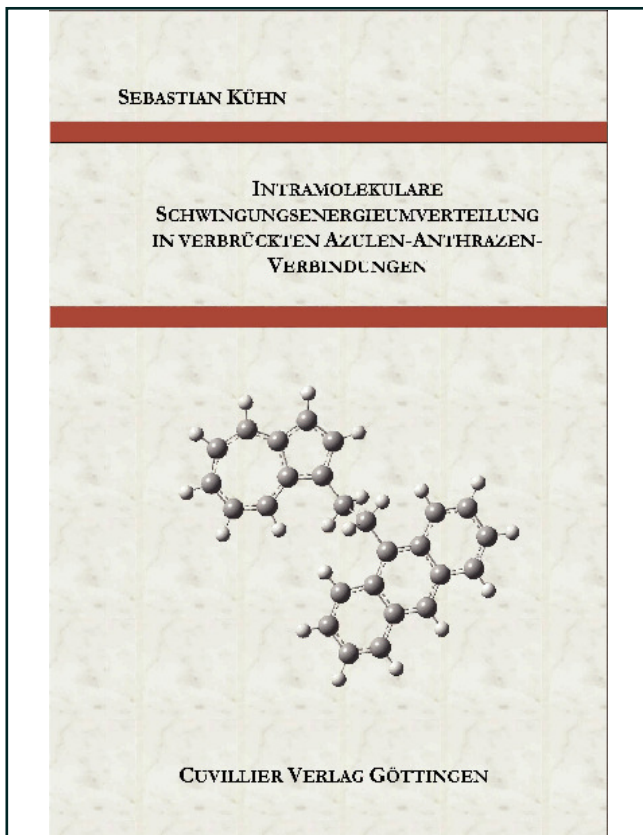




Sebastian Kühn (Autor)

Intramolekulare Schwingungsenergieumverteilung in verbrückten Azulen-Anthrazen-Verbindungen



<https://cuvillier.de/de/shop/publications/1792>

Copyright:

Cuvillier Verlag, Inhaberin Annette Jentsch-Cuvillier, Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen, Germany

Telefon: +49 (0)551 54724-0, E-Mail: info@cuvillier.de, Website: <https://cuvillier.de>

Kapitel 1

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde mittels UV-Absorptionsspektroskopie der intra- und intermolekulare Schwingungsenergie transfer von verbrückten Azulen-Anthrazen-Verbindungen und einem Azulen-Kronenether untersucht, wobei ein Pump-Probe-Experiment zum Einsatz kam. Mittels dieses Verfahrens war es möglich, den Einfluß der Länge der Brücke und ihrer Struktur auf den Energietransfer zu analysieren. Außerdem wurde untersucht, ob komplexierte Kationen die Energietransferdynamik des Azulen-Kronenethers beeinflussen. Die Untersuchungen wurden in überkritischem Xenon, Dichlormethan, 1,1,2-Trichlortrifluorethan sowie Acetonitril durchgeführt.

Durch Laseranregung des Azulenteils in den S_1 -Zustand mit anschließender schneller Innerer Konversion in den hochschwingungsangeregten Grundzustand wurden die Moleküle so präpariert, daß ihre Anregungsenergie im Azulenteil lokalisiert war. Die hierzu verwendeten Laserpulse hatten eine Zentralwellenlänge von 550 nm sowie eine Halbwertsbreite von 120 fs und lieferten Moleküle mit einer Überschußenergie von 18180 cm^{-1} . Mit einem zeitverzögerten zweiten Laserpuls der Wellenlänge 305 bis 312 nm konnte die Abnahme der Schwingungsenergie im Azulenteil anhand der transienten Absorptionsänderung verfolgt werden. Die hierzu benötigte Abhängigkeit des Extinktionskoeffizienten von der mittleren Schwingungsenergie ist bekannt.

Die Einstellung des intramolekularen Gleichgewichts erfolgte in zwei Phasen. Zunächst verließen ca. 20% der Anregungsenergie den Azulenteil aufgrund der harmonischen Propagation in den Rest des Moleküls. Diese Dephasierung der Normalschwingungen dauerte etwa 300 fs. Die zweite Phase entsprach der intramolekularen Schwingungsenergieumverteilung (IVR), deren Zeitkonstanten je nach System zwischen 2,0 und 6,5 ps betrugen.

Im ersten Teil der Arbeit konnte gezeigt werden, daß bei den Verbindungen, bei denen Azulen- und Anthrazenteil durch eine aliphatische Molekülkette verbrückt waren, für kurze Ketten (bis zu 3 CH₂-Einheiten) die IVR-Zeitkonstanten näherungsweise linear mit der Kettenlänge ansteigen, während sie sich für längere Ketten einem konstanten Wert annähern. Daher wird davon ausgegangen, daß für längere Ketten die Ankopplung des Azulenteils an die Kette die Geschwindigkeit des IVR-Prozesses bestimmt.

Die Verwendung von Ketten mit nichtkonjugierten Doppelbindungen hatte keinen Einfluß auf den Energietransfer. Darüber hinaus wurde gezeigt, daß der Energiefluß vom Azulen durch einen Cyclohexenring deutlich langsamer ist als bei einzelnen Ketten vergleichbarer Länge. Dies wurde mit der veränderten Konformation, einer möglichen Veränderung der Ankopplung des Azulenteils an den Ring sowie dem möglichen Auftreten von Umklappprozessen begründet.

Im zweiten Teil der Arbeit wurde der Einfluß gelöster Salze auf den Energietransfer von Azulen-1,3-15-Krone-5 in Acetonitril untersucht. Als Salze dienten hierbei LiClO₄, NaClO₄, KSCN, Mg(ClO₄)₂, Ca(ClO₄)₂ · 4H₂O und NH₄SCN. Es konnte kein signifikanter Einfluß der zugegebenen Salze auf den intramolekularen Energietransfer festgestellt werden.

Weiterhin wurde der intermolekulare Energietransfer in das Lösungsmittel untersucht. Auch auf diesen Prozeß hatte die Zugabe der Salze keinen signifikanten Effekt. Es zeigte sich allerdings, daß Spuren von Wasser den Energietransfer deutlich beschleunigen.

Kapitel 2

Einleitung

Bei nahezu jeder chemischen Reaktion spielen molekulare Schwingungsenergie-transferprozesse eine entscheidende Rolle. Daher ist die Untersuchung inter- und intramolekularer Energieumverteilung in der physikalischen Chemie seit langer Zeit von erheblicher Bedeutung. In der Gasphase sind die entsprechenden Mechanismen bereits gut untersucht, für die Untersuchungen in kondensierter Phase fehlten lange Zeit die technischen Voraussetzungen: In der Flüssigphase sind die Stoßzahlen deutlich höher, wodurch dort die Energieumverteilungsprozesse sehr viel schneller ablaufen. Durch die Entwicklung gepulster Laser mit immer höherer Zeitaufösung wurde auch die Untersuchung immer schnellerer Dynamiken möglich.

Grundsätzlich ist zwischen intramolekularem und intermolekularem Schwingungsenergie-transfer zu unterscheiden. Lindemann erkannte schon 1922 die Bedeutung des stoßinduzierten intermolekularen Energietransfers (*Vibrational Energy Transfer* VET) für die Reaktionskinetik [1]. Seitdem haben die Ergebnisse vieler spektroskopischer Arbeiten zum Verständnis der Vorgänge sowohl in der Gasphase [2, 3] als auch in der kondensierten Phase [4, 5, 6, 7] beigetragen.

Das Interesse an den intramolekularen Vorgängen ist nicht minder groß. Insbesondere mit der Entwicklung statistischer Theorien der Reaktionsdynamik [8] gewann die Untersuchung der intramolekularen Schwingungsenergieumverteilung (*Intramolecular Vibrational Energy Redistribution* IVR) an Bedeutung. Die Tatsache, daß sich Reaktionskinetiken und Produktverteilung weitgehend durch sta-

tistische Theorien vorhersagen lassen [9], wurde als Beleg für schnelle IVR gewertet. Da sich IVR-Prozesse meistens auf einer Zeitskala von einigen Femtosekunden bis zu 100 Pikosekunden bewegen [10], war man zunächst auf indirekte Verfahren beschränkt [11]. Heutzutage ist es durch die Methode der Ultrakurzzeitspektroskopie möglich, die intramolekularen Prozesse direkt zu beobachten, selbst wenn diese nur einige Femtosekunden dauern. Zunächst wurden meistens kleinere Moleküle untersucht, bei denen der Energietransfer einzelnen Schwingungsfrequenzen zugeordnet werden konnte. Daneben gewinnt aber die Untersuchung komplexerer Systeme immer mehr an Bedeutung, da die so ermittelten Daten zum Verständnis realer Reaktionsmechanismen beitragen. Der Mechanismus der IVR variiert dabei stark je nach untersuchtem System, wodurch die Formulierung eines allgemeingültigen Modells für diesen Prozeß erschwert wird. Daher ist die IVR nach wie vor ein Gegenstand aktueller Forschung.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Derivate des Azulens untersucht. Dazu wurden zwei verschiedene Wege eingeschlagen:

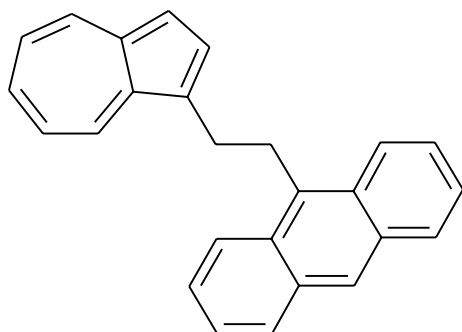


Abbildung 2.1: 9-(2-Azulen-1-yl-ethyl)-anthracen als Beispiel für die Moleküle mit zwei Chromophoren.

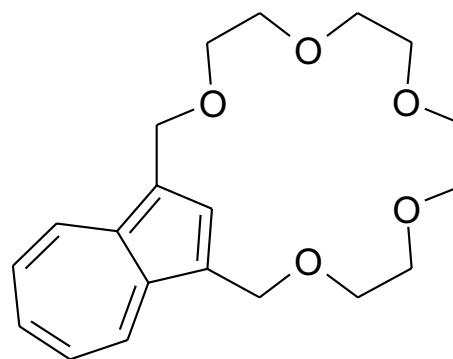


Abbildung 2.2: 3,6,9,12,15-Pentaoxatricyclo[15.7.1.0* 18,24*]pentacos-1(24),17(25),1,8,20,22-pentaen.

Zum einen wurden Verbindungen untersucht, die aus zwei Chromophoren (Azulen und Anthracen bzw. Benzol) bestehen, die durch eine molekulare Kette verbunden sind. Es sollte der Einfluß der unterschiedlichen Faktoren, namentlich der Länge und der Natur der Kette, auf den Energietransfer untersucht werden. Als

Beispiel für diese Verbindungen ist hier 9-(2-Azulen-1-yl-ethyl)-anthrazen abgebildet (Abb. 2.1).

Zum anderen kommt eine Verbindung zum Einsatz, die aus einem Azulenteil und einem Kronenether besteht (siehe Abb. 2.2). In diesem Kronenether werden nun verschiedenartige Kationen komplexiert und deren Einfluß auf den Energietransfer untersucht.

Bei beiden Arten von Verbindungen diente das Azulen, dessen photochemische Eigenschaften gut charakterisiert sind [12, 13], als Chromophor, das durch einen Laserpuls angeregt wird. Anschließend wurde die Energietransferdynamik der Moleküle zeitaufgelöst auf einer Pikosekundenzeitskala mit Hilfe des Verfahrens der Pump-Probe-Spektroskopie verfolgt.

Kapitel 3

Verwendete Substanzen

Um den inter- und intramolekularen Energietransfer in der gewünschten Weise beobachten zu können, ist ein geeignetes Modellsystem erforderlich. Die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Moleküle bestehen meist aus zwei Chromophoren, die über eine Kette unterschiedlicher Zusammensetzung verbunden sind. Als besonders vorteilhafter Chromophor hat sich bereits in der Vergangenheit das Azulen erwiesen.

Dieses Molekül hat den Vorteil, nach elektronischer Anregung eine sehr schnelle Innere Konversion zu durchlaufen und so die gesamte Anregungsenergie in Schwingungsenergie umzuwandeln. Hierbei tritt praktisch keine Fluoreszenz auf. Als zweiter Chromophor werden Anthrazen und Benzol eingesetzt; es wird auch ein Molekül ohne zweiten Chromophor verwendet.

Die für das Experiment wichtigen Absorptionsbanden der Chromophore überlagern sich nicht, so daß es möglich ist, selektiv den Azulenteil des Probemoleküls anzuregen (siehe Abb. 3.9 bis 3.15).

Es wurden sowohl Art als auch Länge der verbrückenden Kette variiert, um den Einfluß auf den Energietransfer zu untersuchen. Außerdem wurden Probemoleküle in ionische Lösungen eingebracht, um den Einfluß eingelagerter Ionen zu testen. Wichtig ist, daß die Kette keine zum π -System des Azulens konjugierte Doppelbindung enthalten darf, da sonst die Entkopplung der Chromophore nicht mehr gewährleistet ist.

3.1 Pump-Probe-Spektroskopie von Azulenderivaten

Die verwendeten Moleküle bestehen meist aus drei Teilen:

- einem Azulenteil
- der verbrückenden Kette oder Struktur
- einem zweiten Chromophor (Anthrazen oder Benzol).

Lediglich beim Azulen-Kronenether ist das anders, da es bei diesem Molekül keinen zweiten Chromophor gibt.

Die Verwendung des Azulens bringt einige Vorteile, da es über besondere Eigenschaften verfügt. So zeigt Azulen (Summenformel $C_{10}H_8$, ein Konstitutionsisomer des Naphthalins) aus dem ersten angeregten Singulettzustand S_1 keine Fluoreszenz [14]. Statt dessen erfolgt eine nahezu quantitative Innere Konversion (*inner conversion* IC) in den elektronischen Grundzustand, der dann hochschwingungsangeregt vorliegt (S_0^*) [15, 16]. Dieser kann nun mittels des Verfahrens der Pump-Probe-Spektroskopie untersucht werden. Bei dieser Meßmethode werden zwei Laserpulse verwendet, deren erster – der sogenannte Pumpimpuls – das zu untersuchende Molekül anregt oder anderweitig manipuliert, während der zweite – der sog. Probepuls – das so veränderte Molekül „abfragt“ bzw. den Grad der Anregung mißt. Werden Pump- und Probepuls zeitlich zueinander verschoben, so entsteht ein zeitaufgelöstes Bild der Entwicklung der Anregung im Molekül.

Im vorliegenden Fall wird das Azulen durch einen Laserpuls bei 550 nm angeregt (= Pumpimpuls) und durchläuft eine schnelle Innere Konversion aus dem S_1 - in den hochschwingungsangeregten Grundzustand. Der Probepuls hat – je nach untersuchtem Molekül und Lösungsmittel – eine Wellenlänge von 305 bis 312 nm und fragt den Grad der Schwingungsanregung des Azulenteils der Moleküle ab (siehe Abb. 3.1).

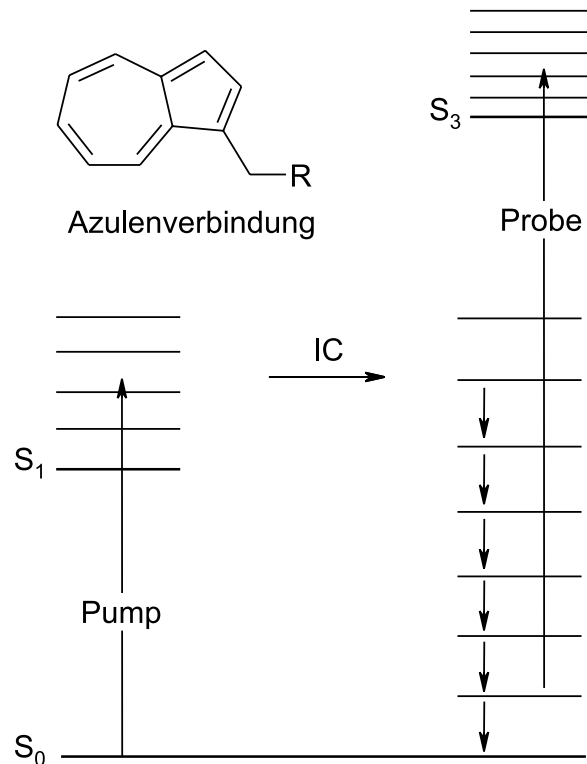


Abbildung 3.1: Anregungsschema.

3.2 Verbindungen mit aliphatischen Ketten

Um den Einfluß der Kettenlänge auf den intramolekularen Schwingungsenergie-transfer zu untersuchen, werden verschiedene Verbindungen eingesetzt, bei denen ein Azulen- und ein Anthrazenteil durch unterschiedlich lange rein aliphatische Ketten verbunden sind.

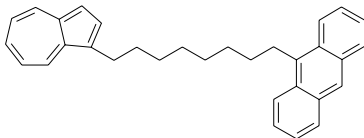


Abbildung 3.2: Az8CAn.

Das Molekül 9-(8-Azulen-1-yl-octyl)-anthrazen, als Kurzform **Az8CAn**, ist das längste der untersuchten Moleküle. Hier besteht die verbrückende Kette aus acht CH₂-Gruppen.