

### Femtosekunden-Schwingungsspektroskopie der Photochemie von *o*-Nitrobenzaldehyd<sup>\*\*</sup>

Stefan Laimgruber, Wolfgang J. Schreier,  
Tobias Schrader, Florian Koller, Wolfgang Zinth und  
Peter Gilch\*

Aromatische Nitroverbindungen finden dank ihrer vielfältigen Photochemie immer dort Anwendung, wo eine gezielte räumliche oder zeitliche Steuerung von chemischer oder biologischer Aktivität gewünscht ist. Bei der Produktion von DNA-Chips werden sie beispielsweise als photolabile Schutzgruppen eingesetzt,<sup>[1]</sup> und viele Experimente mit photoaktivierbaren („caged“) Verbindungen greifen auf biologisch aktive Moleküle mit aromatischen Nitroresten zurück.<sup>[2]</sup> Experimente zum Mechanismus dieser Reaktionen legen den Schluss nahe, dass es sich beim Primärschritt um einen Wasserstofftransfer von einem *ortho*-ständigen Substituenten zur Nitrogruppe handelt.<sup>[3]</sup> Eine darauf folgende Reaktionskette an diesem Substituenten führt schließlich zu einem Bindungsbruch, wodurch das Produktmolekül freigesetzt wird.

Hier berichten wir über Experimente zur Aufklärung des Reaktionsmechanismus einer dieser Reaktionen, der photochemischen Umsetzung von *o*-Nitrobenzaldehyd (NBA) zu *o*-Nitrosobenzoësäure oder dem entsprechenden Ester. Erstmals wurde diese intramolekulare Redoxreaktion von Ciamician und Silber 1901 beschrieben.<sup>[4]</sup> Die Reaktion, die praktisch unabhängig vom Lösungsmittel mit einer Quantenausbeute von 50 % verläuft,<sup>[5]</sup> war bis dato zweimal Gegenstand zeitaufgelöster Experimente. George und Scaiano<sup>[5]</sup> untersuchten die Reaktion 1980 mit Laser-Blitzphotolyse und fanden bei einer Zeitauflösung von einigen Nanosekunden Transienten mit lösungsmittelabhängigen Lebensdauern zwischen 50 ns und  $\lesssim$  1 ns. Diese Transienten wurden einem Tripletzustand von NBA zugeordnet. Über ein Anregungs-Abfrage-Experiment mit einer Zeitauflösung von 35 ps berichten 1989 Yip und Sharma.<sup>[6]</sup> Hier wurde für NBA in wässrigem Acetonitril eine Transiente mit einer Lebensdauer von 74 ps beobachtet. In Anbetracht der starken Lösungsmittelabhängigkeit und der spektralen Signatur hielten sie die Zuordnung dieser Transienten zu einer Keten-Zwischenstufe und nicht zu einem Tripletzustand am wahrscheinlichsten.

[\*] Dipl.-Phys. S. Laimgruber, Dipl.-Phys. W. J. Schreier,  
Dipl.-Phys. T. Schrader, Dipl.-Phys. F. Koller, Prof. Dr. W. Zinth,  
Priv.-Doz. Dr. P. Gilch  
Department für Physik  
Ludwig-Maximilians-Universität  
Oettingenstraße 67, 80538 München (Deutschland)  
Fax: (+49) 892-180-9202  
E-mail: Peter.Gilch@physik.uni-muenchen.de

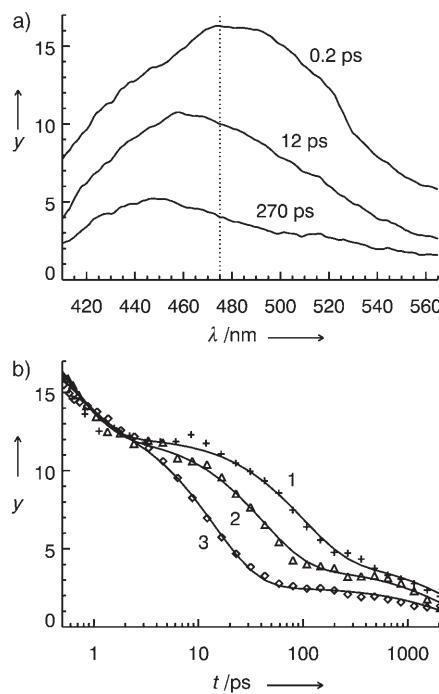
[\*\*] Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Projekt Zi277/11-1) für finanzielle Unterstützung und Prof. Richard R. Schmidt für den Hinweis zum intramolekularen Reaktionsweg des Ketens.

Wir widmen uns dieser Reaktion hier ein weiteres Mal mittels moderner Femtosekunden-Schwingungsspektroskopie. Dabei profitieren wir bei der Identifizierung der Intermediate nicht nur von der deutlich besseren Zeitauflösung, sondern auch von der durch Schwingungsspektroskopie möglichen klaren spektralen Zuordnung. Basierend auf den so gewonnenen Daten können wir eindeutige Beweise für das Auftreten einer Keten-Zwischenstufe liefern und sowohl die Dynamik der Bildung dieses Intermediats als auch dessen Zerfall in Folgeprodukte beobachten.

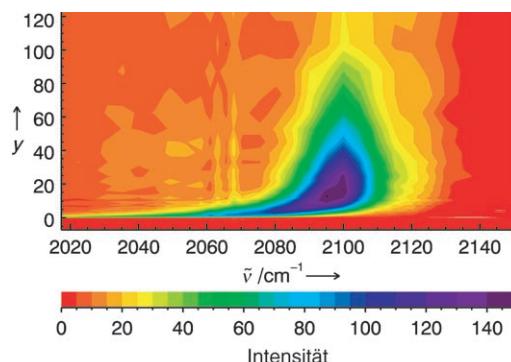
In den Experimenten wurde die Photoreaktion durch Bestrahlung von NBA-Lösungen mit Laserimpulsen einer Zentralwellenlänge von 260 nm und einer Dauer von 100–200 fs ausgelöst. Die nach der Anregung auftretenden spektralen Veränderungen wurden mit drei unterschiedlichen Methoden abgefragt: mit transienter Vis-, transienter IR- und (stimulierter) Raman-Spektroskopie. Details der IR-Experimente finden sich in Lit. [7]. Die anderen Techniken sind ebenfalls in der Literatur beschrieben<sup>[8–10]</sup> und werden in noch folgenden Publikationen weiter ausgeführt. Da *o*-Nitrobenzaldehyd in alkoholischen Lösungen im Gleichgewicht mit dem Halbacetal steht, das sich auf einer Zeitskala von einigen Stunden einstellt,<sup>[11]</sup> wurden die Lösungen jeweils kurz vor den Messungen frisch bereitet.

Transiente Vis-Spektroskopie ist am besten geeignet, um Aufschluss über die Kinetik der photoinduzierten Reaktion zu erhalten. Nach der optischen Anregung von NBA entsteht innerhalb der Zeitauflösung ( $\approx$  200 fs) eine induzierte Absorption um 500 nm, die auf mehreren Zeitskalen zerfällt (Abbildung 1 a). Eine globale Analyse der Daten liefert drei Zeitkonstanten: 0.4 ps ( $\pm$  20 %), 90 ps ( $\pm$  30 %) und 3 ns<sup>+65 %</sup><sub>-35 %</sub>. Die zweite Zeitkonstante verringert sich bei steigendem Wassergehalt im Lösungsmittel bis auf 13 ps für ein 1:1-Gemisch aus Wasser und Ethanol (Abbildung 1 b), während die anderen beiden Zeitkonstanten praktisch unverändert bleiben. Da durch die optische Anregung ein angeregter Singulettzustand populiert wird, ist die 0.4-ps-Komponente der Entvölkerung eben dieses Zustandes zuzuordnen. Die spektrale Signatur der 90-ps-Komponente (in Ethanol) ähnelt der Signatur, die mit Matrixisolationsspektroskopie gefunden und einem Keten-Intermediat (Struktur siehe Schema 1) zugeordnet wurde.<sup>[12]</sup> Diese Ähnlichkeit und die starke Abhängigkeit der Lebensdauer vom Wassergehalt legen den Schluss nahe, dass es sich bei der ersten Zwischenstufe in der Tat um ein Keten handelt. Nichtsdestotrotz zeigt Abbildung 1 a, dass die spektralen Signaturen keine besonderen Charakteristika aufweisen. Außerdem sind noch zahlreiche andere hydrolyseempfindliche Zwischenstufen denkbar.

Transiente IR-Spektroskopie kann hier klaren Aufschluss über die Existenz einer Keten-Zwischenstufe liefern. Ketene zeigen eine starke und sehr charakteristische IR-Streckschwingung bei etwa  $2100\text{ cm}^{-1}$ .<sup>[13]</sup> Matrixisolationsspektroskopie der Ketenform von NBA liefert eine IR-Resonanz bei  $2118\text{ cm}^{-1}$  für eben diese Schwingung.<sup>[12]</sup> Nach Anregung mit Laserimpulsen von 267 nm zeigt sich ein transientes IR-Signal in der Region um  $2100\text{ cm}^{-1}$  (Abbildung 2). Diese IR-Bande steigt sehr schnell an ( $\approx$  400 fs) und erreicht ihr Maximum bei  $2040\text{ cm}^{-1}$ . Danach verschiebt sich die Bande mit einer charakteristischen Zeit von ca. 10 ps hypsochrom auf  $2100\text{ cm}^{-1}$ .



**Abbildung 1.** Transiente Femtosekunden-Vis-Spektroskopie der Photoumlagerung von NBA nach Anregung mit 258 nm. y: Absorptionsdifferenz  $\Delta A$  in mOD (Millieinheit der optischen Dichte). a) Transiente Spektren, aufgenommen zu charakteristischen Zeiten nach Photoanregung. Die gepunktete Linie markiert die Wellenlänge, bei der die Zeitverläufe in (b) aufgenommen wurden. b) Abhängigkeit der transiente Absorption bei 475 nm vom Wassergehalt des Lösungsmittels (1: 0%, 2: 10% und 3: 50 Vol.-% Wasser in Ethanol). Die Zeitachse ist logarithmisch.

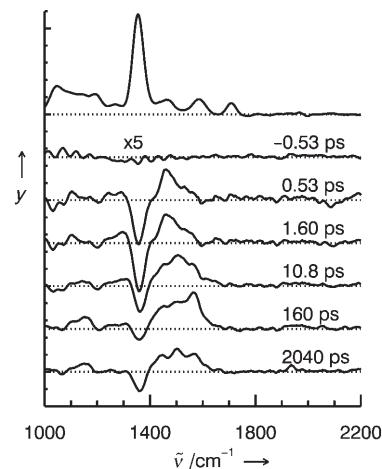


**Abbildung 2.** Konturdarstellung der transienten IR-Absorption von NBA in Ethanol nach Anregung mit 267-nm-Laserimpulsen. y: Verzögerungszeit  $t$  in ps.

Nach dieser Verschiebung zerfällt das Signal mit einer Zeitkonstante von 60 ps ( $\pm 20\%$ ), ähnlich der Zeitkonstanten von 90 ps ( $\pm 30\%$ ), die im Vis-Experiment beobachtet wurde. Bei der Photoumlagerung von NBA bildet sich also innerhalb von 0.4 ps eine Keten-Zwischenstufe. Die Verschiebung der Resonanzfrequenz einer IR-Bande ist ein Kennzeichen für Schwingungsanregung (siehe z.B. Lit. [7]). Die Schwingungsrelaxation der naszierenden Keten-Zwischenstufe manifestiert sich im Abklingen dieser Verschiebung.

Das Keten reagiert mit einer Zeitkonstante von 60–90 ps weiter. In den Vis-Experimenten wurde noch eine weitere Zeitkonstante (3 ns) gefunden. Dies ist ein Hinweis darauf, dass es sich bei dem Produkt dieser Reaktion *nicht* um die letztendliche Nitrosoform, sondern um eine weitere Zwischenstufe handelt. Die starke Lösungsmittelabhängigkeit der Lebensdauer des Ketens (Abbildung 1 b und Lit. [6]) könnte als Anzeichen einer Reaktion des Lösungsmittels mit dem Keten, z.B. unter Bildung eines Lösungsmitteladdukts, interpretiert werden. Ein mögliches Produkt ist das Enol (**A** in Schema 1),<sup>[5]</sup> das aus der formalen Addition von Ethanol an die C=O-Bindung des Ketens entstehen würde. Die formale Addition an die C=C-Bindung liefert (mindestens) zwei mögliche Produkte – die Tautomere **B** und **C**. Weiterhin ist ein katalytischer Einfluss des Lösungsmittels bei einer intramolekularen Addition an die Ketenfunktion denkbar. Auch diese Reaktion kann als Addition an die C=C- oder die C=O-Bindung ablaufen. Mögliches Produkt der C=C-Addition ist das Lacton **D**. Die IR-Experimente geben einen ersten Hinweis auf eine Addition an die C=C-Bindung, denn gleichzeitig mit dem Zerfall des Ketens beobachten wir in dem für Carbonyl-Streckschwingungen typischen Spektralbereich um 1700 cm<sup>-1</sup> das Ansteigen einer IR-Bande (Daten nicht gezeigt). Die zweite Zwischenstufe enthält offensichtlich eine Carbonyl-Funktion, wie sie in den Estergruppen von **B**, **C** und **D** vorliegt. Eine eindeutige Zuordnung alleinig basierend auf den vorliegenden IR-Daten ist nicht möglich. Hier könnte Raman-Spektroskopie weitere Informationen liefern.

Die stimulierten Femtosekunden-Raman-Spektroskopie liefert transiente und stationäre Raman-Spektren mit einem weit besseren Signal-Rausch-Verhältnis als konventionelle Raman-Spektroskopie.<sup>[8–10]</sup> Das stationäre stimulierte Raman-Spektrum von NBA ist im oberen Teil von Abbildung 3 dargestellt. Der Raman-Anregungsimpuls in diesen Experimenten hatte eine Wellenlänge von 388 nm und erfüllt somit die (Prä-)Resonanzbedingung für NBA und dessen



**Abbildung 3.** Statische und zeitaufgelöste stimuliert Raman-Spektren von NBA in Ethanol. y: Raman-Intensität oder Änderung der Raman-Intensität  $\Delta I$ . Bei dem obersten Graph handelt es sich um das Spektrum von NBA nach Abzug des Lösungsmittelbeitrages. Die Graphen darunter sind Differenz-Raman-Spektren bei den in der Abbildung angegebenen Verzögerungszeiten.

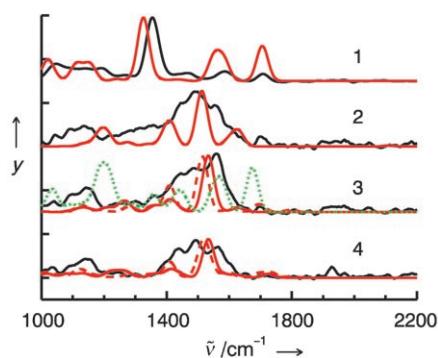
Photoprodukte. Dominiert wird das Ramanspektrum von NBA von dem starken Signal der symmetrischen Streckschwingung der Nitrogruppe bei  $1360\text{ cm}^{-1}$ .<sup>[14]</sup> Nach Photoanregung bei  $260\text{ nm}$  bleicht diese Bande aus, während benachbart dazu neue Raman-Resonanzen auftauchen (untere Graphen in Abbildung 3). Das Ausbleichen wird durch eine Verringerung der Konzentration von NBA im elektronischen Grundzustand verursacht. Im Einklang mit der oben bereits erwähnten Reaktionsquantenausbeute von nur 50% erholt sich diese Bande im Verlauf der Reaktion teilweise. Bei den neu entstandenen Banden handelt es sich um Raman-Resonanzen von Intermediaten. Hier werden im Bereich zwischen  $1400$  und  $1700\text{ cm}^{-1}$  starke Resonanzen beobachtet – einem charakteristischen Bereich für  $\text{C}=\text{C}$ - und  $\text{C}=\text{N}$ -Streckschwingungen.<sup>[14]</sup>

Um aus diesen Raman-Resonanzen Aufschluss über mögliche Strukturen zu erhalten, wurden sie mit den Ergebnissen aus DFT-Rechnungen verglichen (B3LYP, 6-311G\*\* wie in Gaussian98 implementiert<sup>[15]</sup>). Die Spektren wurden für geometrieeoptimierte Strukturen berechnet. Bei NBA basierte die Startstruktur der Optimierungen auf Röntgenstrukturdaten.<sup>[16,17]</sup> Es ist zu beachten, dass die Rechnungen keine Anharmonizitäten, Lösungsmittelleffekte und Resonanz-Raman-Überhöhungen berücksichtigen. Folglich ist nur eine qualitative Übereinstimmung zwischen berechneten und experimentellen Spektren zu erwarten. Trotz dieser Defizite werden die experimentellen Merkmale des Spektrums von NBA recht gut durch das berechnete Spektrum reproduziert (Abbildung 4, Graph 1). So werden beispielsweise beide Spektren durch die symmetrische  $\text{NO}_2$ -Streckschwingung um  $1350\text{ cm}^{-1}$  dominiert. Die Resonanzfrequenzen stimmen gut

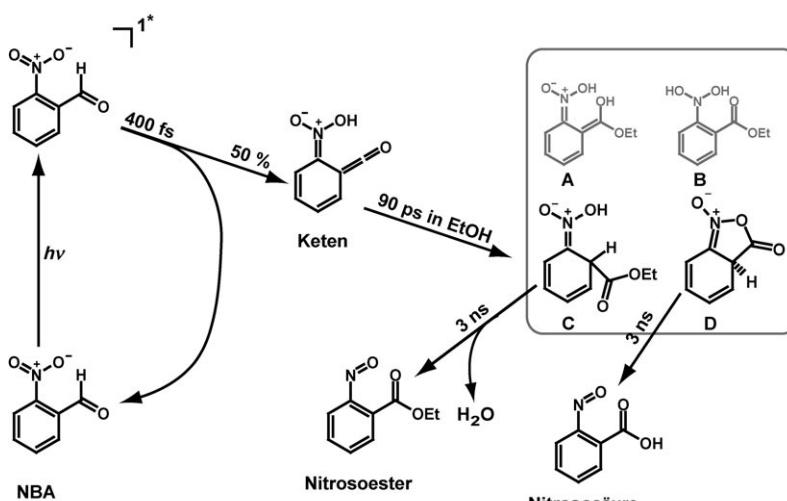
überein, und die Intensitäten werden qualitativ richtig wiedergegeben. Folglich sollte es möglich sein, aus einem solchen Vergleich Rückschlüsse auf die Struktur der beteiligten Intermediate zu ziehen. Aus den Experimenten ergeben sich Differenzspektren von Zwischenstufen, während eine Rechnung absolute Spektren liefert. Die experimentellen Spektren wurden daher vor dem Vergleich durch Korrektur des NBA-Ausbleichens in absolute Spektren umgerechnet. Bei einer Verzögerungszeit von  $10\text{ ps}$  ist das vorherrschende Intermediat das (schwingungsangeregte) Keten. Tatsächlich stimmt das experimentelle Spektrum zu diesem Zeitpunkt (Abbildung 4, Graph 2) qualitativ mit dem für das Keten berechnete Spektrum überein. Aus der DFT-Rechnung geht hervor, dass das größte Signal im Raman-Spektrum von dem *cis*-Butadien-Motiv im Keten herröhrt. Diese Schwingung taucht auch in *o*-Chinonen auf und ist für eine hohe Raman-Intensität bekannt (siehe z. B. Lit. [18]). Das Auftreten einer ebensolchen Resonanz in dem Spektrum, das bei einer Verzögerungszeit von  $160\text{ ps}$  aufgenommen wurde, ist folglich sehr aufschlussreich.

Von den möglichen Strukturen für das zweite Intermediat (**A–D** in Schema 1) müssen wir für unseren Vergleich nur **B–D** berücksichtigen, da Struktur **A** bereits durch die Ergebnisse der IR-spektroskopischen Experimente ausgeschlossen wird. Struktur **B** scheidet unter den drei restlichen Möglichkeiten aus, da sie anstatt des *cis*-Butadien-Motivs einen aromatischen Ring enthält. Das berechnete Spektrum von **B** (grün gepunktete Linie in Abbildung 4, Graph 3) zeigt von den möglichen Alternativen auch die größte Abweichung vom experimentellen Spektrum. So fehlen beispielsweise im Experiment die starken Banden bei  $1200\text{ cm}^{-1}$  und  $1700\text{ cm}^{-1}$ . Die Übereinstimmung zwischen Experiment und Spektren der Strukturen **C** und **D** ist – wenn auch nicht quantitativ – deutlich besser. Diese Spektren selbst sind einander jedoch so ähnlich, dass eine Unterscheidung noch nicht möglich ist. Offensichtlich deuten die Daten auf eine dem *cis*-Butadien ähnliche Struktur (**C** und **D**) anstatt auf eine aromatische (**B**) hin. Die zweite Zwischenstufe wandelt sich dann vermutlich innerhalb von ca.  $3\text{ ns}$  in das letztendliche Nitrosoproduct um. Aus Addukt **C** entstünde dann der Nitrosoester, während sich aus Lacton **D** die entsprechende Säure bilden sollte. Beide Produkte sind im Einklang mit unseren spektroskopischen Beobachtungen.

Um ein möglichst umfassendes Bild der Photoredoxreaktion von NBA zu erhalten, fassen wir unsere Ergebnisse in Kombination mit früheren Ergebnissen zusammen (siehe Schema 1). Der photoangeregte (Singulett-)Zustand von NBA wird mit einer Zeitkonstante von  $400\text{ fs}$  entvölkert. Dabei entsteht durch einen Wasserstofftransfer von der Aldehyd- zur Nitrogruppe ein Keten. Der Vergleich von Vis- und IR-Femtosekunden-Transienten mit Matrixisolationsexperimenten zeigt eindeutig, dass das Keten in seinem elektronischen Grundzustand gebildet wird. Bei der Bildung des Ketens tritt eine oft diskutierte<sup>[5,19]</sup> diradikalische Zwischenstufe nicht auf, oder ihre Lebensdauer ist deutlich kürzer als  $400\text{ fs}$ . Die Umsetzung von NBA zum Keten geht einher mit einer deutlichen Reorganisation der Molekülstruktur. Zum Beispiel beträgt die C–O-Bindungslänge im Aldehyd  $1.208\text{ Å}$  verglichen mit  $1.156\text{ Å}$  im Keten (Werte aus DFT-Strukturen). Diese Reorganisation hat eine starke Schwingungsan-



**Abbildung 4.** Experimentelle stimuliert Raman-Spektren (schwarz) im Vergleich mit berechneten Spektren (farbig).  $y$ : Raman-Intensität  $I$ . Die Frequenzachse der berechneten Spektren wurde mit einem Faktor von 0.96 skaliert,<sup>[22]</sup> die Linienbreiten wurden der experimentellen Auflösung angeglichen und das Depolarisierungsverhältnis miteingerechnet. 1: Statische Spektren von NBA. 2–4: Experimentelle transiente Spektren (erhalten durch Addition eines skalierten NBA-Spektrums zu den Differenzspektren aus Abbildung 3), überlagert mit den berechneten Spektren möglicher Intermediate. 2: Keten-Intermediate mit  $10\text{-ps}$ -Spektrum. 3: Zweites Intermediat (Struktur **B** (grün), **C** (rot), **D** (rot, gepunktet)) mit  $160\text{-ps}$ -Spektrum. 4: Nitrosoesterprodukt + Struktur **C** (rot) und Nitrososäureprodukt + Struktur **D** (rot, gepunktet) mit  $2\text{-ns}$ -Spektrum. Man beachte, dass die Reaktion nach  $2\text{ ns}$  noch nicht abgeschlossen ist und folglich eine Überlagerung des zweiten Intermediats und des Endprodukts mit dem experimentellen Spektrum verglichen werden muss.



**Schema 1.** Zeitkonstanten und mögliche Intermediate der Photoredoxreaktion von NBA. Die Strukturen **C** und **D** und ihre Reaktionen sind im Einklang mit unseren spektroskopischen Daten.

regung der Stretschwiegung des naszierenden Ketens zur Folge. Eine solche Anregung zeigt sich im IR-Experiment deutlich als anfängliche Abnahme der Resonanzfrequenz dieser Schwingung. Im Zuge der Schwingungsrelaxation des Ketens verschiebt sich diese Resonanz hin zu ihrem (höheren) Gleichgewichtswert. Dieser Prozess dauert etwa 10 ps. Im nächsten Schritt findet eine Additionsreaktion statt, deren Geschwindigkeitskonstante lösungsmittelabhängig ist. In reinem Ethanol dauert diese Reaktion ungefähr 90 ps ( $\pm 30\%$ ) und führt zu einem zweiten Intermediat. Dieses entsteht höchstwahrscheinlich durch Addition an die C=C-Bindung der Ketengruppe. Die Addition eines Ethanolmoleküls ist mit den derzeitigen spektroskopischen Daten ebenso im Einklang wie eine intramolekulare Addition. In beiden Fällen enthält das wahrscheinlichste Additionsprodukt eine Esterfunktion und ein *cis*-Butadien-Motiv. Im letzten Reaktionsschritt (3 ns) wird die Aromatizität des Phenylringes wiederhergestellt, und es bildet sich das Nitrosoprodukt. In Ethanol reagiert NBA photochemisch zum Nitrosoester.<sup>[4]</sup> Das deutet auf eine intermolekulare Reaktion hin, in der sich das Addukt **C** bildet. Die Identifizierung dieses Produktes erfolgte jedoch nach Continuous-Wave-Bestrahlung. Während der Zeit der Photoumsetzung könnte NBA thermisch zum Halbacetal reagieren, aus dem photochemisch der Nitrosoester entsteht.<sup>[21]</sup> Folglich kann eine endgültige Entscheidung nicht auf der Beschaffenheit der Produkte basieren.

Die Quantenausbeute für die Bildung des Nitrosoproduktes liegt unabhängig vom Lösungsmittel bei knapp 50%.<sup>[5]</sup> Da die Lebensdauer des Keten-Intermediates stark vom Lösungsmittel abhängt (13 ps in einem 1:1-Gemisch Ethanol/Wasser und 24 ns in Acetonitril<sup>[6]</sup>), kann ausgeschlossen werden, dass das Keten teilweise zum Ausgangsmaterial NBA zurückreagiert – sonst wäre die Quantenausbeute stark lösungsmittelabhängig. Entweder relaxiert also der elektronisch angeregte Zustand teilweise zurück zum Grundzustand, oder aus dem Addukt bildet sich nicht nur das Nitrosopro-

dukt, sondern auch teilweise wieder die Ausgangssubstanz. Die zweite Möglichkeit kann wiederum aufgrund der Lösungsmittelunabhängigkeit der Gesamtquantenausbeute ausgeschlossen werden. Sogar im Lösungsmittel Benzol, in dem keine Adduktbildung möglich ist, beträgt die Quantenausbeute 50%. Deshalb muss die Verzweigung schon früher erfolgen – nämlich beim Zerfall des elektronisch angeregten Zustandes. Dieser Zerfall wird durch die Bewegung des Wasserstoffatoms von der Carbonyl- zur Nitrogruppe vorangetrieben. Dieser Transfer bringt die Grundzustands- und angeregte Potentialfläche energetisch nahe zusammen, was zur internen Konversion führt. Dabei bilden sich das Keten-Intermediat und teilweise wieder der Grundzustand. Das einmal entstandene Keten reagiert dann mit einer Ausbeute von fast 100% zum Nitrosoprodukt.

Die Photoredoxreaktion von NBA wurde vor über 100 Jahren erstmalig beschrieben, und ihre Erforschung markiert den Beginn der modernen Photochemie.<sup>[20]</sup> Frühere Experimente, die versuchten, den Mechanismus dieser Reaktion aufzuklären, waren durch die Zeitauflösung und die verwendeten spektroskopischen Techniken beschränkt. Femtosekunden-Experimente, im speziellen Femtosekunden-Schwingungsspektroskopie, ermöglichen heutzutage einen Zugang zum Mechanismus dieser über eine Keten-Zwischenstufe verlaufenden Reaktion. Es sollte in Zukunft möglich sein, mit diesem Ansatz die Mechanismen weiterer Photoreaktionen aufzuklären.

Eingegangen am 12. Mai 2005,  
veränderte Fassung am 8. September 2005  
Online veröffentlicht am 15. November 2005

**Stichwörter:** Femtochemie · Nitroarene · Photochemie · Reaktionsmechanismen · Wasserstofftransfer

- [1] X. L. Gao, E. Gulari, X. C. Zhou, *Biopolymers* **2004**, *73*, 579–596.
- [2] S. R. Adams, R. Y. Tsien, *Annu. Rev. Physiol.* **1993**, *55*, 755–784.
- [3] J. A. Mccray, D. R. Trentham, *Annu. Rev. Biophys. Biophys. Chem.* **1989**, *18*, 239–270.
- [4] G. Ciamician, P. Silber, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1901**, *34*, 2040–2046.
- [5] M. George, J. Scaiano, *J. Phys. Chem.* **1980**, *84*, 492–496.
- [6] R. W. Yip, D. K. Sharma, *Res. Chem. Intermed.* **1989**, *11*, 109–116.
- [7] T. Schrader, A. Sieg, F. Koller, W. Schreier, Q. An, W. Zinth, P. Gilch, *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *392*, 358–364.
- [8] M. Yoshizawa, M. Kurosawa, *Phys. Rev. A* **1999**, *61*, 013808.
- [9] D. W. McCamant, P. Kukura, R. A. Mathies, *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 8208–8214.
- [10] D. W. McCamant, P. Kukura, S. Yoon, R. A. Mathies, *Rev. Sci. Instrum.* **2004**, *75*, 4971–4980.
- [11] D. Jannakoudakis, G. Stalidis, G. Kokkinidis, *Chim. Chron.* **1972**, *1*, 55–67.
- [12] S. Kuberski, J. Gebicki, *J. Mol. Struct.* **1992**, *275*, 105–110.

- [13] J. L. Duncan, A. M. Ferguson, J. Harper, K. H. Tonge, *J. Mol. Spectrosc.* **1987**, *125*, 196–213.
- [14] *Infrared and Raman Spectroscopy* (Hrsg.: B. Schrader), VCH, Weinheim, **1995**.
- [15] M. Frisch, et al., Gaussian98, Revision A.7.
- [16] P. Coppens, *Acta Crystallogr.* **1964**, *20*, 573–578.
- [17] P. Coppens, G. M. J. Schmidt, *Acta Crystallogr.* **1964**, *20*, 222–228.
- [18] R. T. Packard, R. L. McCreery, *J. Phys. Chem.* **1988**, *92*, 6345–6351.
- [19] J. Choi, M. Hirota, M. Terazima, *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 12–18.
- [20] H. D. Roth, *Pure Appl. Chem.* **2001**, *73*, 395–403.
- [21] A. A. Pashayan, A. L. Prokhoda, S. A. Sarkisyan, *High Energy Chem.* **1977**, *11*, 41–46.
- [22] W. Koch, W. M. Holthausen, *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*, 2. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, **2000**.