

Optiske egenskaber af nitrophenolat-chromoforer – når omgivelserne spiller med

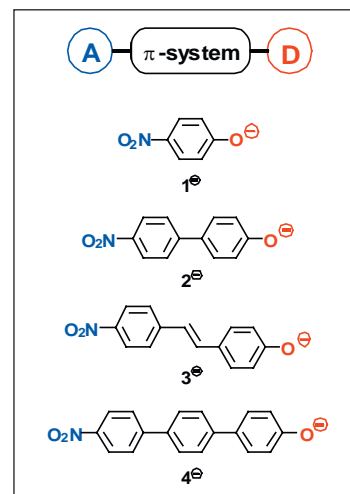
Molekyler absorptionsmaxima afhænger i høj grad af deres omgivende miljø. Vi har undersøgt de optiske egenskaber af en række 4-nitrophenolater, alene og i opløsning. Disse ioner er lærebogseksempler på donor-acceptor-chromoforer

Af Michael Åxman Petersen, Mogens Brøndsted Nielsen, Kemisk Institut, Københavns Universitet og Maj-Britt Suhr Kirketerp, Henning Zettergren, Steen Brøndsted Nielsen, Institut for Fysik og Astronomi, Aarhus Universitet

Chromoforer er molekyler, der absorberer lys. "Chromos" er græsk og betyder farve og "for" betyder bærer, dvs. "farvebærer". Er chromoforen i et omgivende miljø vil dette påvirke absorptionen, både hvad angår bølgelængde og overgangens oscillatorstyrke. Dette gælder især for donor-acceptor-chromoforer, hvor den fotoaktive elektron flyttes fra den ene ende af molekylet til den anden. Der er tale om en intramolekylær ladningsoverførsel fra en donor (D)- til en acceptor (A)-gruppe (charge-transfer-overgang).

Donor-acceptor-chromoforer

Nitrophenolaterne **1-4** (figur 1) er eksempler på D-A-chromoforer. Her er det negativt ladede phenolat-oxygen donor, mens nitrogruppen er acceptor. De to enheder forbindes via et konjugeret π -system, hvor π -elektronerne er delokaliserede. Konjugationslængden er bestemt af antallet af benzenringe imellem D og A. Sådanne molekyler er særligt interessante i udviklingen af ikke-lineære optiske materialer, dvs. materialer der kan forårsage frekvensfordobling eller -tripling af indkommende laserlys [1] og er af generel interesse inden for supramolekylær kemi. Det er vigtigt at kunne designe donor-acceptor-chromoforer, der



Figur 1. 4-Nitrophenolater er donor-acceptor (D-A)-chromoforer.

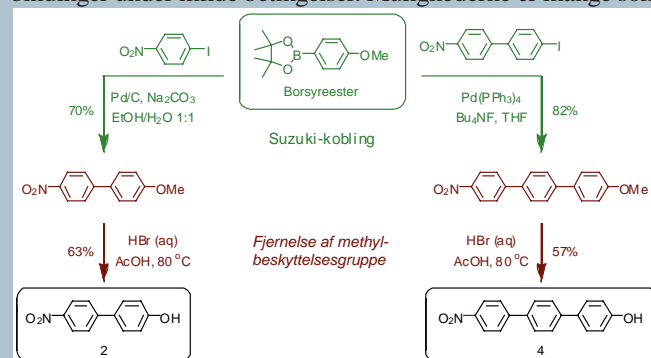
kan høste det "rigtige" lys, hvad enten målet er at skærme for sollyset eller at udnytte lyset med en bestemt hensigt, eksempelvis inden for ikke-lineær optik. Når det er organiske molekyler, der skal skræddersyes, er to relevante spørgsmål:

- Hvordan ændrer absorptionsmaximaet sig, når konjugationslængden imellem D og A øges?
- Hvordan påvirker et givent miljø, f.eks. et opløsningsmiddel, absorptionsmaximaet?

For at besvare det sidste kan man undersøge chromoforerne i opløsningsmidler af forskellig polaritet og efterfølgende ekstrapolere resultaterne til vakuum. I vakuum er molekylet isoleret og vekselvirker ikke med et omgivende kemisk miljø.

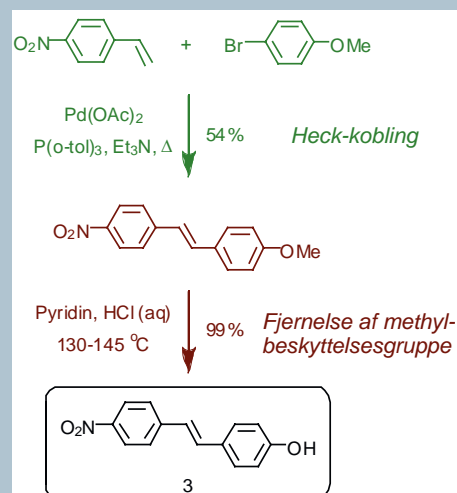
Sådan laves de

Palladiumkatalyserede krydskoblingsreaktioner spiller en stor rolle i moderne organisk syntese for dannelse af carbon-carbon-bindinger under milde betingelser. Mulighederne er mange som



Syntese af bi- og terphenyl-derivater vha. en Suzuki-kobling.

beskrevet i en række nylige artikler i Dansk Kemi [3]. Vi har især draget nytte af den såkaldte Suzuki-kobling i syntesen af nitrophenolaterne **2** og **4** baseret på hhv. et biphenyl og terphenyl π -system. I denne reaktion kobles et arylhalogenid med en arylborsyre eller ester under tilstedeværelse af en palladium(0)-katalysator. Syntesen af stilbenderivatet **3** forløber vha. en palladiumkatalyseret Heck-kobling imellem et arylhalogenid og en alken. Phenolgruppen er i synteserne beskyttet som en methoxygruppe, der i sidste trin kløves med syre.



Syntese af et stilbenderivat vha. en Heck-kobling.

Det isolerede molekyles absorption er et vigtigt referencepunkt, når man skal beskrive miljøets perturbation af den elektroniske struktur. Omgivelsernes påvirkning kan resultere i absorption ved længere bølgelængde (rødsift) eller kortere bølgelængde (blåskift). Et væsentligt problem er, at nitrophenolater er ioniske og har en begrænset opløselighed i organiske opløsningsmidler, navnlig i de upolare af slagsen.

En mere direkte metode er at studere de optiske egenskaber af de isolerede molekyler i gasfasen. Herved vil man samtidigt bedre kunne besvare det første spørgsmål om det konjugerede π -systems betydning, idet der opnås viden om enkeltmolekyleegenskaberne uden et behov for at korrigere for komplicerede opløsnings effekter. Vi har tidligere brugt sådanne gasfasemålinger til at opnå fundamental viden om protein-chromofor-vekselvirkninger, dvs. hvordan et proteinmiljø kan flytte en chromofors absorptionsmaksimum [2], hvilket f.eks. er helt centralt for vores evne til at skelne farver i synsprocessen. Gasfasespektroskopikopi på store og ioniske forbindelser er ikke trivielt, da de jo ikke er flygtige. Løsningen er at bringe ionerne i gasfasen ved brug af elektropray-teknikken.

Hvordan undersøges isolerede chromoforer i vakuum?

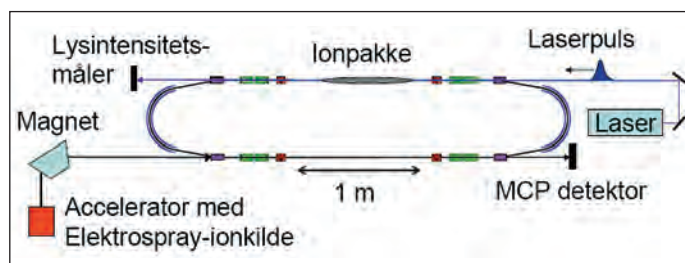
Det er en rutinesag at studere flygtige molekyler i gasfasen, hvis deres koncentration er høj nok til at muliggøre et traditionelt lystransmissionseksperiment. Dvs. man måler lysintensiteten før og efter passage gennem mediet. Kendes gstrykket og lysets vejlængde gennem prøven, giver Lambert-Beers lov ekstinktionskoefficienten. Vi kan nok bringe ioner i gasfasen ved brug af elektropray, men koncentrationen bliver ikke stor nok til, at en ændring i intensiteten af transmitteret lys er målbar. I stedet identificeres lysabsorption ved at ionerne går i stykker i et massespektrometer; denne teknik betegnes rammende "action spectroscopy".

Århus-eksperimentet:

I Århus har vi udviklet "state-of-the-art" udstyr til at måle isolerede ioners absorption [4]: Fra en opløsning bringes ioner på gasform vha. elektropray-ionisering og opsamles i en ionfælde (22-pol-fælde). Ionerne kolliderer med heliumbuffergas i fælden og opnår herved stuetemperatur. Fælden tømmer typisk efter en tiendedel sekund, og ionerne accelereres herefter til 22 keV gange deres ladningstilstand. De ioner, der er af interesse, dvs. med det rette forhold mellem masse og ladning (m/z), udvælges nu med en elektromagnet og injiceres i en lagerring. Her afbøjes ionerne i elektrostatiske felter. I ringen med en omkreds på 8.3 m cirkulerer ionerne, indtil de ændrer deres m/z . Selvom trykket i denne "racerbane" er ekstremt lavt, nogle få gange 10^{-11} mbar, er der stadig en endelig sandsynlighed for, at en ion rammer ind i et restgasatom eller -molekyle. En enkeltladet ion går ved sammenstødet i stykker til en fragment-ion og et neutralt molekyle. Ionernes levetid i ringen er i størrelsesordenen sekunder til minutter bestemt af deres kollisionstværsnit (deres geometriske størrelse). Omløbstiden er 10-100 mikrosekunder. Ionerne tilbagelægger derfor en anelig strækning inden for deres korte liv, i nogle tilfælde en strækning der svarer til en halv gang rundt om jorden.

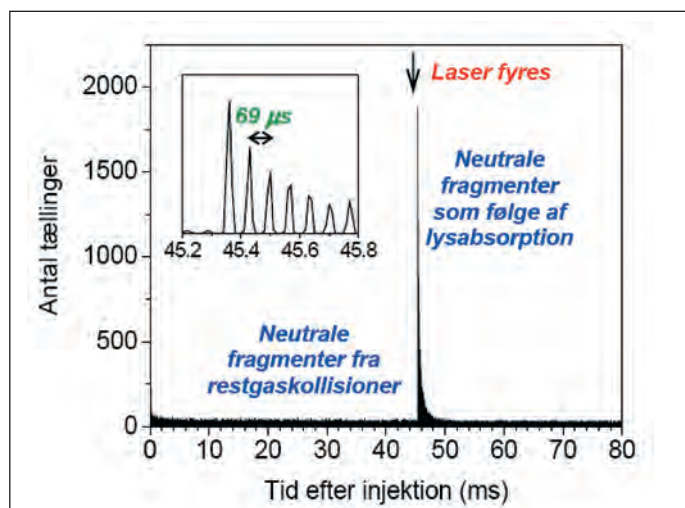
En fragment-ion afbøjes for meget i ringen, rammer ind i væggen og går tabt. Er fragmenteringen sket på samme side som injektionssiden, vil det neutrale fragment blive detekteret. Det vil nemlig fortsætte ligeud og ramme ind i en detektor (microchannel plate MCP) for enden. Det er dette signal, som vi måler.

De neutrale fragmenter dannet ved sammenstød med restgas udgør baggrundssignalet for vores absorptionseksperiment. En nanosekund-laserpuls fyres imod ionerne efter nogle millisekunder. Hvis ionerne absorberer lyset bliver de varme og går i stykker med forøget sandsynlighed. Dette ser vi som



Figur 2. Den eksperimentelle opstilling ved ELISA (ELEctrostatic Ion Storage ring in Aarhus). Elektropray-ionkilden bringer ionerne i gasfasen. Ionpakken afbøjes i en magnet til en lagring, hvori den beskydes med en laserpuls af en bestemt bølgelængde. De neutrale fragmenter, der fås ved fotodissociation, tælles sammen i microchannel plate (MCP)-detektoren. Dette antal er et mål for absorptionstværsnittet ved den pågældende bølgelængde.

et stort tælleantal i detektoren (figur 3). Ionerne undergår efter fotoexcitation henfald med en tidskonstant, der afhænger af, hvor varme de er blevet samt aktiveringsenergien og præfaktoren for reaktionskanalen. Opvarmningen er bestemt af lysets bølgelængde. Ud fra henfaldet kan vi estimere antal fotoanslåede ioner. Et udtryk for absorptionstværsnittet som funktion af bølgelængde fås efter korrektion for variationer i ionstrømmen og laserlysets pulsenergi. Eksperimentet udføres ved en række forskellige bølgelængder, og slutresultatet er et gasfaseabsorptionsspektrum.

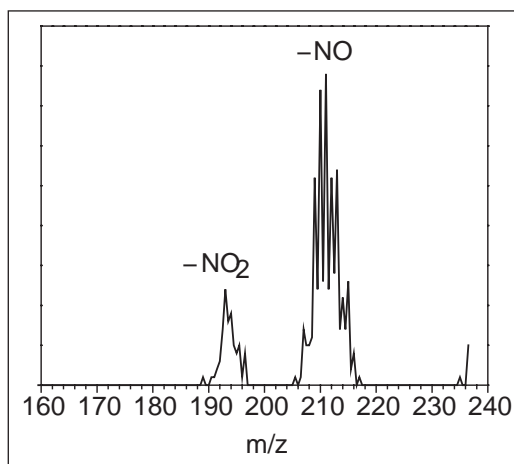


Figur 3. Levetidsspektrum af 4. Ioner henfalder som følge af kollisioner med restgas i ringen. Efter 45,3 ms anslås ionerne elektronisk med 790 nm lys fra en pulseret laser. Det indsatte spektrum viser et zoom omkring det laserinducerede signal. Tiden mellem to toppe er ionernes omløbstid i ringen.

Hvilke neutrale fragmenter er det, vi måler i MCP-detektoren? Dette spørgsmål kan besvares indirekte ved at analysere fragment-ionerne vha. massepektrometri, idet ringens elektrostatiske felter scannes lineært [5]. Ved en excitationbølglængde på 425 nm fås fotodissociations-massespektret af phenolatet **3** vist i figur 4. Der ses to toppe, der svarer til fragment-ioner med masser på hhv. 210 og 194 (begge enkeltladede ioner). De dannes efter tab af hhv. NO- og NO₂-radikaler fra nitrophenolatet. Det er summen af NO og NO₂ opfanget i MCP-detektoren, der giver et mål for nitrophenolatets lysabsorption ved den pågældende bølglængde.

Hvor absorberer de isolerede systemer?

Gasfaseabsorptionsspektrene optaget med ELISA er vist i figur 5 [6]. Det bemærkes, at der sker et rødsift i absorptionsmaximaet fra nitrophenolat **1** til **4**; dvs. absorptionen skifter til længere bølglængde (lavere energi). De fire

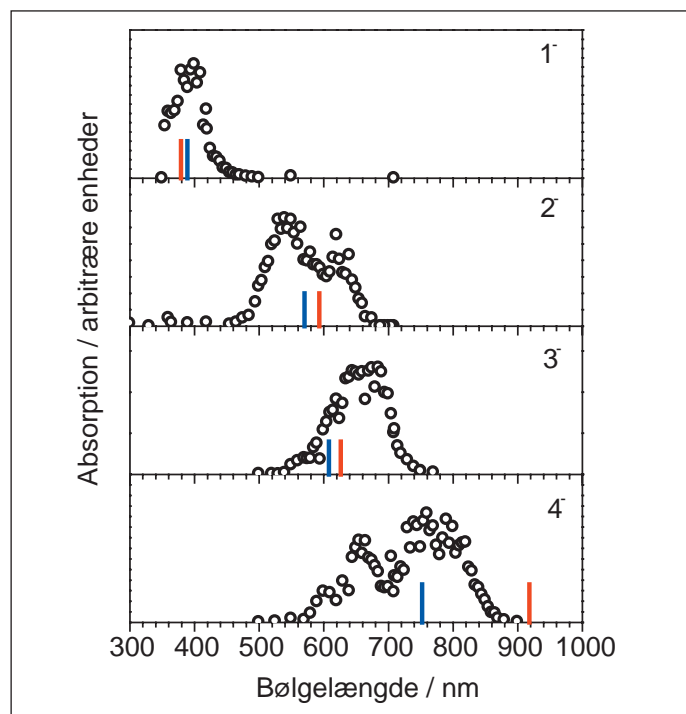


Figur 4. Foto-dissociationsmassespektrum af phenolatet 3 med $m/z = 240$. Excitationsbølglængden er 425 nm. Det ses, at ionen enten taber NO eller NO₂, hvilket resulterer i toppe, der ligger hhv. 30 og 46 masseenheder lavere.

chromoforer dækker et bølglængdeområde, der begynder i det ultraviolette og slutter i det nær-infrarøde. Det markante rødsift fra 1⁻ til 4⁻ kan forklares ved en større delokalisering af både HOMO og LUMO og en samtidigt dårligere elektronisk kobling imellem dem (jf. orbitalbilleder, se næste afsnit). Hverken 2⁻ eller 4⁻ kan være helt plane pga. ufavorable steriske vekselvirkninger imellem hydrogenatomer på tilstødende benzenringe. Den derved mindskede delokalisering af elektronerne synes imidlertid uden betydning for absorptionsrækkefølgen.

Test af kvantekemiske beregninger

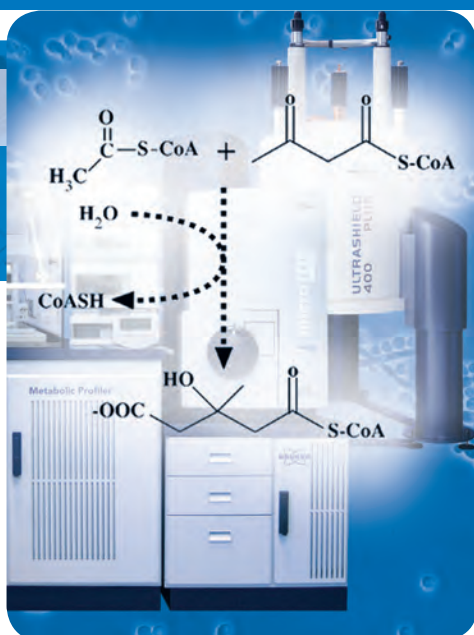
En styrke ved vores eksperimentelt bestemte gasfaseabsorptionsmaxima er, at vi kan teste validiteten af forskellige kvantekemiske beregninger, som netop ofte udføres på isolerede



Figur 5. Gasfaseabsorptionspektre af de fire nitrophenolater. De lodrette streger angiver absorptionsmaxima beregnet med hhv. TD-DFT (rød)- og CC2 (blå)-metoderne.

forbindelser. Vi ligger inde med den eksperimentelle facitliste. Beskrivelsen af anslåede tilstande er ikke trivial og er kostbar i cpu-tid. Det er derfor vigtigt at finde et kompromis imellem nøjagtighed og beregningsomkostninger.

Bruker Corporation



Metabolic Profiling Symposium

- Time: September 16, 2009
- Place: Copenhagen, Denmark
- Registration fee (inc. lunch): 1000 DKK / 1400 SEK
- Registration deadline: August 25, 2009
- E-mail address for registration: metabolic_profiling@bruker.se

Bruker Corporation is pleased to invite you and your colleagues to 'Metabolic Profiling'.

To be held at the Bella Center in Copenhagen, Denmark, the meeting is intended for researchers from both academia and industry interested in fully-integrated solutions for metabolic analysis and fingerprinting based on NMR/LC-MS techniques. This cutting-edge approach can be used in clinical research for early disease detection, in the pharmaceutical industry to study drug efficacy or toxicity, in food screening, and in systems biology.

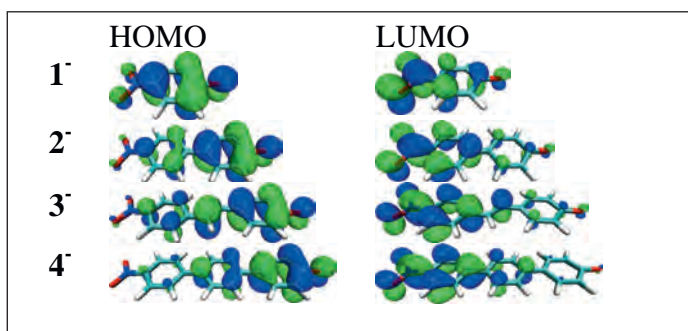
For more information (program coming soon) please visit our web site: www.bruker.com/event

think forward

NMR/LC-MS

Det viser sig, at time-dependent density functional theory (TD-DFT)-beregninger er i fin overensstemmelse med de eksperimentelle data for **1⁻** - **3⁻**, men mindre god for **4⁻**. De beregnede værdier er angivet med røde linjer i figur 5. Derimod giver coupled-cluster (CC2)-beregninger fin overensstemmelse for alle fire chromoforer - angivet med blå linjer i figur 5. Vi kan hermed konkludere, at CC2 er en ret pålidelig metode til at beregne excitationenergier af nitrophenolater, men at den billigere TD-DFT-metode kan bruges med en vis succes.

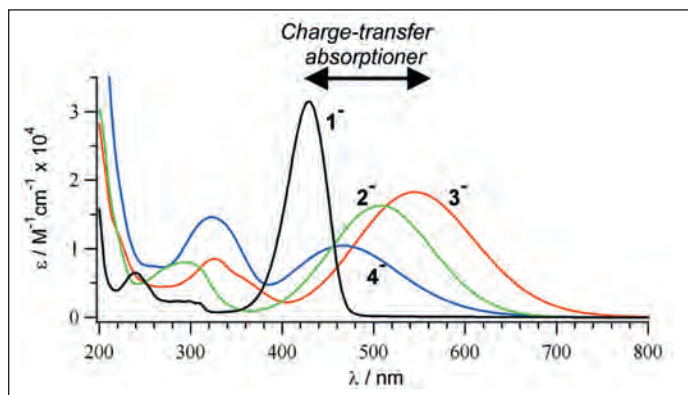
Den højstliggende fyldte molekylorbital (HOMO) og den lavestliggende ikke-fyldte molekylorbital (LUMO) for hver af de fire nitrophenolater er afbildede på figur 6. Det er evident, at når den fotoaktive elektron hopper fra HOMO til LUMO, hopper den fra phenolat-enden til nitro-enden. For **4⁻** giver denne flytning anledning til en ændring af molekylets dipolmoment med hele 27 Debye.



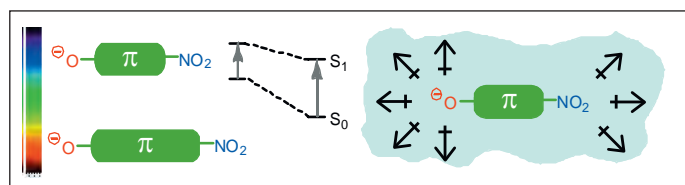
Figur 6. Beregnede orbitaler af de fire nitrophenolater. HOMO'en er i hver forbindelse forskudt imod donor-enden (O⁻) og LUMO'en imod acceptor-enden (NO₂).

Hvad er betydningen af det omgivende miljø?

I figur 7 ses absorptionsspektre optaget af de fire phenolaters natriumsalte i acetonitrilopløsning. Bortset fra **1⁻** er absorptionsbåndene blåskiftede ift. gasfaseværdierne. Det betyder, at opløsningsmidlet stabiliserer grundtilstanden mere end den exciterede tilstand for phenolaterne **2⁻**, **3⁻** og **4⁻** (figur 8). Endvidere er absorptionen af forbindelsen **4⁻** faktisk blåskiftet ift. **2⁻** og **3⁻**, mens den lå rødskiftet i gasfasen. Dette betyder, at opløsningsmidlets stabilisering af den negative ladning på phenolatoxygen-atomet er vigtigere end den øgede π -elektron-delokalisering i **4⁻**. Acetonitril er et meget polært opløsningsmiddel, og de enkelte acetonitrilmolekyler vil orientere sig med deres dipolmoment rettet mod anionens negative ende (figur 8). Efter fotoexcitation flyttes ladningen til den anden ende af molekylet, til nitrogruppen (jf. figur 6). Herved reduceres den favorable vekselvirkning mellem ladningen og opløsningsdipolerne. Bemærk at det tager adskillige picosekunder for acetoni-



Figur 7. Absorptionsspektre af phenolaternes natriumsalte i acetonitrilopløsning.



Figur 8. Når opløsningsmidlet stabiliserer grundtilstanden (S_0) mere end den anslåede tilstand (S_1) fås et blåskift i absorptionen (større fotonenergi) – det er situationen for tre af nitrophenolaterne. Pilene på figuren til højre angiver dipolerne, med pilespiden som den negative ende og kryds-enden som den positive. Fotonenergien er lig hc/λ , hvor h er Plancks konstant, c lysets hastighed og λ bølgelængden.

trilmolekylerne at omorganisere sig for bedre at stabilisere den anslåede tilstand, en tid der er størrelsesordenen længere end tiden for lysets vekselvirkning med ionen.

Endelig er det værd at bemærke, at de fire chromoforers charge-transfer-absorptioner i opløsning samlet dækker over et meget mindre bølgelængdeområde end i gasfasen. Med andre ord udjævner opløsningsmidlet til en vis grad forskelle i chromoforernes optiske egenskaber.

Afsluttende bemærkninger

Nitrophenolater har i mange år været lærebogseksempler på donor-acceptor-chromoforer i organisk kemi med anvendelsesmuligheder inden for ikke-lineær optik. Det er imidlertid først ved de nylige gasfaseeksperimenter, at deres enkeltmolekyle-egenskaber reelt er blevet belyst og deraf betydningen af et omgivende miljø. Viden om enkeltmolekyle-egenskaber er vigtig i adskillige sammenhænge. I molekylær elektronik spændes enkelte molekyler netop imellem elektroder. π -Konjugerede molekyler er særligt attraktive inden for dette felt, idet de har flytbare elektroner. Med donor-acceptor-substitution kan man få molekyllære ensrettere.

Tak til

Lundbeckfonden og Forskningsrådet for Natur og Univers for økonomisk støtte til projektet. Angel Rubio og hans gruppe i San Sebastian i Spanien takkes for de teoretiske beregninger.

E-mail-adresser

Mogens Brøndsted Nielsen: mbn@kiku.dk

Steen Brøndsted Nielsen: sbn@phys.au.dk

Referencer

1. M. Brøndsted Nielsen, F. Diederich, "Functional Conjugated Materials for Optonics and Electronics by Tetraethynylethene Molecular Scaffolding," i Modern Arene Chemistry (Red. D. Astruc), VCH-Wiley, Weinheim, 2002, p. 196-216.
2. S. Brøndsted Nielsen, A. Lapierre, J. U. Andersen, U. V. Pedersen, S. Tomita, L. H. Andersen, Phys. Rev. Lett. 2001, 87, 228102; S. Brøndsted Nielsen and L. H. Andersen, Biophys. Chem. 2006, 124, 229; M. Å. Petersen, I. B. Nielsen, M. B. Kristensen, A. Kadziola, L. Lammich, L. H. Andersen, M. Brøndsted Nielsen, Org. Biomol. Chem. 2006, 4, 1546; M. K. Lykkegaard, A. Ehlerding, P. Hvelplund, U. Kadhane, M.-B. S. Kirketerp, S. Brøndsted Nielsen, S. Panja, J. A. Wyer, H. Zettergren, J. Am. Chem. Soc. 2008, 130, 11856; M. Brøndsted Nielsen, Chem. Soc. Rev. 2009, 38, 913.
3. U. V. Mentzel, D. Tanner, J. E. Tønder, Dansk Kemi 2006, 9, 38; U. V. Mentzel, D. Tanner, J. E. Tønder, Dansk Kemi 2006, 10, 29; U. W. Mentzel, D. Tanner, J. E. Tønder, Dansk Kemi 2006, 12, 29.
4. S. P. Møller, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A 1997, 394, 281; J. U. Andersen, P. Hvelplund, S. Brøndsted Nielsen, S. Tomita, H. Wahlgreen, S. P. Møller, U. V. Pedersen, J. S. Forster, T. J. D. Jørgensen, Rev. Sci. Instrum. 2002, 73, 1284; S. Brøndsted Nielsen, J. U. Andersen, P. Hvelplund, B. Liu, S. Tomita, J. Phys. B.: At. Mol. Opt. Phys. 2004, 37, R25; L. H. Andersen, O. Heber, D. Zajfman, J. Phys. B.: At. Mol. Opt. Phys. 2004, 37, R57.
5. K. Støchkel, U. Kadhane, J. U. Andersen, A. I. S. Holm, P. Hvelplund, M.-B. S. Kirketerp, M. K. Larsen, M. K. Lykkegaard, S. Brøndsted Nielsen, S. Panja, H. Zettergren, Rev. Sci. Instrum. 2008, 79, 023107.
6. M.-B. Suhr Kirketerp, M. Åxman Petersen, M. Wanko, L. A. E. Leal, H. Zettergren, F. M. Raymo, A. Rubio, M. Brøndsted Nielsen, S. Brøndsted Nielsen, ChemPhysChem 2009, 10, 1207.