

12'-Apo- β -carotin-12'-al: ein ultraschnelles „Spionage“-Molekül für die Untersuchung lokaler Wechselwirkungen in ionischen Flüssigkeiten**

Kawon Oum,* Peter W. Lohse, Florian Ehlers, Mirko Scholz, Matthäus Kopczynski und Thomas Lenzer*

Ionische Flüssigkeiten (ILs) sind ein aktueller Gegenstand experimenteller und theoretischer Studien in der Chemie. Kenntnisse über die mikroskopischen Wechselwirkungen in ILs sind erforderlich, um ihre Eigenschaften vorhersagen zu können und maßgeschneiderte ILs z.B. für die Synthese, (Bio-)Katalyse und Elektrochemie zu entwickeln.^[1-4] Überraschenderweise gab es bisher relativ wenig Versuche, die Wechselwirkungen zwischen ILs und gelösten Molekülen mithilfe von leistungsfähigen Techniken auf Basis von ultraschneller Spektroskopie zu charakterisieren.^[5,6] Solche Informationen sind jedoch von entscheidender Bedeutung, weil die lokale Umgebung eines Moleküls in der IL seine Dynamik und chemische Reaktivität bestimmt.

In dieser Studie charakterisieren wir die Solvationsprozesse und die Polarität von ILs, indem wir das Carbonylcarotinoid 12'-Apo- β -carotin-12'-al (12'C)^[7-11] als eine Sonde für die ultraschnelle PSCP-Breitbandabsorptionsspektroskopie (PSCP=pump supercontinuum probe) benutzen.^[14-16] Wir untersuchen zunächst die Dynamik der elektronisch angeregten Zustände von 12'C, die einen intramolekularen Ladungstransfercharakter im energetisch niedrigsten Zustand („S₁/ICT“) haben.^[9,10,12,13] Abbildung 1 zeigt PSCP-

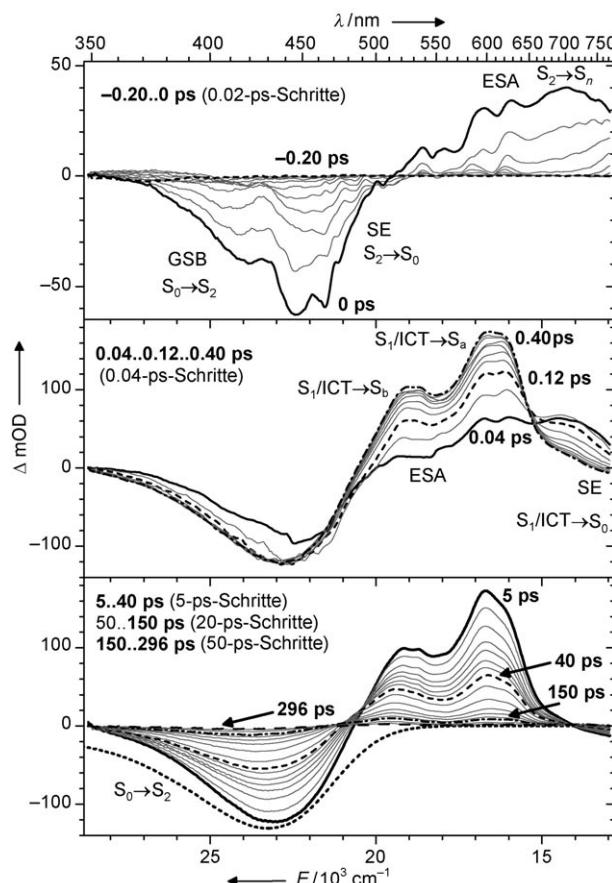
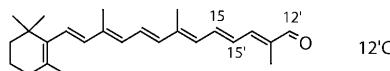


Abbildung 1. Transiente PSCP-Absorptionsspektren von 12'C in $[\text{C}_4\text{mim}]^+[\text{Tf}_2\text{N}]^-$ nach Anregung bei 480 nm. ΔmOD = Differenz der optischen Dichte ($\times 10^{-3}$).

[*] Priv.-Doz. Dr. K. Oum, Dipl.-Chem. P. W. Lohse, Dipl.-Chem. F. Ehlers, M. Scholz, Dipl.-Chem. M. Kopczynski, Priv.-Doz. Dr. T. Lenzer
Institut für Physikalische Chemie
Georg-August-Universität Göttingen
Tammannstraße 6, 37077 Göttingen (Deutschland)
Fax: (+49) 551-39-3150
E-Mail: koum@gwdg.de
tlenzer@gwdg.de

[**] Wir danken N. P. Ernsting und J. L. Pérez-Lustres (Humboldt-Universität Berlin) für großzügige Unterstützung bei der Implementierung der PSCP-Spektroskopie und H. Ernst (BASF AG) für die Bereitstellung der hochreinen Carotinproben. Diese Arbeit wurde durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG) im Rahmen des Schwerpunktprogramms SPP 1191 unterstützt.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag (Details des ultraschnellen PSCP-Breitbandabsorptionsspektroskopie-Aufbaus, des transienten Absorptionsexperiments im nahen IR, der globalen Analyse der transienten Spektren und der 12'C- und IL-Proben) sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.200906046> zu finden.

Spektren von 12'C in $[\text{C}_4\text{mim}]^+[\text{Tf}_2\text{N}]^-$ ($\text{C}_4\text{mim} = 1-n\text{-Butyl-3-methylimidazolium}$) nach Anregung in den S_2 -Zustand bei 480 nm. Bei frühen Zeiten (oben) ist ein negatives $S_0 \rightarrow S_2$ -Signal aufgrund des Ausbleichens des elektronischen Grundzustands (ground state bleaching, GSB) und stimulierter Emission (SE) von S_2 nach S_0 zu sehen. Überlagerte Raman-Struktur von 12'C erscheint hauptsächlich auf der Anti-Stokes-Seite. Zugleich taucht eine transiente Absorption aus dem angeregten Zustand (excited state absorption, ESA) von S_2 nach S_n zwischen 500 und 770 nm auf.

Im mittleren Feld der Abbildung 1 ist die schnelle innere Konversion (internal conversion, IC) von S_2 nach S_1/ICT zu sehen ($\tau_2 = 130$ fs). Diese zeigt sich im Abfall der SE- und

ESA-Banden des S_2 -Zustands und dem gleichzeitigen Erscheinen einer charakteristischen ESA-Bande mit Maxima bei 610 und 530 nm. Diese können Übergänge vom S_1 /ICT-Zustand in zwei höher liegende elektronische Zustände zugeordnet werden, die wir in der Folge als S_a und S_b bezeichnen. Interessanterweise wird kein „sauberer“ isosbestischer Punkt im Bereich um 650 nm beobachtet. Dies zeigt eine zusätzlich überlagerte Dynamik an und stellt einen ersten Hinweis für eine Solvatation durch die IL dar. Die schwache SE oberhalb von 700 nm ist ein eindeutiges Kennzeichen für den ICT-Charakter solcher Sondenmoleküle.^[7–13]

Auf einer längeren Zeitskala (Abbildung 1 unten) ist die Entvölkerung von S_1 /ICT nach S_0 zu beobachten: Die S_1 /ICT \rightarrow S_a , S_b -ESA-Banden und die S_1 /ICT \rightarrow S_0 -SE-Bande fallen ab, und gleichzeitig verschwindet das Ausbleichen von S_0 (siehe auch zum Vergleich das invertierte statische Absorptionsspektrum für $S_0 \rightarrow S_2$). Die fortschreitende Blauverschiebung im Bereich der S_1 /ICT-Absorption ist auf die Solvationsdynamik der IL zurückzuführen. Diese ist sichtbar auf der S_1 /ICT \rightarrow S_b -ESA-Bande und im Bereich des Ausbleichens um 430 nm. Letzteres zeigt an, dass eine zusätzliche S_1 /ICT \rightarrow S_c -ESA-Bande dem Ausbleichen von S_0 überlagert ist. Wir beobachten auch, dass das Flächenverhältnis der ESA-Banden (610/530 nm) mit der Zeit abnimmt, was auf die Solvatation zurückzuführen ist.

In der Folge soll nun auf einige wichtige Punkte der Dynamik eingegangen werden, die für die Antwort des Solvens und die Polarität der ILs von entscheidender Bedeutung sind. Auf der Grundlage des kinetischen Schemas $S_2 \rightarrow S_1$ /ICT $\rightarrow S_0$ wurde eine globale Analyse der PSCP-Spektren durchgeführt, wobei die zeitabhängige Solvatation des dipolaren S_1 /ICT-Zustands berücksichtigt wurde (siehe Tabelle 1 und

Tabelle 1: Ergebnisse der globalen Analyse. Für Abkürzungen und weitere Details siehe Hintergrundinformationen.

Solvans	τ_{schnell} [ps]	τ_{langsam} [ps]	τ_2 [ps]	τ_1 [ps]
$[\text{C}_4\text{mim}]^+[\text{Tf}_2\text{N}]^-$	0.65	29 ($\beta=0.82$)	0.13	44
$[\text{C}_4\text{mmim}]^+[\text{Tf}_2\text{N}]^-$	1.9	32 ($\beta=0.79$)	0.13	55
Methanol	0.12, 0.99	11.9	0.12	6.4
THF	0.228, 1.52	–	0.14	80
<i>n</i> -Hexan	–	–	0.10	192

Hintergrundinformationen). Spektren sind in Abbildung 2 für 12°C in $[\text{C}_4\text{mim}]^+[\text{Tf}_2\text{N}]^-$ (oben), Methanol (Mitte) und THF (unten) gezeigt. Die qualitativ ähnliche spektrale Entwicklung für $[\text{C}_4\text{mim}]^+[\text{Tf}_2\text{N}]^-$ und Methanol findet auf unterschiedlichen Zeitskalen statt. Eine deutliche Blauverschiebung ist offensichtlich, insbesondere für die S_1 /ICT \rightarrow S_b , S_c -ESA-Übergänge. Der SE-Beitrag im Nah-IR-Bereich ist relativ schwach und durch die starke ESA-Bande überlagert. Aus der globalen Analyse ergibt sich, dass sich die SE mit zunehmender Zeit stärker nach Rot verschiebt, bis sie mit dem invertierten statischen Fluoreszenzspektrum übereinstimmt (strichgepunktete Linie für Methanol). Solch eine spektrale Dynamik ist typisch für eine Solvensrelaxation um einen dipolaren CT-Zustand.^[17] Die unterschiedlichen Verschiebungen der individuellen ESA-Übergänge müssen am

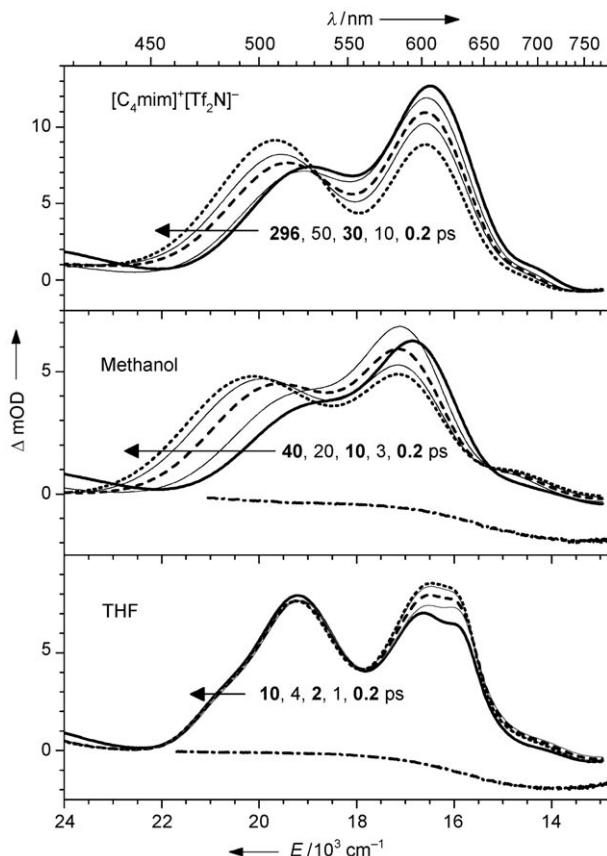


Abbildung 2: Zeitabhängige Spektren für den S_1 /ICT-Zustand von 12°C aus der globalen Analyse für $[\text{C}_4\text{mim}]^+[\text{Tf}_2\text{N}]^-$ (oben), Methanol (Mitte) und THF (unten).

unterschiedlichen elektronischen Charakter der Endzustände liegen: Die deutlichen Blauverschiebungen für die S_b - und S_c -Übergänge weisen auf kleinere Dipolmomente hin, wohingegen das Dipolmoment für den S_a -Zustand (die am weitesten im Roten liegende Bande) offensichtlich ähnlich ist. Wir stellen außerdem fest, dass die Amplituden der S_a - und S_b -Banden umso ähnlicher werden, je weiter die Solvensrelaxation voranschreitet. Dieses kann an Änderungen der Franck-Condon-Faktoren und/oder einer Umverteilung von Population auf der komplizierten S_1 /ICT-Potentialhyperfläche entlang des Relaxationspfads liegen.

Der Einfluss der Solvensrelaxation wird auch in THF deutlich, welches bekanntermaßen eine schnelle Dynamik zeigt.^[18] In diesem Fall ist die spektrale Entwicklung nach 5 ps praktisch abgeschlossen. Im Unterschied dazu übersteicht die Solvation in Methanol auch längere Zeitskalen (z.B. 0.12, 0.99 und 11.9 ps).^[19] Die spektrale Entwicklung in $[\text{C}_4\text{mim}]^+[\text{Tf}_2\text{N}]^-$ wird am besten beschrieben durch eine ultraschnelle exponentielle Antwort ($\tau_{\text{schnell}} = 0.65$ ps) und eine zweite, langsame, gestreckt exponentielle Komponente^[5] ($\tau_{\text{langsam}} = 29$ ps, $\beta = 0.82$). Für das C2-methylierte Derivat $[\text{C}_4\text{mmim}]^+[\text{Tf}_2\text{N}]^-$ ($\text{C}_4\text{mmim} = 1-n$ -Butyl-2,3-dimethylimidazolium) finden wir etwas größere Werte (Tabelle 1). Darüber hinaus haben wir transiente Absorptionsprofile bei 860 nm in anderen ILs aufgenommen (siehe Hintergrundinformationen). Unsere globale Analyse zeigt, dass bei dieser

Wellenlänge der Aufbau der SE besonders empfindlich auf die ultraschnelle Komponente der Solvation reagiert. Für $\tau_{\text{ schnell}}$ wurden Werte zwischen 0.5 und 1.8 ps erhalten, in guter Übereinstimmung mit den PSCP-Ergebnissen.

Dieser ultraschnelle Prozess kann möglicherweise der Inertialtranslation von Ionen zugeordnet werden, wobei im Fall von ILs typische Abstände im Bereich von < 100 pm für $\tau_{\text{ schnell}}$ liegen.^[5] An der langsameren Antwort sind vermutlich Käfigdeformation und -neubildung beteiligt.^[5,6] Wir können unsere Ergebnisse auch mit früheren Untersuchungen für eine Reihe von Imidazolium-ILs vergleichen, die mithilfe von optischer Kerr-Effekt(OKE)-Spektroskopie, dielektrischer Relaxationsspektroskopie (DRS), Zeitdomänen-Terahertz-Spektroskopie sowie Ferninfrarot-FTIR-Spektroskopie im 200-MHz- bis 10-THz-Bereich erhalten wurden.^[20–24] Diese Spektren sind relativ breit und bestehen aus überlappenden Solvensmoden. Die resultierende Antwort der IL umfasst dabei Zeitkomponenten im Bereich 80 fs bis 5 ns, in guter Übereinstimmung mit unseren ultraschnellen Experimenten.

Die ausgeprägte solvensinduzierte ESA-Blauverschiebung in $[\text{C}_4\text{mim}]^+[\text{Tf}_2\text{N}]^-$ verdient genauere Beachtung. Sie ist etwas schwächer ausgeprägt als in Methanol, aber viel größer als in THF und anderen nicht H-Brücken bildenden Lösungsmitteln, die wir untersucht haben. Für Moleküle wie 4-Aminophthalimid werden solche deutlichen Änderungen für gewöhnlich durch spezifische Wechselwirkungen zwischen den gelösten Molekülen und dem Solvens erklärt. Dieses liegt überwiegend in den unterschiedlichen H-Brücken-Netzwerken der zwei elektronischen Zustände begründet, die an dem Übergang beteiligt sind.^[17,25] Es ist verlockend, die beobachtete Verschiebung für $[\text{C}_4\text{mim}]^+[\text{Tf}_2\text{N}]^-$ ebenfalls dem Einfluss von H-Brücken zuzuordnen, für die eine wichtige Rolle in ILs vorgeschlagen wurde.^[26] Wir finden hier jedoch praktisch dieselbe Verschiebung für das C-2-methylierte Derivat $[\text{C}_4\text{mmim}]^+[\text{Tf}_2\text{N}]^-$, bei dem H-Brücken weitestgehend unterdrückt sind. Wir schlagen deshalb vor, dass die beobachtete spektrale Verschiebung auf spezifische Sonden-Ionen-Wechselwirkungen zurückzuführen ist, wahrscheinlich zwischen Kationen und der terminalen Carbonylgruppe von ^{12}C , was in einer Stabilisierung des S_1/ICT -Dipols resultiert. Solch eine Interpretation ist im Einklang mit unserer früheren Untersuchung^[7] sowie den substanzien, durch Kationen verursachten Stokes-Verschiebungen, die für Alkalimetallsalzlösungen in nicht H-Brücken bildenden Lösungsmitteln gefunden wurden.^[27]

Informationen zur Polarität der ILs können aus der Lebensdauer τ_1 des S_1/ICT -Zustands erhalten werden (Tabelle 1). In organischen Lösungsmitteln finden wir eine starke Polaritätsabhängigkeit: 192 ps (n -Hexan) > 80 ps (THF) > 6.4 ps (Methanol). Für die beiden ILs liegen die Werte im Bereich zwischen Methanol und THF, d.h., die Polarität, die ^{12}C erfährt, ist vergleichbar mit der von kurzkettigen Alkoholen. Einen ähnlichen Trend erhält man, wenn man die transiente PSCP-Spektren für jedes Lösungsmittel bei $t = \tau_1$ aufträgt (Abbildung 3). Das Amplitudenverhältnis der beiden Banden kann dann als empirischer Polaritätsparameter benutzt werden: 0.24 in n -Hexan, 1.13 in THF und 1.62 in Methanol. ILs wie $[\text{C}_4\text{mim}]^+[\text{Tf}_2\text{N}]^-$ zeigen einen mittleren Wert (1.43), der auf eine Polarität zwischen THF und Me-

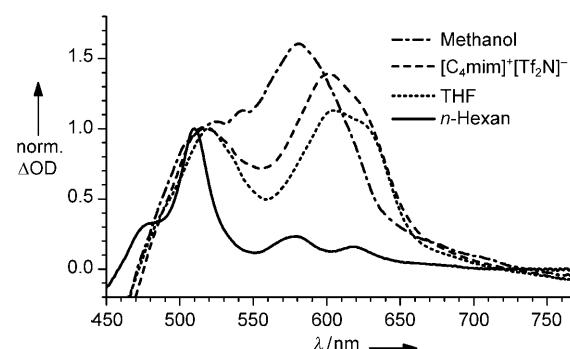


Abbildung 3. Polaritätsabhängigkeit der S_1/ICT -ESA-Bandenform verglichen bei $t = \tau_1$ für jedes Solvens. Die Spektren wurden auf die linke Bande normiert.

thanol hinweist und den Trend der Lebensdauern bestätigt (siehe Hintergrundinformationen für eine weitere Diskussion).

Zusammenfassend haben wir gezeigt, dass ^{12}C als eine ultraschnelle Sonde für ILs eingesetzt werden kann: Zeitabhängige Verschiebungen der S_1/ICT -Bande geben Auskunft über die Solvationsdynamik. Hierbei findet man eine Sub-Pikosekunden-Komponente, die vermutlich auf die Inertialtranslation von Ionen zurückgeführt werden kann, sowie eine zweite, langsamere Komponente, die eine relativ breite Zeitskala abdeckt, und die wahrscheinlich komplexen Prozessen, wie etwa Käfigdeformation und -neubildung, zuzuschreiben ist. Die zeitabhängige Blauverschiebung der S_1/ICT -Bande in ILs wird durch spezifische Sonden-Kationen-Wechselwirkungen dominiert. Die ausgeprägte Lebensdauer-Abhängigkeit des S_1/ICT -Zustands zeigt, dass ^{12}C eine Polarität vergleichbar mit kurzkettigen Alkoholen erfährt. In zukünftigen Untersuchungen werden wir verschiedene Mitglieder dieser Klasse von Sondenmolekülen verwenden, die den Zugriff auf noch längere Zeitskalen erlauben, und wir werden auch zeitabhängige Stokes-Verschiebungen von anderen Sonden bestimmen, um die Relaxationsprozesse in ILs noch genauer zu charakterisieren.

Eingegangen am 27. Oktober 2009
Online veröffentlicht am 19. Februar 2010

Stichwörter: Carotinoide · Femtochemie · Ionische Flüssigkeiten · Laser-Spektroskopie · Zeitaufgelöste Spektroskopie

- [1] H. Weingärtner, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 664; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 654.
- [2] P. Wasserscheid, T. Welton, *Ionic Liquids in Synthesis*, 2. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, **2007**.
- [3] F. Endres, S. Zein El Abedin, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, *8*, 2101.
- [4] A. A. H. Pádua, M. F. C. Gomes, J. N. C. Lopes, *Acc. Chem. Res.* **2007**, *40*, 1087.
- [5] S. Arzhantsev, J. Hui, G. A. Baker, M. Maroncelli, *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111*, 4978.
- [6] A. Samanta, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 13704.
- [7] P. W. Lohse, R. Büsing, T. Lenzer, K. Oum, *J. Phys. Chem. B* **2008**, *112*, 3048.

- [8] F. Ehlers, T. Lenzer, K. Oum, *J. Phys. Chem. B* **2008**, *112*, 16690.
- [9] M. Kopczynski, F. Ehlers, T. Lenzer, K. Oum, *J. Phys. Chem. A* **2007**, *111*, 5370.
- [10] F. Ehlers, D. A. Wild, T. Lenzer, K. Oum, *J. Phys. Chem. A* **2007**, *111*, 2257.
- [11] D. A. Wild, K. Winkler, S. Stalke, K. Oum, T. Lenzer, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, *8*, 2499.
- [12] J. A. Bautista, R. E. Connors, B. B. Raju, R. G. Hiller, F. P. Sharples, D. Gosztola, M. R. Wasielewski, H. A. Frank, *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 8751.
- [13] D. Zigmantas, T. Polívka, R. G. Hiller, A. Yartsev, V. Sundström, *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 10296.
- [14] T. Lenzer, S. Schubert, F. Ehlers, P. W. Lohse, M. Scholz, K. Oum, *Arch. Biochem. Biophys.* **2009**, *483*, 213.
- [15] J. L. Pérez Lustres, S. A. Kovalenko, M. Mosquera, T. Senyushkina, W. Flasche, N. P. Ernsting, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 5779; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 5635.
- [16] S. A. Kovalenko, A. L. Dobryakov, J. Ruthmann, N. P. Ernsting, *Phys. Rev. A* **1999**, *59*, 2369.
- [17] M. Sajadi, T. Obernhuber, S. A. Kovalenko, M. Mosquera, B. Dick, N. P. Ernsting, *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 44.
- [18] M. L. Horng, J. A. Gardecki, A. Papazyan, M. Maroncelli, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 17311.
- [19] A. L. Dobryakov, S. A. Kovalenko, N. P. Ernsting, *J. Chem. Phys.* **2005**, *123*, 044502.
- [20] D. A. Turton, J. Hunger, A. Stoppa, G. Heftner, A. Thoman, M. Walther, R. Buchner, K. Wynne, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 11140.
- [21] C. Wakai, A. Oleinikova, M. Ott, H. Weingärtner, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 17028.
- [22] H. Weingärtner, *Z. Phys. Chem.* **2006**, *220*, 1395.
- [23] H. Weingärtner, P. Sasisanker, C. Daguenet, P. J. Dyson, I. Krossing, J. M. Slattery, T. Schubert, *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111*, 4775.
- [24] J. Hunger, A. Stoppa, R. Buchner, G. Heftner, *J. Phys. Chem. B* **2009**, *113*, 9527.
- [25] E. Krystkowiak, K. Dobek, A. Maciejewski, *J. Photochem. Photobiol. A* **2006**, *184*, 250.
- [26] K. Fumino, A. Wulf, R. Ludwig, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 8859; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 8731.
- [27] C. F. Chapman, M. Maroncelli, *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 9095.