

Ultrafast Photoisomerization Dynamics of Selected Molecular Switches Studied by Femtosecond Time-Resolved Electronic Absorption Spectroscopy

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades

Dr. rer. nat.

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel

vorgelegt von

SIMONE GORSKI-BILKE

Institut für Physikalische Chemie

Kiel 2025

Erster Gutachter: Prof. Dr. Friedrich Temps

Zweiter Gutachter: Prof. Dr. Melanie Schnell

Tag der mündlichen Prüfung: 06.Juni 2025

Zum Druck genehmigt: 06.Juni 2025

Eidesstatliche Erklärung

Hiermit erkläre ich, dass die vorliegende Abhandlung - abgesehen von der Beratung durch meinen Betreuer Prof. Dr. Friedrich Temps - nach Inhalt und Form meine eigene Arbeit ist. Diese Arbeit hat weder in Auszügen noch in ganzer Form einer anderen Stelle im Rahmen eines Prüfungsverfahrens vorgelegen. Sie wurde in ihrer Gesamtheit nicht veröffentlicht und auch nicht zur Veröffentlichung eingereicht. Teile dieser Arbeit wurden in fachwissenschaftlichen Zeitschriften veröffentlicht. Dies bezieht sich auf das folgende Kapitel:

Kapitel 7:

V. Markmann, J. Pan, B. Hansen, M. Haubro, A. Nimmrich, P. Lensen, M. Levantona, T. Katayama, S. Adachi, S. Gorski-Bilke, F. Temps, A. Dohn, K. Møller, M. Nilesen, K. Haldrup, Real-Time Structural Dynamics of the Ultrafast Solvation Process around Photo-Excited Aqueous Halides, Chem. Sci. **15**, 11391 - 11401 (2024).

Die Arbeit ist unter Einhaltung der Regeln guter wissenschaftlicher Praxis der Deutschen Forschungsgemeinschaft entstanden. Ein akademischer Grad wurde mir nicht entzogen.

Kiel, 2025

Simone Gorski-Bilke

Ultrafast Photoisomerization Dynamics of Selected Molecular Switches Studied by Femtosecond Time-Resolved Electronic Absorption Spectroscopy

Gorski-Bilke, Simone

The task of this Thesis was the investigation of the photophysical and -chemical properties of selected multi-azobenzene (multi-AB) and heteroaromatic azobenzene systems using static UV/Vis spectroscopy, transient electronic absorption spectroscopy, and ab initio calculations. The obtained data for the carbon-linked multi-AB compounds bis(4-phenylazo)phenylmethane ($C(AB)_2$), tris(4-phenylazo)phenylmethane ($C(AB)_3$), and tetrakis-(4-phenylazo)phenylmethane ($C(AB)_4$) and the phenyl-linked 1,3,5-tris-(4-phenylazo)phenylbenzene ($Ph(AB)_3$) indicated weak exciton coupling between the chromophore subunits. The underlying ultrafast deactivation dynamics do not seem to be affected to large extents by the coupling or the number of connected AB subunits in the system. The investigations of 2-(phenylazo)imidazole (H-PhAlm) and 1-N-methyl-2-(phenylazo)imidazole (Me-PhAlm) revealed the drastic effect on the thermal $Z \rightarrow E$ isomerization that can be caused by minimal chemical modification such as methylation. Here, a tautomerization involving two H-PhAlm molecules was proposed as fast deactivation mechanism. The methylation showed no effect on the ultrafast deactivation dynamics after $S_2(\pi\pi^*)$ excitation. Very similar time constants could be found in the investigations of the pyridine-substituted azobenzene compounds 2-(phenylazo)pyridine (2-PAPy), 3-(phenylazo)pyridine (3-PAPy), and 4-(phenylazo)pyridine (4-PAPy), as well as in 2,2'-azopyridine (2,2'-APy), 3,3'-azopyridine (3,3'-APy), and 4,4'-azopyridine (4,4'-APy). Overall, the static and transient behavior of the heteroaromatic AB compounds investigated are very similar to those of the parent AB. The investigation of aqueous NaI after 1- and 2-photon excitation to the first and second Charge Transfer-To-Solvent states, respectively, showed an ultrafast formation of solvated electrons, followed by subsequent geminate recombination.