

Fluoreszenz von Radikalionen in flüssiger Phase: der Fall Wursters Blau**

Jakob Grilj, Elena N. Laricheva, Massimo Olivucci* und Eric Vauthey*

Radikalionen treten in vielen wichtigen Reaktionen auf und wurden deshalb im Lauf der Jahre intensiv untersucht.^[1,2] Die Eigenschaften ihrer elektronisch angeregten Zustände sind jedoch kaum bekannt.^[3] Bei sehr wenigen wurde Fluoreszenz nachgewiesen,^[4–6] was die Detektion angeregter Radikalionen extrem schwierig macht. Das Fehlen von Emission wird üblicherweise mit einer effizienten internen Konversion erklärt, die durch einen kleinen Energieabstand zwischen dem ersten elektronisch angeregten (D_1) und dem Grundzustand (D_0) erleichtert wird, oder mit der Existenz konischer Über schneidungen (KÜ) zwischen D_2/D_1 und D_1/D_0 .^[6,7] Wir berichten hier über die Dynamik des ersten anregten Zustandes des Radikalkations von *N,N,N',N'*-Tetramethyl-*p*-phenylen diamin (Wursters Blau, WB), das mit Femtosekunden-Spektroskopie und quantenmechanischen Ab-initio-Rechnungen untersucht wurde.

Wursters Blau, das eine lange Geschichte in Wissenschaft und Technologie hat,^[8–10] gehört zu den wenigen Radikal ionen, für die eine Tieftemperatur-Fluoreszenz berichtet wurde.^[11] Es ist außerdem ein ideales System, um die veränderte ElektronendichteVerteilung im Zuge des photoinduzierten Elektronentransfers zu studieren, da es eine gemischtvalente Verbindung des Typs $[M\text{-}B\text{-}M]^+$ ist.^[12,13]

Für WB ist bei Raumtemperatur weder in flüssiger Lösung noch in einem Polymerfilm eine Fluoreszenz detektierbar. Eine Emissionsbande, die das Spiegelbild der Absorptionsbande ist, wird jedoch unterhalb etwa 120 K sichtbar (Abbildung 1a,b). Die Temperaturabhängigkeit der Fluoreszenzintensität ist in beiden Medien identisch. Die drastischen Veränderungen können durch die Temperaturabhängigkeit der Fluoreszenzlebensdauer erklärt werden: Während sie bei

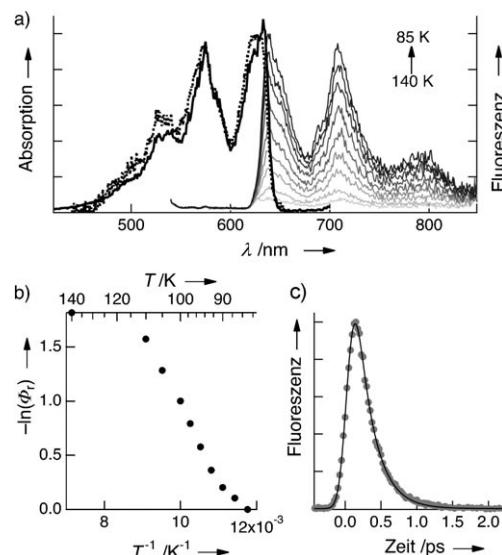


Abbildung 1. a) Absorptions- (----) und Fluoreszenzanregungsspektren (—) bei 85 K und Fluoreszenzspektren bei verschiedenen Temperaturen von WB in Methanol/Ethanol (1:1). b) Temperaturabhängigkeit der relativen Fluoreszenzquantenausbeute ($\Phi_r = 1$ bei 85 K) und c) zeitliche Abnahme der Fluoreszenz bei 710 nm von WB in D_2O bei Raumtemperatur.

85 K 650 ps misst, ist sie bei Raumtemperatur mehr als tausendfach kürzer: 210 fs in Acetonitril und 240 fs in Wasser (Abbildung 1c, Tabelle S2). Mit diesen Werten und der Strickler-Berg-Gleichung ergibt sich eine Fluoreszenzquantenausbeute von ungefähr 0.02 bei 82 K und $< 10^{-5}$ bei Raumtemperatur.

Um ein komplettes Bild der Relaxation von WB nach $D_1 \leftarrow D_0$ -Anregung zu erhalten, wurden Transienten-Absorptionsspektren in 12 Lösungsmitteln unterschiedlicher Polarität und Viskosität aufgenommen (Abbildung 2). Diese Spektren zeigen, übereinstimmend mit den Fluoreszenzmessungen, dass die stimulierte Emission bei > 700 nm in allen Lösungsmitteln mit einer Zeitkonstante von 200 bis 300 fs abnimmt, was bedeutet, dass die Population von D_1 nach optischer Anregung direkt in den Grundzustand D_0 übergeht (Tabelle S3). Dieser Prozess ist so schnell, dass der Grundzustand zuerst „vibrationell heiß“ aufscheint. Dies kann in den Transienten-Absorptionsspektren am positiven Signal oberhalb 620 nm, also bei etwas geringerer Energie als die Absorption von D_0 im thermischen Gleichgewicht, gesehen werden. Das Verschwinden dieser Bande ist von einer Verschiebung zu kürzeren Wellenlängen begleitet. Die Dynamik dieses Prozesses kann mit einer doppelt exponentiellen Funktion gut beschrieben werden. Die kurze, beinahe lös-

[*] J. Grilj, Prof. Dr. E. Vauthey

Institut für Physikalische Chemie, Universität Genf
30 Quai Ernest-Ansermet, 1211 Genf 4 (Schweiz)
Fax: (+41) 33-379-6518
E-Mail: eric.vauthey@unige.ch

E. N. Laricheva, Prof. Dr. M. Olivucci
Institut für Chemie, Bowling Green State University
Bowling Green 43403, OH (USA)
und
Institut für Chemie, Universität Siena
Via De Gasperi 2, 53100 Siena (Italien)

E-Mail: molivuc@bgsu.edu

[**] M.O. und E.N.L danken dem Ohio Supercomputer Center für Rechenzeit. Dieses Forschungsprojekt wurde vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der Wissenschaftlichen Forschung (Projekt-Nr. 200020-124393 und NCCR-MUST), der Universität Genf und der Bowling Green State University unterstützt.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201100015> zu finden.

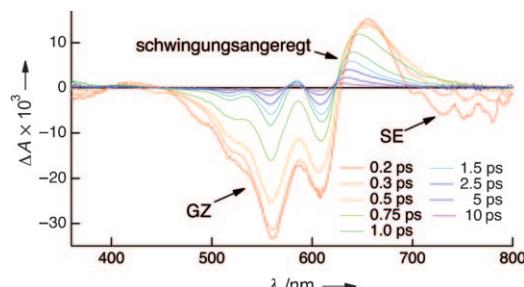


Abbildung 2. Transiente Absorptionsspektren zu verschiedenen Zeiten nach Anregung (610 nm) von WB in Wasser bei Raumtemperatur mit Banden der Depopulation des Grundzustandes (GZ), des schwingungsangeregten Grundzustandes und stimulierter Emission (SE).

sungsmittelunabhängige Zeitkonstante um 300 fs ist höchstwahrscheinlich einer intramolekularen vibrationellen Relaxation zuzuschreiben, wohingegen die längere, die je nach Lösungsmittel zwischen 3 und 7 ps beträgt (siehe Tabelle S3), ihren Ursprung in vibrationeller Kühlung hat.^[14] Die negative transiente Absorptionsbande zwischen 500 und 620 nm, die durch Depopulation des Grundzustandes zustande kommt, ist nach Ende dieses Prozesses vollständig verschwunden.

Die beobachtete hohe Geschwindigkeit der internen Konversion $D_1 \rightarrow D_0$ kann nicht mit dem Energieabstand erklärt werden („energy-gap law“), da der D_1-D_0 -Energieabstand im Fall von WB 2 eV misst, und somit vergleichbar dem S_1-S_0 -Energieabstand vieler Moleküle mit geschlossenen Elektronschalen ist, die Fluoreszenzlebensdauern von Nanosekunden aufweisen. Vielmehr deuten sie und die Tatsache, dass die Temperaturabhängigkeit der Fluoreszenzintensität nicht Arrhenius-Verhalten zeigt, auf die Anwesenheit einer KÜ im Relaxationsmechanismus hin. Eine quantenchemische Suche nach der KÜ, die D_1 und D_0 verbindet, konnte die Moden, die mit diesem Prozess verbunden sind, identifizieren (siehe die Hintergrundinformationen für Details).

Die Gleichgewichtsgeometrie in der Gasphase ($D_0\text{-min}$), berechnet auf CASPT2/6-31++G*-Niveau, zeigt eine chinoide Struktur (Abbildung 3a), in der die Ladung und das ungepaarte Elektron an den beiden C-N-Bindungen lokalisiert sind. Dies ist in Übereinstimmung mit experimentellen Daten und früheren Rechnungen.^[15,16] Die Gleichgewichtsstruktur des D_1 -Zustandes ($D_1\text{-min}$) hat $\pi\text{-}\pi^*$ -Charakter, und sowohl Ladung als auch ungepaartes Elektron befinden sich am Phenylring.

Sowohl die berechnete vertikale Absorptions- ($\lambda_{\text{abs}} = 600 \text{ nm}$) als auch Emissionsenergie ($\lambda_{\text{fl}} = 623 \text{ nm}$) stimmen gut mit den experimentellen Werten überein (Tabelle S4). Unseres Wissens stellt dies den ersten Fall einer quantitativen Übereinstimmung von experimentellen und berechneten λ_{max} für Absorption und Emission einer organischen gemischtvivalenten Verbindung dar.

Angesichts des hohen rechnerischen Aufwands numerischer CASPT2-Gradienten wurde das D_1 -Energieprofil von WB in der Gasphase entlang ausgewählter Koordinaten im CASPT2//CASSCF/6-31G*-Protokoll erstellt (siehe Abbildung 3b). Dasselbe Profil wurde in Methanol-Lösung mit dem Quantenmechanik-Molekülmechanik-Protokoll (QM/

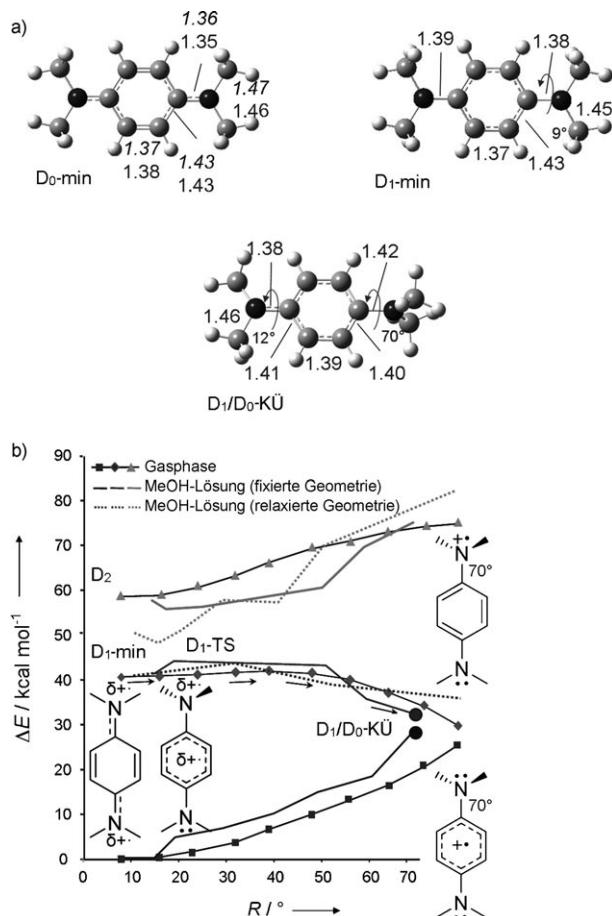


Abbildung 3. a) Geometrie der Minima des Grundzustandes ($D_0\text{-min}$) und des ersten angeregten Zustandes ($D_1\text{-min}$), und der konischen Überschreitung ($D_1/D_0\text{-KÜ}$) in Gasphase (kursiv) und Lösung. b) Energieprofile für D_0 , D_1 und D_2 entlang des Pfads, der $D_1\text{-min}$ mit der KÜ verbindet. Die Profile wurden berechnet, indem die Torsionswinkel einer C-N-Bindung fixiert und die übrigen Variablen optimiert wurden.^[17]

MM) auf CASPT2/CASSCF/6-31G*/AMBER-Niveau berechnet. Letztere Rechnungen wurden einmal mit relaxierter und einmal mit fixierter ($D_0\text{-min}$) Lösungsmittelgeometrie ausgeführt. Diese beiden Grenzfälle sollen dem Fakt Rechnung tragen, dass sich die Lösungsmittelmoleküle im Verlauf einer Subpikosekundenreaktion nur teilweise reorientieren können.

Wie Abbildung 3b und S5A zeigen, befindet sich die $D_1\text{-KÜ}$ um 10–15 kcal mol⁻¹ unter $D_1\text{-min}$ und kann in allen drei Fällen durch Drehung um eine der C-N-Bindungen erreicht werden. Der Pfad von $D_1\text{-min}$ zu dieser KÜ weist bei einem Torsionswinkel von etwa 20° eine Barriere $\leq 3 \text{ kcal mol}^{-1}$ auf.^[17] Die Relaxation von WB in D_1 ist anfangs von einer Bindungslängenänderung bestimmt, welche die chinoide Struktur, in der die positive Ladung und das ungepaarte Elektron an den C-N-Gruppen sitzen, in eine Struktur umwandelt, welche beide am Phenylring aufweist. Die gekoppelte Streckung und Drehung der C-N-Bindung führt zu einer weiteren Änderung: Das ungepaarte Elektron und das Radikalzentrum gehen auf die sich drehende Dimethylamino-

gruppe (NMe_2) über. Im Zuge des Übergangs zu D_0 und dessen Relaxation stellt sich schrittweise wieder die planare, chinoide Form ein, in der die beiden C-N-Gruppen das ungepaarte Elektron und die positive Ladung tragen.

Experiment und quantenmechanische Rechnung geben somit ein einheitliches Bild der Dynamik von WB (Abbildung 4). Nach optischer Anregung bei Raumtemperatur zum

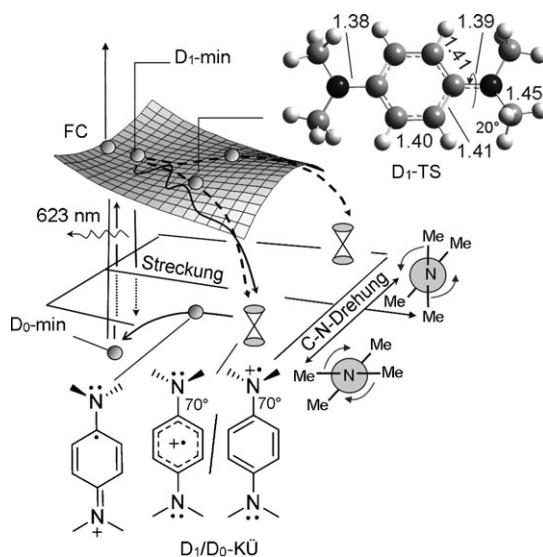


Abbildung 4. Darstellung der Energiehyperfläche für D_1 in Methanol entlang der zwei Koordinaten, die zum ultraschnellen strahlungslosen Übergang von WB führen (Streckung und C-N-Drehung). Zwei Pfade führen von $D_1\text{-min}$ zu spiegelgleichen Übergangszuständen ($D_1\text{-TS}$) und zu zwei entsprechenden $D_1/D_0\text{-KÜ}$. Die Relaxation von D_0 verläuft über eine chinoide Struktur mit einer teilweise gedrehten NMe_2 -Gruppe, die in der Analyse der Verzweigungsebene der KÜ (Abbildung S6) identifiziert wurde.

D_1 -Zustand führen eine Verformung des Phenylrings und eine Drehung der C-N-Bindung WB in ungefähr 200 fs über die KÜ zwischen D_1/D_0 zum Grundzustand. Ein Torsionswinkel von 60–70° für eine der NMe_2 -Gruppen ist nötig, um die KÜ zu erreichen, und die Rechnungen zeigen, dass das Lösungsmittel einer solchen Drehung keine nennenswerte Hemmung entgegengesetzt. Ein thermisches Gleichgewicht wird dann binnen weniger Pikosekunden durch intra- und intermolekulare vibrationelle Relaxation wiederhergestellt. Der Gesamtprozess ist mit einem Elektronentransfer von den Stickstoffatomen zum Phenylring und zurück verbunden. Bei tiefer Temperatur wird die $\leq 3 \text{ kcal mol}^{-1}$ hohe Barriere, die sich auf dem Relaxationspfad befindet, von Bedeutung, und der D_1 -Zustand ist nunmehr langlebig genug, dass die Fluoreszenz einen konkurrierenden Desaktivierungspfad darstellt.

Die beiden Hypothesen, die gemeinhin vorgeschlagen werden, um das Fehlen von Fluoreszenz von Radikalionen zu erklären, nämlich ein geringer $D_1\text{-}D_0$ -Energieabstand und die Beteiligung des D_2 -Zustandes, treffen für WB nicht zu. Wie

unsere Gasphasen-Rechnungen zeigen, führt eine Deformation des Phenylrings zwar zu einer KÜ zwischen D_1 und D_2 , diese liegt allerdings $13.5 \text{ kcal mol}^{-1}$ über $D_1\text{-min}$ und wird kaum in so kurzer Zeit erreicht (Abbildung S4). Stattdessen ist der Übergang mit einem anfänglichen Ladungstransfer von den NMe_2 -Gruppen zum Phenylring geprägt. Darauf folgt eine weitere Streckung und die Torsion einer C-N-Bindung wobei sich Elektron und Ladung auf der rotierenden NMe_2 -Gruppe lokalisieren. Beim Übergang an der $D_1/D_0\text{-KÜ}$ geht die Ladung zurück zum Phenylring, während der Relaxation von D_0 geht sie zu der konjugierten NMe_2 -Gruppe (Abbildung 4 und S6), und nach Rückkehr der gedrehten NMe_2 -Gruppe in die Ebene des Phenylrings stellt sich wieder die symmetrische Verteilung von $D_0\text{-min}$ ein. Weitere Untersuchungen mit anderen Radikalionen sind notwendig, um zu sehen, ob das Verhalten von WB allgemeingültigen Charakter hat.

Eingegangen am 3. Januar 2011
Online veröffentlicht am 6. April 2011

Stichwörter: Interne Konversion · Konische Überschneidungen · Ladungstransfer · Radikalkationen

- [1] W. Buckel, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 6911; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 6779.
- [2] L. Ford, U. Jahn, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 6504; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 6386.
- [3] P. Brodard, A. Sarbach, J.-C. Gumy, T. Bally, E. Vauthey, *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 6594.
- [4] D. T. Breslin, M. A. Fox, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 408.
- [5] A. R. Cook, L. A. Curtiss, J. R. Miller, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 5729.
- [6] K. Zimmer, B. Gödicke, M. Hoppmeier, H. Meyer, A. Schweig, *Chem. Phys.* **1999**, *248*, 263.
- [7] D. Meisel, P. K. Das, G. L. Hug, K. Bhattacharyya, R. W. Fessenden, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 4706.
- [8] C. Wurster, R. Sendtner, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1879**, *12*, 1803.
- [9] E. Müller, *Angew. Chem.* **1953**, *65*, 315.
- [10] J. R. Bolton, A. Carrington, J. dos Santos-Veiga, *Mol. Phys.* **1962**, *5*, 615.
- [11] A. C. Albrecht, W. T. Simpson, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77*, 4454.
- [12] S. E. Bailey, J. I. Zink, S. F. Nelsen, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 5939.
- [13] V. Coropceanu, N. E. Gruhn, S. Barlow, C. Lambert, J. C. Durivage, T. G. Bill, G. Nöll, S. R. Marder, J.-L. Brédas, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 2727.
- [14] T. Elsaesser, W. Kaiser, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1991**, *42*, 83.
- [15] O. Poizat, A. Bourkba, G. Buntinx, A. Deffontaine, M. Bridoux, *J. Chem. Phys.* **1987**, *87*, 6379.
- [16] C. Risko, V. Coropceanu, S. Barlow, V. Geskin, K. Schmidt, N. E. Gruhn, S. R. Marder, J. L. Bredas, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 7959.
- [17] Für die Gasphasen-Rechnungen wurden auch die Bindungslängen der Phenylgruppe fixiert.
- [18] Weil die D_1 -Energiehyperfläche flach ist, kann die Barriere nicht als Sattelpunkt erster Ordnung geortet werden. Sie stellt das Maximum des linear interpolierten Pfades von $D_1\text{-min}$ zu $D_1/D_0\text{-KÜ}$ dar (siehe Abbildung 3b und die Hintergrundinformationen).