Bearpark, F. Bernardi, S. Clifford, M. Olivucci, M. A. Robb, T. Vreven, *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 3841–3845.
- [16] W. Fuß, S. Lochbrunner, A. M. Müller, T. Schikarski, W. E. Schmid, S. A. Trushin, *Chem. Phys.* **1998**, *232*, 161–174.
- [17] Y. Amatatsu, *Chem. Phys. Lett.* **1999**, *314*, 364–368.
- [18] J. Quenneville, T. J. Martínez, *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 829–837.
- [19] Das steife Stilben wurde von R. Lapouyade synthetisiert. Die gaschromatographische Analyse zeigte kein *cis*-Isomer oder andere Verunreinigungen.
- [20] J. Saltiel, J. T. D'Agostino, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 6445–6456.
- [21] G. Hohlneicher, R. Wrzal, D. Lenoir, R. Frank, *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 8969–8975; M. Oelgemöller, B. Brem, R. Frank, S. Schneider, D. Lenoir, N. Hertkorn, Y. Origane, P. Lemmen, J. Lex, Y. Inoue, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **2002**, 1760–1771.
- [22] G. Rothenberger, D. K. Negus, R. M. Hochstrasser, *J. Chem. Phys.* **1983**, *79*, 5360–5367.
- [23] F. E. Doany, E. J. Heilweil, R. Moore, R. M. Hochstrasser, *J. Chem. Phys.* **1984**, *80*, 201–206.
- [24] W. Fuß, W. E. Schmid, S. A. Trushin, *Chem. Phys. Lett.* **2001**, *342*, 91–98.
- [25] S. Abrash, S. Repinec, R. M. Hochstrasser, *J. Chem. Phys.* **1990**, *93*, 1041–1053.
- [26] R. J. Sension, S. T. Repinec, R. M. Hochstrasser, *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 2946–2948.
- [27] R. J. Sension, S. T. Repinec, A. Z. Szarka, R. M. Hochstrasser, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 6291–6315.
- [28] I. Ohmine, *J. Chem. Phys.* **1985**, *83*, 2348–2362; M. Klessinger, J. Michl, *Excited States and Photochemistry of Organic Molecules*, VCH, New York, **1995**; M. Ben-Nun, T. J. Martínez, *Chem. Phys.* **2000**, *259*, 237–248; R. P. Krawczyk, A. Viel, U. Manthe, W. Domcke, *J. Chem. Phys.* **2003**, *119*, 1397–1411; M. Ben-Nun, T. J. Martínez, *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *298*, 57–65.
- [29] A. M. Brouwer, H. J. C. Jacobs, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1995**, *114*, 449–458.