

University of Groningen

Excited state charge separation in symmetrical alkenes

Zijlstra, Robert Wiebo Johan

IMPORTANT NOTE: You are advised to consult the publisher's version (publisher's PDF) if you wish to cite from it. Please check the document version below.

Document Version

Publisher's PDF, also known as Version of record

Publication date:
2001

[Link to publication in University of Groningen/UMCG research database](#)

Citation for published version (APA):

Zijlstra, R. W. J. (2001). *Excited state charge separation in symmetrical alkenes*. s.n.

Copyright

Other than for strictly personal use, it is not permitted to download or to forward/distribute the text or part of it without the consent of the author(s) and/or copyright holder(s), unless the work is under an open content license (like Creative Commons).

The publication may also be distributed here under the terms of Article 25fa of the Dutch Copyright Act, indicated by the "Taverne" license. More information can be found on the University of Groningen website: <https://www.rug.nl/library/open-access/self-archiving-pure/taverne-amendment>.

Take-down policy

If you believe that this document breaches copyright please contact us providing details, and we will remove access to the work immediately and investigate your claim.

Downloaded from the University of Groningen/UMCG research database (Pure): <http://www.rug.nl/research/portal>. For technical reasons the number of authors shown on this cover page is limited to 10 maximum.

Samenvatting

Alkenen zijn koolwaterstoffen welke een koolstof-koolstof (C-C) dubbele binding bevatten. De aanwezigheid van deze dubbele binding zorgt ervoor dat alkenen een beperkte intramoleculaire beweeglijkheid hebben. De rotatie rond de dubbele binding kost namelijk zoveel energie dat de ruimtelijke structuur van alkenen bij kamertemperatuur grotendeels bevroren is in een vlakke vorm.

Dit beeld verandert echter als de dubbele binding onder invloed van licht met een geschikte golflengte tijdelijk wordt gereduceerd tot een enkele binding (foto-excitatie). Hierbij is het molecuul vanuit zijn grondtoestand naar een zogenaamde elektronisch aangeslagen toestand gebracht, waarbij een electron uit de dubbele binding zich in een hogere elektronische baan bevindt. In deze aangeslagen toestand is de energiebarrière voor de rotatie rond de koolstof-koolstof binding veel lager, en de vlakke vorm van het alkeen verandert razendsnel in een vorm waarbij de fragmenten van het alkeen die aan weerszijden van de C-C binding zitten onder een hoek van ongeveer 90° komen te staan, in plaats van de hoek van 0° in de oorspronkelijke vlakke geometrie.

Een eigenaardig fenomeen dat optreedt tijdens deze rotatie van 0° naar 90° is dat vlakbij het 90° punt twee elektronisch aangeslagen toestanden elkaar 'tegenkomen'. Hierbij kunnen de twee electronen die eerder de dubbele binding vormden in principe 'kiezen' in welke van deze twee toestanden ze willen zitten. Deze keuze is echter niet willekeurig; in een symmetrisch molecuul zullen ze gelijkmatig over beide toestanden verdeeld worden, waarbij de totale ladingsverdeling van het molecuul dientengevolge ook symmetrisch blijft. Als de symmetrie van het molecuul echter op een of andere wijze verstoord wordt, verhuizen beide electronen broederlijk naar één zijde van het molecuul. Dit heeft als gevolg dat er zich aan één kant van het molecuul ineens veel meer electronen bevinden; de ladingsverdeling is 'plotseling gepolariseerd'. Dit fenomeen wordt ook wel ladingsscheiding genoemd, omdat de ene helft van het molecuul positief geladen is geraakt, terwijl de andere helft negatief geladen is.

Het onderzoek dat beschreven staat in dit proefschrift heeft zich bezig gehouden met dit soort ladingsscheiding in symmetrische alkenen, waarbij het zich heeft toegespitst op de vraag welke symmetrieverstoring verantwoordelijk gehouden moet worden voor het optreden van de ladingsscheiding. De motivatie voor dit onderzoek is tweeledig.

Ten eerste bestaat de mogelijkheid dat de ladingsscheiding een belangrijke rol speelt in vele foto-excitatie processen waarbij alkenen betrokken zijn, zoals het proces van het zien door mensen en andere zoogdieren. Dit proces begint doordat een foton in het oog wordt geabsorbeerd door het alkeen retinal dat een onderdeel van het oog-eiwit rhodopsine is. De eventuele ladingsscheiding in retinal kan een belangrijke rol spelen bij het doorgeven van het signaal aan de hersenen hetgeen uiteindelijk leidt tot het waarnemen van beelden.

Ten tweede bestaat er een zekere mate van controverse over de oorzaak van het optreden van ladingsscheiding in met name symmetrische alkenen. Eind jaren zeventig zijn er een aantal quantumchemische berekeningen verricht aan het kleinste basisalkeen etheen (C_2H_4). Deze berekeningen lieten zien dat een selectieve vervorming van één helft van het molecuul in de buurt van het 90° punt leidt tot een sterke ladingsscheiding in de aangeslagen toestand van etheen, waarbij deze vervormde toestand zelfs stabiel bleek te

zijn dan de onvervormde geometrie. Deze resultaten hebben ertoe geleid dat dergelijke intramoleculaire symmetrieverstoringen als de algemene drijvende kracht achter de ladingsscheiding worden beschouwd. Het is belangrijk om op te merken dat, indien dit inderdaad zo is, alkenen in hun aangeslagen toestand in de buurt van de 90° altijd een dergelijke ladingsscheiding moeten laten zien.

Experimenten waarbij de gedragingen van deze aangeslagen toestand van aanmerkelijk grotere alkenen, zoals tetraphenyletheen (TPE), in oplossing zijn geregistreerd, laten echter een ander beeld zien. Deze experimenten tonen aan dat de ladingsscheiding zeer sterk optreedt in polaire oplosmiddelen; dit zijn oplosmiddelen waarvan de moleculen zelf ook een enigszins gepolariseerde elektronenverdeling hebben. In apolaire, zeg maar ladingssymmetrische oplosmiddelen, lijkt het effect van de ladingsscheiding in de symmetrische alkenen veel minder sterk op te treden. Deze metingen suggereren dus dat het oplosmiddel een rol speelt in het induceren van ladingsscheiding in dit soort alkenen. Dit is in tegenspraak met de conclusie van de eerdergenoemde quantummechanische berekeningen aan etheen, waarbij voorspeld werd dat de ladingsscheiding altijd zal optreden omdat het een intramoleculair proces is waar het oplosmiddel in principe geen rol speelt.

Het doel van het in dit proefschrift beschreven onderzoek is geweest te ontdekken wat nu de werkelijke algemene drijvende kracht achter de ladingsscheiding in symmetrische alkenen is. Hierbij zijn verschillende quantumchemische rekenmethoden gebruikt, welke beschreven zijn in de hoofdstukken 2-4, en is er gebruik gemaakt van een ultrasnelle spectroscopische techniek (time resolved femtosecond pump-probe spectroscopy) om de gedragingen van een aantal symmetrische alkenen in verschillende oplosmiddelen te bestuderen. De resultaten hiervan staan beschreven in de hoofdstukken 5 en 6.

In hoofdstuk 2 is middels CASPT2 berekeningen (een bepaalde quantummechanische rekenmethode) een vergelijk gemaakt tussen de selectieve vervorming van etheen en het wat grotere tetramethyletheen (TME). Alhoewel de CASPT2 methode niet bij uitstek geschikt is voor het bestuderen van dergelijke ladingsscheidingsprocessen, werd bij gebrek aan alternatieven toch voor deze methode gekozen. Het bleek dat de resultaten van de eerdergenoemde quantummechanische studies aan etheen goed gereproduceerd konden worden; inderdaad leverde een selectieve vervorming in het geval van etheen een stabielere, ladingsgescheiden aangeslagen toestand in de buurt van de 90° op. Dit bleek echter niet het geval voor TME; de grotere methylgroepen bleken door de selectieve vervorming van TME zoveel hinder van elkaar te ondervinden dat de ladingsgescheiden toestand juist gedestabiliseerd werd. Deze resultaten suggereren dus dat voor grotere alkenen de symmetriebreking door intramoleculaire vervorming energetisch juist ongunstig is, waardoor dat proces zeker niet algemeen verantwoordelijk kan zijn voor het optreden van ladingsscheiding in symmetrische alkenen.

Met deze wetenschap is gepoogd middels quantumchemische berekeningen vast te stellen of oplosmiddelen in staat zijn om de symmetrie van de alkenen dusdanig te verstoren dat ladingsscheiding kan optreden. Hierbij is gebruik gemaakt van het Direct Reaction Field (DRF) model dat in Groningen is ontwikkeld in de groep van Van Duijnen.

In hoofdstuk 3 staat een exploratieve studie met dit model beschreven, waarbij de C-C binding van onvervormd etheen over een traject van 70-90° is gedraaid in een niet-symmetrische omgeving van puntladingen. Deze berekeningen laten zien dat een grote mate van ladingsscheiding optreedt in de buurt van de 90° (bij circa 81° is deze maximaal), maar dat in het geval van kleine puntladingen deze ladingsscheiding voorbij dit punt weer snel verdwijnt.

In hoofdstuk 4 is vervolgens een uitgebreidere DRF studie gedaan waarbij het onvervormde (symmetrische) etheen op de rotatiehoek van 81° is vastgezet en omringd is door een oplosmiddel bestaand uit 50 moleculen, waarbij ervoor gezorgd is dat het oplosmiddel in evenwicht is met een symmetrische ladingsverdeling op het etheen. Op deze wijze zijn 20 oplosmiddelconfiguraties gegenereerd, waarbij voor elke configuratie berekend is wat de door het oplosmiddel geïnduceerde ladingsscheiding in het etheen is. Deze procedure is herhaald voor een vijftal verschillende oplosmiddelen met uiteenlopende polariteit. De uitkomsten van deze studie bleken bijzonder interessant. Beide apolaire oplosmiddelen ethaan en tetrachloromethaan waren niet in staat tot het induceren van significante ladingsscheiding in het symmetrische etheen. Dit in tegenstelling tot het zwak polaire chloroform en het sterk polaire koolstofdioxide en aceton, welke alle drie een grote ladingsscheiding in de aangeslagen toestand van etheen teweeg brachten. Hierbij dient wel opgemerkt te worden dat de door chloroform geïnduceerde ladingsscheiding kleiner was dan die geïnduceerd door koolstofdioxide en aceton. Tevens wisten de polaire oplosmiddelen de ladingsgescheiden toestand significant te stabiliseren.

De in dit proefschrift gepresenteerde theoretische studies suggereren dus dat het waarschijnlijker is dat de symmetriebreking, die noodzakelijk is voor het ontstaan van de plotselinge polarisatie in de aangeslagen toestanden van symmetrische alkenen, wordt veroorzaakt door een (polair) oplosmiddel in plaats van door een intramoleculaire vervorming, hetgeen in tegenspraak is met eerdergenoemde theoretische bevindingen.

Om deze nieuwe inzichten te toetsen is een spectroscopisch experiment op femtoseconde (10^{-15} s) tijdschaal gedaan, waarbij het aangeslagen toestandsgedrag van TPE in een viertal oplosmiddelen is onderzocht. De bevindingen van deze studie staan beschreven in hoofdstuk 5. Deze studies laten zien dat in de eerste picoseconde de C-C binding aanmerkelijk langer wordt, zonder dat het oplosmiddel hier een dramatische invloed op heeft. Op langere tijdschalen blijkt er echter wel degelijk een invloed van het oplosmiddel te zijn; de aangeslagen toestand van TPE blijkt bij 500 nm een sterke absorptie in polaire alcoholen te hebben. In het apolaire cyclohexaan bleek deze absorptie echter veel zwakker. Deze absorptie is toegeschreven aan de ladingsgescheiden aangeslagen toestand van TPE. Tevens bleek, door de experimentele data aan een kinetisch model te 'fitten', dat er in het geval van cyclohexaan een evenwicht bestaat tussen twee toestanden in de buurt van het 90° punt van TPE, hetgeen lijkt te duiden op de aanwezigheid van beide elektronische toestanden. Deze experimentele resultaten geven dientengevolge een bevestiging van de resultaten beschreven in hoofdstuk 2-4, waarbij een polair oplosmiddel als drijvende kracht achter de ladingsscheiding in symmetrische alkenen werd gesuggereerd.

Tot slot zijn met dezelfde experimentele techniek een aantal *para*-gefunctionaliseerde TPEs onderzocht. De resultaten van dit werk staan beschreven in hoofdstuk 6. Hierbij is gekeken of kleine functionele groepen, bevestigd aan het molecuul, de ladingscheiding zouden kunnen beïnvloeden, zonder dat deze groepen overigens de

symmetrie van het molecuul mogen verbreken. Het gedrag van een viertal verschillende alkenen is onderzocht in cyclohexaan en ethanol. Net als in het geval van ongefunctionaliseerd TPE bleek er in de eerste picoseconde vrijwel geen invloed van het oplosmiddel te zijn. Op langere tijdschalen gedroegen de vier alkenen zich in cyclohexaan hetzelfde als TPE, maar in ethanol, waarbij het oplosmiddel de ladingsgescheiden toestand goed kan vormen, ontstonden er grote verschillen. Niet alleen was de moleculaire mobiliteit sterk verschillend, maar ook de mate van ladingsscheiding vertoonde grote variatie tussen de onderzochte alkenen. Hiermee is aangetoond dat moleculaire modificaties inderdaad een dramatisch effect op het dynamisch gedrag en de mate van ladingsscheiding van dit soort alkenen kunnen hebben, alhoewel een duidelijk verband tussen de electronische aard van de aangebrachte functionele groepen en de mate van ladingsscheiding niet kon worden vastgesteld.