

Sebastian Eckert | Jesper Norell | Piter S. Miedema | Martin Beye | Mattis Fondell | Wilson Quevedo | Brian Kennedy | Markus Hantschmann | Annette Pietzsch | Benjamin E. van Kuiken | Matthew Ross | Michael P. Minitti | Stefan P. Moeller | William F. Schlotter | Munira Khalil | Michael Odelius | Alexander Föhlisch

## Untersuchung unabhängiger N H und N C Bindungsverformungen auf ultrakurzen Zeitskalen mit resonanter inelastischer Röntgenstreuung

Suggested citation referring to the original publication:  
Angewandte Chemie 129 (2017) 22, pp. 6184 - 6188  
DOI <https://doi.org/10.1002/ange.201700239>  
ISSN 1521-3757, 1521-3773

Postprint archived at the Institutional Repository of the Potsdam University in:  
Postprints der Universität Potsdam : Mathematisch-Naturwissenschaftliche Reihe 1121  
ISSN: 1866-8372  
<https://nbn-resolving.org/urn:nbn:de:kobv:517-opus4-436688>  
DOI: <https://doi.org/10.25932/publishup-43668>



# Untersuchung unabhängiger N-H- und N-C-Bindungsverformungen auf ultrakurzen Zeitskalen mit resonanter inelastischer Röntgenstreuung

Sebastian Eckert,\* Jesper Norell,\* Piter S. Miedema, Martin Beye, Mattis Fondell, Wilson Quevedo, Brian Kennedy, Markus Hantschmann, Annette Pietzsch, Benjamin E. Van Kuiken, Matthew Ross, Michael P. Minitti, Stefan P. Moeller, William F. Schlotter, Munira Khalil, Michael Odelius und Alexander Föhlisch

**Abstract:** Die Femtosekundendynamik nach resonanten Photoanregungen mit optischen und Röntgenpulsen ermöglicht eine selektive Verformung von chemischen N-H- und N-C-Bindungen in 2-Thiopyridon in wässriger Lösung. Die Untersuchung der orbitalspezifischen elektronischen Struktur und ihrer Dynamik auf ultrakurzen Zeitskalen mit resonanter inelastischer Röntgenstreuung an der N1s-Resonanz am Synchrotron und dem Freie-Elektronen-Laser LCLS in Kombination mit quantenchemischen Multikonfigurationsberechnungen erbringen den direkten Nachweis dieser kontrollierten photoinduzierten Molekülverformungen und ihrer ultrakurzen Zeitskala.

Ultraschnelle photoinduzierte Tautomerisierung und gerichtete Protonendynamik sind wichtige Komponenten von

biologischen Photoschutzmechanismen in DNA<sup>[1]</sup> und Melanin.<sup>[2–4]</sup> Insbesondere basieren die Mechanismen auf der Zwischenspeicherung von Energie in photoinduzierten Protonentransferzuständen<sup>[3]</sup> auf ultrakurzer Zeitskala, die andere Zerfallskanäle unterbinden. Die photoinduzierte Thion-Thiol-Tautomerie im kompakten System 2-Thiopyridon (2-TP), das gegenüber der Thiolform 2-Mercaptopyridin (2-MP) in wässriger Lösung<sup>[5–8]</sup> dominiert, weist eine äquivalente Protonentransferfähigkeit im angeregten Zustand (ESPT) auf.<sup>[9]</sup> Wegen ihres häufigen Auftretens und ihrer Funktionalität sind ähnliche Thion-Verbindungen bereits Gegenstand und Ziel wissenschaftlicher Studien zur photoangeregten Dynamik.<sup>[10–14]</sup> In diesen Studien wird transiente optische Absorptionsspektroskopie mit Modellrechnungen kombiniert, um detaillierte Kenntnisse über elektronische Relaxationswege zu erlangen. Die für die Relaxation dieser Systeme besondere Bedeutung von Intersystem-Crossings (ISC) könnte auch für die photoinduzierte Tautomerie von 2-TP relevant sein.<sup>[9]</sup> Hier wird durch resonante Photoanregung die selektive und kontrollierte Verformung von Bindungen zwischen dem Stickstoff-Atom (N) und den benachbarten Wasserstoff- (H) bzw. Kohlenstoff-Atomen (C) in 2-TP initiiert. Zeitaufgelöste orbitalspezifische und für den chemischen Zustand selektive resonante inelastische Röntgenstreuung<sup>[15]</sup> (RIXS) an der N1s-Röntgenabsorptionsresonanz wird in Kombination mit quantenchemischen Ab-initio-Multikonfigurationsberechnungen als stark lokalisierte Untersuchungsmethode verwendet, um die Startprozesse hochausgerichteter Molekülverzerrungen in photoangeregtem 2-TP zu beobachten.

Die für die Dynamik von selektiv angeregtem 2-TP relevanten Potentialflächen (PES; potential energy surfaces) sind schematisch in Abbildung 1a illustriert. Wie gezeigt wird, induzieren resonante Anregungen von 2-TP bei unterschiedlichen Photonenenergien Dissoziierungsprozesse stark unterschiedlicher Art auf ultrakurzen Zeitskalen. N1s-Rumpfanregung (CE; core excitation) ergibt eine Verzerrung der chemischen Bindung zwischen dem N- und dem benachbarten C-Atom, an das das Schwefel-Atom gebunden ist. Im Gegensatz dazu initiiert die (optische) Valenzanregung (VE; valence excitation) eine Deprotonierung des N-Atoms.<sup>[9]</sup> Somit nutzen wir die unterschiedlichen Eigenschaften der CE- und VE-PES, um eine Verformung bestimmter Bindungen in 2-TP zu induzieren.

[\*] S. Eckert, Prof. Dr. A. Föhlisch

Institut für Physik und Astronomie, Universität Potsdam  
Karl-Liebknecht-Str. 24/25, 14476 Potsdam (Deutschland)  
E-Mail: sebeckert@uni-potsdam.de

S. Eckert, Dr. P. S. Miedema, Dr. M. Beye, Dr. M. Fondell,  
Dr. W. Quevedo, Dr. B. Kennedy, M. Hantschmann, Dr. A. Pietzsch,  
Prof. Dr. A. Föhlisch

Institute for Methods and Instrumentation for Synchrotron Radiation  
Research, Helmholtz-Zentrum Berlin für Materialien und Energie  
GmbH


Albert-Einstein-Str. 15, 12489 Berlin (Deutschland)


J. Norell, Prof. Dr. M. Odelius

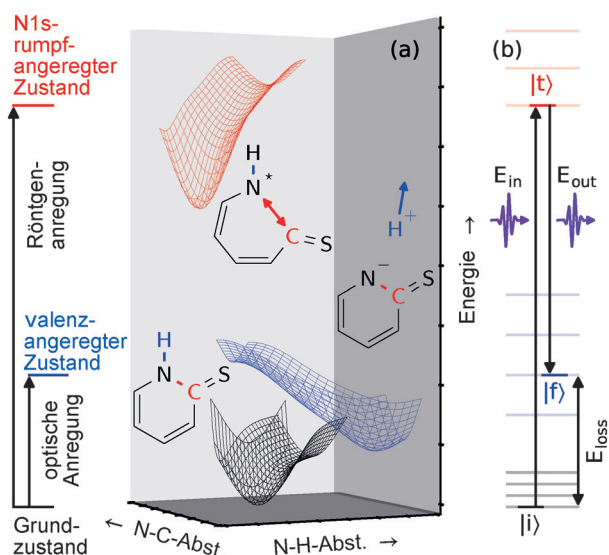
Department of Physics, Stockholm University  
AlbaNova University Center, 10691 Stockholm (Schweden)  
E-Mail: jesper.norell@fysik.su.se

Dr. B. E. Van Kuiken, Dr. M. Ross, Prof. Dr. M. Khalil  
Department of Chemistry, University of Washington  
Seattle, WA 98195 (USA)

Dr. M. P. Minitti, Dr. S. P. Moeller, Dr. W. F. Schlotter  
LCLS, SLAC National Accelerator Laboratory  
2575 Sand Hill Road, Menlo Park, CA 94025 (USA)

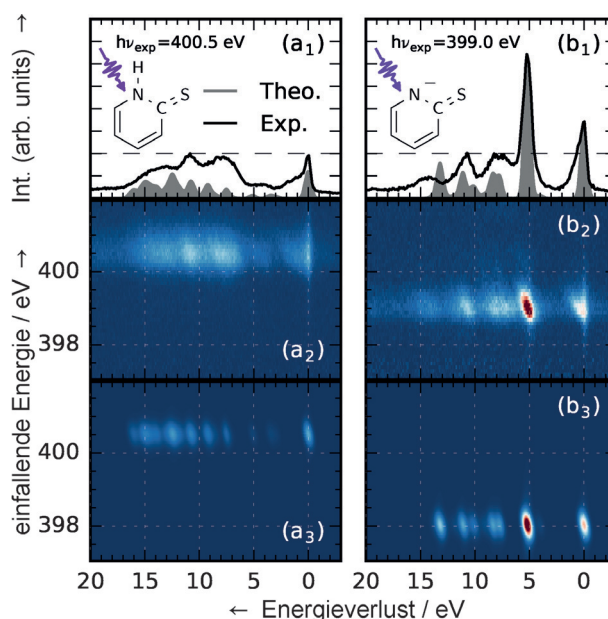
 Hintergrundinformationen und die Identifikationsnummer (ORCID) eines Autors sind unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201700239> zu finden.

 © 2017 Die Autoren. Veröffentlicht von Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. Dieser Open Access Beitrag steht unter den Bedingungen der Creative Commons Attribution Non-Commercial NoDerivs License, die eine Nutzung und Verbreitung in allen Medien gestattet, sofern der ursprüngliche Beitrag ordnungsgemäß zitiert und nicht für kommerzielle Zwecke genutzt wird und keine Änderungen und Anpassungen vorgenommen werden.



**Abbildung 1.** Kontrollierte Bindungsverformung in 2-Thiopyridon (2-TP) mittels resonanter Photoanregung und ihre Visualisierung. a) Schema für die Dynamik auf angeregten Potentialflächen (PES). Selektive Stickstoff-Deprotonierung erfolgt auf der valenzangeregten PES (blau), die durch eine optische Anregung von der PES des Grundzustands (schwarz) erreicht wird. Bindungsbrechende Dynamik im Pyridinring zwischen Stickstoff und dem Kohlenstoff-Atom, an das das Schwefel-Atom gebunden ist, erfolgt auf der N1s-rumpfangeregten PES (rot). b) Dynamik in angeregten Zuständen ist über den Energieverlust (Differenz zwischen ein- und austretender Photonenenergie,  $E_{\text{loss}} = E_{\text{in}} - E_{\text{out}}$ ) und Übergangsamplituden in RIXS-Spektren nachweisbar. Diese werden durch (energetische) Änderungen der Anfangs-  $|i\rangle$ , Zwischen-  $|t\rangle$  und Endzustände  $|f\rangle$  des RIXS-Prozesses beeinflusst, deren Ursache Änderungen in der Orbitalbesetzung und die Bewegung der Atomkerne sind.

RIXS wird eingesetzt, um die Ausbreitung von Molekülen auf den VE-<sup>[16]</sup> und CE-PES<sup>[17]</sup> zu untersuchen. Die Untersuchung von unterschiedlichen Protonierungszuständen von Molekülen mit N-H Bindungen mit RIXS wurde durch Protonendynamik auf ultrakurzen Zeitskalen beeinflusst.<sup>[18]</sup> Im Fall von 2-TP, bei dem die N-C Bindung durch die CE verlängert wird, kann RIXS als Detektionsmechanismus für die photo-induzierte N Deprotonierung genutzt werden. Wie in Abbildung 1 b gezeigt, besteht der RIXS-Prozess  $|i\rangle \rightarrow |t\rangle \rightarrow |f\rangle$  aus einer Anregung (Röntgenabsorption) von einem Ausgangszustand  $|i\rangle$  in einen Zwischenzustand  $|t\rangle$ , in dem sich das System strukturell entlang des Gradienten der angeregten Potentialfläche verformt, gefolgt vom Übergang in den Grund- oder einen valenzangeregten Endzustand  $|f\rangle$  (über Röntgenemission). Die von Anregungsenergie- und Energieverlust abhängigen Emissionskanäle erzeugen ein zweidimensionales Spektrum. Signaturen von CE-Dynamik können in Form von verbreiterten und asymmetrischen Emissionslinien aus RIXS Spektren extrahiert werden.<sup>[19,20]</sup> Zusätzlich ist RIXS sensitiv für die chemische Verschiebung von Röntgenabsorptionsresonanzen unterschiedlicher molekularer Strukturen. Im vorliegenden Fall weist die Absorptionsresonanz des am N deprotonierten 2-TP<sup>-</sup> verglichen mit 2-TP eine Rotverschiebung von 1.5 eV auf.<sup>[8]</sup> Somit ist RIXS



**Abbildung 2.** Elektronische Struktur von protoniertem und deprotoniertem 2-TP ([2-MP] = 300 mM, Thion) in der N1s-RIXS-Ebene. Linke Seite (a<sub>1</sub>–a<sub>3</sub>): 2-TP in neutraler Umgebung mit einer Absorptionsresonanz bei einer Energie von 400.5 eV. Integrale (a<sub>1</sub>), experimentelle (a<sub>2</sub>) und theoretische (a<sub>3</sub>) RIXS-Spektren der Resonanz. Rechte Seite (b<sub>1</sub>–b<sub>3</sub>): Deprotonierung von 2-TP in einer basischen Umgebung (2-TP<sup>-</sup>, [KOH] = 360 mM) mit einer Absorptionsresonanzenergie von 399.0 eV. Integrale (b<sub>1</sub>), experimentelle (b<sub>2</sub>) und theoretische (b<sub>3</sub>) RIXS-Spektren der Resonanz. Deprotonierung von 2-TP führt zu einer charakteristischen Rotverschiebung der Resonanzenergie von 1.5 eV und zu einem starken Intensitätsanstieg der Spektrallinie bei 5.2 eV Energieverlust, der einem freien N2p-Elektronenpaar zugeordnet wird. Experimentelle und theoretische Spektren wurden auf die Intensität dieser Emissionslinie normiert.

geeignet, um sowohl die VE-induzierte Deprotonierung, als auch die CE-Dynamik von 2-TP zu untersuchen.

Die RIXS Spektren von 2-TP und 2-TP<sup>-</sup> in Abbildung 2a<sub>1,2</sub> und b<sub>1,2</sub> wurden am Synchrotron BESSY-II gemessen, um charakteristische RIXS-Signaturen der beiden Systeme zu identifizieren. 2-TP<sup>-</sup> wurde durch Regulierungen der Basizität stabilisiert.<sup>[8]</sup> Die RIXS-Übergangintensitäten der molekularen Geometrien wurden in Störungstheorie 2. Ordnung mit der „restricted active space“-Methode simuliert (RASPT2<sup>[21,22]</sup> im MOLCAS-8.0-Programmpaket,<sup>[23]</sup> siehe Hintergrundinformationen) und sind in Abbildung 2a<sub>3</sub> und b<sub>3</sub> dargestellt. Wie zuvor gezeigt wurde, ist die vorhandene Überschätzung der chemischen Verschiebung zwischen den Absorptionsresonanzen von 2-TP und 2-TP<sup>-</sup> eine Folge der Vernachlässigung von Solvationseffekten,<sup>[8]</sup> die simulierten Emissionsintensitäten von 2-TP<sup>-</sup> stimmen hingegen gut mit dem gemessenen Spektrum überein. Trotz des Unterschieds in der Absorptionsenergie (2-TP: 400.5 eV, 2-TP<sup>-</sup>: 399.0 eV) sind die drei experimentellen Emissionslinien von 2-TP im Bereich von 7–15 eV Energieverlust auch in 2-TP<sup>-</sup> vorhanden (vergleiche Abbildung 2a<sub>1</sub> mit b<sub>1</sub>). Selbst die absolute Intensität dieser Strukturen ist ähnlich, im Fall von 2-TP sind sie jedoch breiter. Dennoch zeigt 2-TP<sup>-</sup> in Abbildung 2b<sub>1</sub> zusätzlich eine starke Emissionslinie bei 5.2 eV Energieverlust,

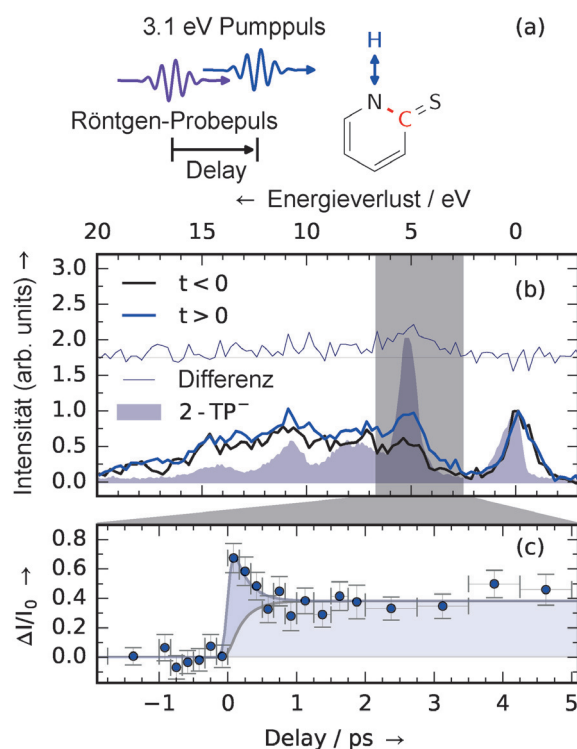
der im Folgenden als Fingerabdruck für die Deprotonierung bezeichnet wird. Diese spektralen Signaturen können mithilfe der Simulationen approximierten Molekülorbitalen (MO) zugeordnet werden. In beiden Systemen wird durch die Röntgenanregung vom N1s-Rumpforbital in ein antibindendes  $\pi$ -MO eine Rehybridisierung des  $\pi$ -Bindungssystems ausgelöst. Emission mit verschiedenem Energieverlust tritt bei einem Zerfall aus unterschiedlichen MO ein. Mehrere dieser MO sind über den gesamten Molekülring delokalisiert. Sie sind daher nur schwach durch die lokale (De-)Protonierung beeinflusst, was die Ähnlichkeiten in den beiden Spektren erklärt.

Der Fingerabdruck für die Deprotonierung von 2-TP<sup>-</sup> ist dem Zerfall von einem am N-Atom lokalisierten freien Elektronenpaar(LP; lone pair)-MO zuzuschreiben. Die hohe Intensität resultiert aus dem starken Überlapp mit dem N1s-Rumpforbital. 2-TP verfügt anstelle des LP-Orbitals über ein N-H- $\sigma$ -Orbital, was die Intensität der zugehörigen spektralen Signatur reduziert. Die in dem gleichen Energieverlustbereich vorhandene Struktur mit geringer Intensität in Abbildung 2a<sub>1</sub> ist auf Emission aus bindenden/antibindenden MOs zu den Nachbaratomen des N zurückzuführen. Folglich ist über den Fingerabdruck eine klare Zuordnung des Protonierungszustands des N-Atoms möglich.

Im Bezug auf den photoinduzierten Deprotonierungsprozess am N-Atom von 2-TP präsentieren wir Ergebnisse von zeitaufgelösten optischen Pump- und N1s-RIXS-Probe-Messungen der Dynamik im VE-Zustand, welche an der Linac Coherent Light Source (LCLS, siehe Hintergrundinformationen zu experimentellen Details) durchgeführt wurden. Wie in Abbildung 3a dargestellt, wird die Probe mit 50 fs kurzen Laserpulsen bei 3.1 eV Photonenenergie angeregt. Ein 120 fs- kurzer Röntgenpuls detektiert stroboskopartig die Dynamik im VE-Zustand von 2-TP durch Variation der Röntgenphotonenenergie und des zeitlichen Versatzes (Delay) zwischen den beiden Pulsen.

Aus der Gesamtintensität der zeitaufgelösten RIXS-Messungen für Anregungsenergien im Bereich der Resonanz von 2-TP<sup>-</sup> zwischen 398.5 und 399.3 eV resultiert das in Abbildung 3b gezeigte Spektrum. Das Spektrum für positive Verzögerungen ( $t > 0$ , Röntgenpuls detektiert Dynamik nach Anregung) zeigt einen Intensitätsanstieg im Bereich von 2.5 auf 6.7 eV Energieverlust, welcher der zuvor ermittelten Region des Deprotonierungsfingerabdrucks entspricht. Somit führt die optische Anregung zu derselben charakteristischen spektralen Signatur wie eine chemische Deprotonierung des N, das der Ausbildung eines N-LP-Orbitals zugeordnet wird. Dies deutet darauf hin, dass die anfänglich vorhandene N-H-Bindung durch die Photoanregung von 2-TP gebrochen wird.

Du et al. haben zwei mögliche Pfade für die photoinduzierte Deprotonierung des N in 2-TP über ESPT in die am Schwefel protonierte 2-MP Spezies vorgeschlagen.<sup>[9]</sup> Der valenzangeregte 2-TP( $S_2$ )-Zustand kann [möglicherweise über den 2-TP( $S_1$ )-Zustand] über ein ISC in den 2-TP( $T_1$ )-Zustand relaxieren und von dort aus über einen zweiten ISC den 2-MP( $S_0$ )-Zustand erreichen. Ein photoinduzierter Protonentransferprozess ist von Du et al.<sup>[9]</sup> nach 2-TP( $S_4$ )-Anregung nachgewiesen worden. Interne Konversion in den 2-MP( $S_1$ )-Zustand oder per ISC in den 2-MP( $T_1$ )-Zustand wurden als



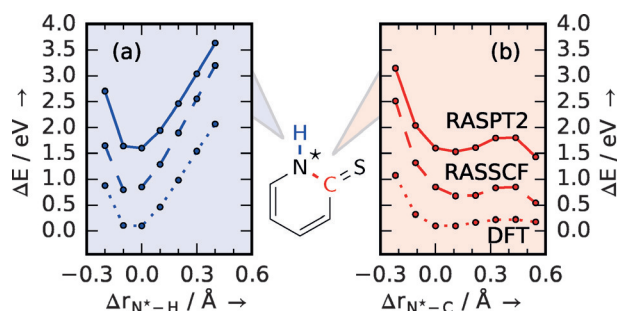
**Abbildung 3.** Ultraschnelle erste Schritte der optisch induzierten Deprotonierung von 2-TP. a) Experimentelle Anordnung für den Nachweis von photoinduzierter N-Deprotonierung, die durch einen optischen Puls mit einer Photonenenergie von 3.1 eV induziert (Pump) und durch einen Röntgenpuls (Probe) mit variabler zeitlicher Verzögerung (Delay) nachgewiesen wird. b) Resonante Röntgenemissionsspektren von 2-TP vor ( $t < 0$ , -2 ps to 0 ps Verzögerung) und nach ( $t > 0$ , 0 ps to 6 ps Verzögerung) zeitlichem Überlapp zwischen dem 3.1 eV optischen Pump- und dem Röntgenpuls, ihre Differenz (vertikal verschoben zur Visualisierung) und das RIXS-Spektrum von 2-TP<sup>-</sup> aus Abbildung 2b<sub>1</sub>. Energie der einfallenden Röntgenphotonen von 398.5 bis 399.3 eV. c) Vom Pump-Probe-Delay abhängige relative Intensitätsänderung im Bereich des Fingerabdrucks von 2-TP<sup>-</sup> [grauer Bereich in (b), 2.5 bis 6.7 eV an Energieverlust]. Die ersten Schritte des photoinduzierten Deprotonierungsprozesses sind auf einer Zeitskala nachgewiesen, die unterhalb der Bin-Breite von 167 fs liegt. Ein approximiertes Ratenmodell, bestehend aus Anfangs-, Zwischen- und Endzustand, ist dargestellt, um auf mögliche Dynamik im ESPT-Prozess hinzuweisen.

weitere mögliche ESPT-Pfade vorgeschlagen. Im Rahmen unserer experimentellen Bedingungen ist der erste Pfad durch direkte Anregung in die Ausläufer der  $S_2$ -Resonanz erreichbar; der  $S_4$ -Zustand kann stattdessen durch eine Zweiphotonabsorption erreicht werden. Alternativ könnte ein Protonenaustausch mit dem Lösungsmittel, analog zur chemischen Deprotonierung in den statischen Messungen, stattfinden. Um den Beitrag solcher sequentieller Prozesse zu der nachgewiesenen Deprotonierung zu ermitteln, ist das Signal für den Spektralbereich von Röntgen-Anregungsenergien zwischen 398.5 und 399.3 eV und Energieverluste von 2.5 bis 6.7 eV (grauer Bereich in Abbildung 3b) in Abhängigkeit vom zeitlichen Versatz der Pulse in Abbildung 3c dargestellt. Das Signal erhöht sich abrupt am zeitlichen Überlapp von Pump- und Probepuls. Folglich weisen wir die Ausbildung eines Übergangszustands auf einer Zeitskala unterhalb der

zeitlichen Bin-Breite von 167 fs nach. Trotz der geringen Statistik der präsentierten Daten deutet die leichte Intensitätsverringerng innerhalb der ersten 500 fs nach der optischen Anregung auf Einzelheiten der Dynamik in angeregten Zuständen hin. Der Anstieg des transienten Zustands kann durch die mangelnde Statistik nicht aufgelöst werden. Trotzdem könnte der exponentielle Zerfall des transienten Zustands mit einer exponentiellen Zeitkonstante von  $(0.2 \pm 0.1)$  ps im approximierten Ratenmodell, bestehend aus einem transienten Zwischenzustand und einem auf den untersuchten Zeitskalen stabilen Endzustand, eine Signatur von Übergängen zwischen angeregten Zuständen innerhalb einiger hundert Femtosekunden nach der optischen Anregung sein. Eine starke Emissionslinie im Bereich des Fingerabdrucks ist ein charakteristisches Merkmal aller untersuchten Strukturen mit einem deprotonierten N (Details sind in den Hintergrundinformationen ausgearbeitet); daher können die betroffenen Zustände im Deprotonierungsprozess anhand der präsentierten Daten nicht eindeutig zugeordnet werden. Dies wäre jedoch möglich, wenn RIXS-Daten mit höherer Statistik zur Verfügung stehen würden.

Im Gegensatz zur Valenzanregung sind durch N1s-Rumpfanregung Bindungen innerhalb des Pyridinrings von 2-TP betroffen. Die unterschiedliche Breite der gemeinsamen inelastischen Signaturen in den Spektren zwischen den beiden Systemen in Abbildung 2a<sub>1</sub> und b<sub>1</sub> können mit unterschiedlicher Dynamik auf den CE-PES von 2-TP und 2-TP<sup>-</sup> in Zusammenhang gebracht werden. Hohe CE-Dynamik resultiert in Asymmetrie sowohl von elastischen (Energieverlust nahe 0, der RIXS-Endzustand ist der elektronische Grundzustand), als auch von inelastischen (einige eV Energieverlust, der RIXS-Endzustand ist ein elektronisch angeregter Zustand) RIXS-Spektrallinien in Form von Vibrationsprogressionen. Die ausgeprägteren Signaturen der 2-TP-Dynamik verglichen mit derjenigen von 2-TP<sup>-</sup> können konzeptionell über die Z + 1-Äquivalenzkernapproximation verstanden werden. Dabei wird das CE-N\* äquivalent zu einem neutralen Sauerstoffatom (O) behandelt. 2-TP<sup>-</sup> bleibt in dieser Konfiguration stabil, da der Sauerstoff (O) nur zu den C-Atomen im Ring koordiniert. In 2-TP ist das O-Atom überkoordiniert und begünstigt damit einen Bindungsbruch am CE-N\*.

Da die Überkoordination am N von CE-2-TP im Vergleich zu 2-TP<sup>-</sup> aus dem Vorhandensein eines Protons resultiert, könnte, analog zu durch Kernanregung induzierten Protonentransfers in Wasser und in wässrigem Ammoniak,<sup>[24,25]</sup> eine Verlängerung der N-H-Bindung auf der CE-PES erwartet werden. Die in Abbildung 4a und b gezeigten PES-Scans zeigen konsistent mit unterschiedlicher Theorie, dass die N-H-Koordinate (blau) im CE-Zustand stark gebunden ist. Im Vergleich dazu ist das Potential entlang der Koordinate zwischen N und dem S-bindenden C-Atom (rot) dissoziativ. Die CE-Dynamik kann daher einer schnellen Verlängerung der N-C-Bindungslänge zugeschrieben werden. Die Fokussierung auf Scans entlang der N-H- und N-C-Freiheitsgrade ist durch DFT-Simulationen der Dynamik im CE-Zustand begründet. Dieses Ergebnis ist entscheidend für die zeitaufgelöste Untersuchung der Dynamik auf den VE-PES von 2-TP. Es zeigt, dass die Röntgenanregung im RIXS-Detek-



**Abbildung 4.** Dynamik von N1s-rumpfangeregtem 2-TP. a und b) Berechnete Änderungen der potentiellen Energie  $\Delta E$  von CE-2-TP in Abhängigkeit von der Änderung der N\*-H- (a, gebunden) und N\*-C-Bindungslänge (b, dissoziativ)  $\Delta r$ . Die Kurven unterschiedlicher Theorie sind zur Visualisierung vertikal zueinander verschoben.

tionsmechanismus die optisch induzierte Dynamik entlang der N-H-Koordinate nicht beeinflusst. Die Bindungsverformungsprozesse sind in diesem Sinne als unabhängig voneinander anzusehen.

In dieser Arbeit haben wir gezeigt, dass gekoppelte Änderungen der elektronischen und geometrischen molekularen Struktur auf Femtosekunden-Zeitskalen durch Anregungen auf VE-PES- und CE-PES von 2-TP in wässriger Lösung mit N1s-RIXS nachgewiesen werden können. Durch Synchrotronmessungen und quantenchemische Simulationen wurde die eindeutige spektrale Signatur der N-Deprotonierung in 2-TP identifiziert und ihr Ursprung erklärt. Mithilfe dieses spektralen Fingerabdrucks wurden auf Femtosekunden-Zeitskalen erste Schritte einer durch optische Anregung induzierten N-Deprotonierung in zeitaufgelösten Messungen am Freie-Elektronen-Röntgenlaser LCLS visualisiert. Der Zeitraum für diese Prozesse liegt unterhalb von 167 fs. PES-Simulationen belegen, dass der Abstand sich zwischen benachbarten N- und C-Atomen bei 2-TP innerhalb von wenigen Femtosekunden (Rumpfloch-Lebensdauer) nach N1s-Röntgenanregung vergrößert. Unsere Studie zeigt beispielhaft auf, wie optische und Röntgenanregung eine unabhängige Bindungsverformung an einem ausgewählten Atom verursachen. Der ermittelte Fingerabdruck der Deprotonierung ist der Ausbildung eines freien Elektronenpaares zuzuschreiben. Dies ist ein allgemeines Phänomen, das in ähnlicher Weise auch in anderen Systemen durch N-H-Bindungsspaltung auftritt. Protonierungszustände an N-Atomen können daher sowohl über die chemische Verschiebung von Röntgenabsorptionsresonanzen, als auch über charakteristische Emissionskanäle mit RIXS beobachtet werden. Dies erleichtert die Trennung von spektralen Signaturen von N-Atomen mit ähnlicher chemischer Umgebung und bezeugt damit die Anwendbarkeit von RIXS, um selektiv Reaktionsmechanismen auch in größeren (bio-)chemisch relevanten Molekülen einzuleiten und nachzuweisen.

## Danksagung

Für die technisch-wissenschaftliche Unterstützung danken wir Christian Weniger. J.N. dankt Faris Gelmukhanov für

produktive Diskussionen. S.E. und A.F. danken für die Förderung durch den ERC-ADG-2014 (Advanced Investigator Grant Nr. 669531/EDAX) innerhalb des Horizon-2020 EU-Frameworkprogramms für Forschung und Innovation. S.E., J.N., W.Q., B.K., M.H., M.O. und A.P. danken für finanzielle Unterstützung durch das Helmholtz-Virtual-Institute VI 419 „Dynamic Pathways in Multidimensional Landscapes“. M.O. dankt für finanzielle Unterstützung durch den Swedish Research Council (VR) und die Carl Trygger Foundation. M.B. dankt der Volkswagen-Stiftung für die finanzielle Unterstützung. M.R., B.V. und M.K. danken dem Office of Basic Energy Sciences des US Department of Energy Grant No. DE-SC0002190 für ihr Budget sowie der David and Lucille Packard Fellowship for Science and Engineering für Reise-mittel. Wir danken dem HZB für die Gewährung von Synchrotronstrahlzeiten. Die Nutzung der Linac Coherent Light Source (LCLS), SLAC National Accelerator Laboratory, wurde durch das U.S. Department of Energy, Office of Science, Office of Basic Energy Sciences (Vertragsnr. DE-AC02-76SF00515) unterstützt. Das SXR-Instrument wird gefördert durch ein Konsortium bestehend aus LCLS, Stanford University mit dem Stanford Institute for Materials and Energy Sciences (SIMES), dem Lawrence Berkeley National Laboratory (LBNL), der Universität Hamburg (BMBF-Priority-Programme FSP 301) und dem Center for Free Electron Laser Science (CFEL). LCLS wird durch das DOE Office of Basic Energy Sciences finanziell unterstützt. Wir danken der LCLS-Belegschaft für Unterstützung.

### Interessenkonflikt

Die Autoren erklären, dass keine Interessenkonflikte vorliegen.

**Stichwörter:** Photochemie · Protonierung · RIXS (resonante inelastische Röntgenstreuung) · Selektiver Bindungsbruch · Stickstoff

**Zitierweise:** *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 6088–6092  
*Angew. Chem.* **2017**, *129*, 6184–6188

- [1] Y. Zhang, K. de La Harpe, A. A. Beckstead, R. Improtta, B. Kohler, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 7059–7062.  
[2] A. El Nahhas, T. Pascher, L. Leone, L. Panzella, A. Napolitano, V. Sundström, *J. Phys. Chem. Lett.* **2014**, *5*, 2094–2100.

- [3] A. Corani, A. Huijser, T. Gustavsson, D. Markovitsi, P. Å. Malmqvist, A. Pezzella, M. D'Ischia, V. Sundström, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 11626–11635.  
[4] S. Olsen, J. Riesz, I. Mahadevan, A. Coutts, J. P. Bothma, B. J. Powell, R. H. McKenzie, S. C. Smith, P. Meredith, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 6672–6673.  
[5] P. Beak, J. B. Covington, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 3961–3963.  
[6] P. Beak, *Acc. Chem. Res.* **1977**, *10*, 186–192.  
[7] P. Beak, J. B. Covington, S. G. Smith, J. M. White, J. M. Zeigler, *J. Org. Chem.* **1980**, *45*, 1354–1362.  
[8] S. Eckert, P. Miedema, W. Quevedo, B. O'Conneide, M. Fondell, M. Beye, A. Pietzsch, M. Ross, M. Khalil, A. Föhlisch, *Chem. Phys. Lett.* **2016**, *647*, 103–106.  
[9] R. Du, C. Liu, Y. Zhao, K.-M. Pei, H.-G. Wang, X. Zheng, M. Li, J.-D. Xue, D. L. Phillips, *J. Phys. Chem. B* **2011**, *115*, 8266–8277.  
[10] C. Reichardt, C. Guo, C. E. Crespo-Hernández, *J. Phys. Chem. B* **2011**, *115*, 3263–3270.  
[11] M. Pollum, S. Jockusch, C. E. Crespo-Hernández, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 17930–17933.  
[12] M. Pollum, S. Jockusch, C. E. Crespo-Hernández, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17*, 27851–27861.  
[13] S. Mai, P. Marquetand, L. González, *J. Phys. Chem. Lett.* **2016**, *7*, 1978–1983.  
[14] M. Pollum, C. E. Crespo-Hernández, *J. Chem. Phys.* **2014**, *140*, 071101.  
[15] L. J. P. Ament, M. van Veenendaal, T. P. Devereaux, J. P. Hill, J. van den Brink, *Rev. Mod. Phys.* **2011**, *83*, 705–767.  
[16] P. Wernet, et al., *Nature* **2015**, *520*, 78–81.  
[17] F. Gel'mukhanov, H. Ågren, *Phys. Rev. A* **1996**, *54*, 379–393.  
[18] M. Blum, M. Odelius, L. Weinhardt, S. Pookpanratana, M. Bär, Y. Zhang, O. Fuchs, W. Yang, E. Umbach, C. Heske, *J. Phys. Chem. B* **2012**, *116*, 13757–13764.  
[19] S. Schreck, A. Pietzsch, K. Kunnus, B. Kennedy, W. Quevedo, P. S. Miedema, P. Wernet, A. Föhlisch, *Struct. Dyn.* **2014**, *1*, 054901.  
[20] A. Pietzsch, et al., *Phys. Rev. Lett.* **2011**, *106*, 153004.  
[21] P. Å. Malmqvist, K. Pierloot, A. R. M. Shahi, C. J. Cramer, L. Gagliardi, *J. Chem. Phys.* **2008**, *128*, 204109.  
[22] P. Å. Malmqvist, A. Rendell, B. O. Roos, *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 5477–5482.  
[23] F. Aquilante, et al., *J. Comput. Chem.* **2016**, *37*, 506–541.  
[24] M. Odelius, *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 8176–8181.  
[25] L. Weinhardt, et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17*, 27145–27153.

Eingegangen am 9. Januar 2017,  
veränderte Fassung am 16. Februar 2017  
endgültige Fassung veröffentlicht am 7. April 2017