



Bringing to Light Transient Molecular Structure and Function Using Advanced Vibrational Spectroscopy

B.H. Strudwick

Samenvatting

Het aan het licht brengen van moleculaire overgangsstructuur en functie met behulp van geavanceerde vibrationele spectroscopie

Dit proefschrift richt zich op de toepassing van geavanceerde vibrationele spectroscopische technieken om het dynamische en functionele gedrag van nieuwe verbindingen met doelgerichte eigenschappen te begrijpen. Om dat te bereiken worden geavanceerde technieken gebruikt die berusten op de interactie van circulair gepolariseerd licht met chirale moleculen (Vibrationeel Circulair dichroïsme (VCD)) en met technieken die in *real time* de ruimtelijke structuur volgen van moleculen die door absorptie van licht geactiveerd zijn (*Time-Resolved Vibrational Spectroscopy* (TRVS)). Deze twee technieken lijken in eerste instantie enorm van elkaar te verschillen, maar hebben als gemeenschappelijke deler dat ze moleculaire vibrationele overgangen als vingerafdrukken gebruiken om moleculen te karakteriseren. Zoals in dit proefschrift keer op keer wordt aangetoond hebben dergelijke overgangen het grote voordeel dat ze een aanzienlijke verbetering van het oplossend vermogen kunnen geven omdat veel meer overgangen gebruikt kunnen worden dan bij bijvoorbeeld elektronische overgangen. Daarnaast kunnen vibraties gelokaliseerd op functionele groepen lokaal informatie verschaffen over de ruimtelijke structuur maar ook over de omgeving van die functionele groep.

VCD onderzoekt chirale moleculen en gebruikt vibratieovergangen om de absolute configuratie en de conformationele heterogeniteit van chirale verbindingen te bepalen. In dit proefschrift is VCD toegepast om inzicht te krijgen in de structuur en het werkingsmechanisme van een enantioselectieve katalysator, maar ook om nieuwe verbindingen te ontwerpen die kunnen dienen als verstembare versterkers van Vibrationeel Circulair dichroïsme. TRVS is daarentegen gebruikt om inzicht te krijgen in de eigenschappen van de elektronisch aangeslagen toestanden van fotochrome verbindingen, van moleculen die binnen de moleculaire elektronica worden gebruikt, en van fluorescente moleculaire motoren, en om te begrijpen hoe die eigenschappen aangestuurd kunnen worden. De absorptiebanden geassocieerd met vibrationele overgangen in het zogenaamde mid-infrarode (mid-IR) gedeelte van het elektromagnetische spectrum hangen sterk af van de elektronische structuur van het molecuul, en kunnen daarom uitstekend gebruikt worden om veranderingen

gen in deze elektronische structuur te volgen, maar ook om de ontwikkeling van de ruimtelijke structuur in kaart te brengen. Bij de interpretatie van de experimenten is uitgebreid gebruik gemaakt van (Time Dependent) Density Functional Theory ((TD-)DFT). Het is deze combinatie van experiment en theorie die ons in staat heeft gesteld om gedetailleerd inzicht te krijgen in de eigenschappen van de onderzochte moleculen.

Hoofdstuk 1 geeft een korte inleiding tot enkele van de uitdagingen waarmee onderzoekers worden geconfronteerd, met name in de context van het karakteriseren van hoog-functionele en complexe moleculen die tegenwoordig gesynthetiseerd kunnen worden. Dit soort moleculen vereisen geavanceerde technieken om hun structuur, absolute configuratie en dynamica te achterhalen. In dit hoofdstuk wordt een kwantummechanische beschrijving gegeven van de interactie tussen moleculen en elektromagnetische straling, en van de theorie die nodig is om vibrationele overgangen te beschrijven. Deze informatie dient als achtergrond voor het theoretische raamwerk van VCD dat besproken wordt na een korte beschouwing van de geschiedenis van circulair dichroïsme. Vervolgens wordt TRVS geïntroduceerd, een vorm van pump-probe spectroscopie, en worden de basisaspecten van deze techniek besproken. TRVS gebruikt lichtflitsen om een moleculair systeem waarin men geïnteresseerd is te verstoren, en vervolgens te bepalen hoe het systeem zich na deze verstoring in de tijd verder ontwikkelt.

Hoofdstuk 2 beschrijft de experimentele technieken die in dit proefschrift worden gebruikt. Na een overzicht van Fourier Transform InfraRood (FTIR) en VCD spectroscopie wordt de experimentele opstelling beschreven en de theoretische methodes die gebruikt worden om IR- en VCD-spectra te berekenen. We laten ook zien hoe cyclische voltammetrie (CV) gecombineerd kan worden met VCD spectroscopie met behulp van een speciaal ontworpen optisch transparante dunne laag elektrochemische (OTTLE) cel. Tevens worden in dit hoofdstuk de gebruikte tijds-opgeloste absorptie en TRVS opstellingen in detail beschreven. Tenslotte wordt besproken hoe de data verkregen uit de tijdsopgeloste metingen in de verschillende daarop volgende hoofdstukken zijn geanalyseerd, en op welke manier deze data gemodelleerd zijn.

In Hoofdstuk 3 richten we ons op een mechanistische studie van een niet- C_3 -symmetrisch triethynylterthiophene systeem dat symmetrisch gesubstitueerd is met $RuCp^*$ (dppe) of trimethylsilyl uiteinden. De fotochrome eigenschappen van de diaryletheen eenheid (de sub-eenheid van het terthiophene systeem) hebben ervoor gezorgd dat het één van de meest gebruikte schakelaars is binnen de moleculaire elektronica. Aanvankelijk zijn deze verbindingen onderzocht met behulp van spectro-elektrochemie. Terthiophene is een bekend fotochromo molecuul dat door licht absorptie makkelijk ringsluiting kan ondergaan. Men zou dus verwachten dat het systeem dat in Hoofdstuk 3 wordt onderzocht ook een dergelijk ringsluitings gedrag zou vertonen, maar in praktijk blijkt dat niet het geval te zijn. Voor verdere ontwikkelingen en toepassingen van dit systeem is het daarom van fundamenteel belang om te begrijpen waarom en op welke manier de ethynyl verbinding zo'n dramatische invloed heeft op het ringsluitings gedrag van de verbinding. Ethynyl is sterk IR-actief en deze eigenschap hebben we in Hoofdstuk 3

gebruikt om met behulp van TRVS experimenten op picoseconden (ps) tijdschaal inzicht te krijgen in het karakter en in de tijdsafhankelijke eigenschappen van de elektronisch geëxciteerde toestanden van deze verbindingen. Naast TRVS is tijdsopgeloste UV/vis spectroscopie gebruikt om de vervalroutes van beide verbindingen te achterhalen. We laten zien dat de foto-geëxciteerde verbindingen door *intersystem crossing* overgangen ondergaan naar een langlevende triplet toestand van waaruit ze zonder ringsluiting terugkeren naar de elektronische grondtoestand. Uit de TRVS metingen wordt ook duidelijk dat elektronische excitatie een elektronische asymmetrie in het terthiophene-gedeelte veroorzaakt dat leidt tot een vermindering van de elektronische delocalisatie. Dit wordt bevestigd door TD-DFT berekeningen waaruit blijkt dat in de elektronisch aangeslagen toestand de conjugatie van het triethynyltertiophene systeem sterk wordt beïnvloed, en met name die van één van de thiofeenringen die betrokken is bij de ringsluiting. Als gevolg daarvan krijgt bij excitatie één van de mesomere structuren die erg ongunstig is voor ringsluiting een belangrijke rol, en vindt geen ringsluiting plaats. Onze studies verklaren dus waarom deze verbindingen zo fotostabiel zijn, maar laten ook zien langs welke weg nieuwe en verbeterde versies van deze moleculaire systemen ontworpen zouden kunnen worden.

In Hoofdstuk 4 bestuderen we de licht-geïnduceerde structurele dynamica van 2,2-difenyl-2H-chromeen, een prototypische fotochrome verbinding die ringopening ondergaat onder invloed van UV licht. Dit soort verbindingen zijn uitgebreid bestudeerd met behulp van heel veel verschillende technieken. Echter, tot nu toe is er slechts een heel kwalitatief beeld van de veranderingen die optreden in de elektronische en ruimtelijke structuur na absorptie van licht, en zelfs dit heel kwalitatieve beeld is nog steeds onderwerp van discussie. De elektronische en conformationele resolutie die met TRVS mogelijk is, is in dat opzicht een uniek middel gebleken om duidelijkheid te verschaffen en in detail te laten zien wat er precies gebeurt. Onze metingen laten zien dat na licht absorptie er drie zogenaamde *species* kunnen worden geïdentificeerd. Deze *species* kunnen met behulp van (TD-)DFT berekeningen aan specifieke moleculaire structuren worden toegekend. De combinatie van experiment en theorie leidt tot de conclusie dat het molecuul in de elektronisch aangeslagen toestand zo kort leeft dat het met de tijdsresolutie van de gebruikte opstellingen niet waargenomen kan worden. Belangrijker is echter dat we ondubbelzinnig de volgorde en structuren van de relevante foto-isomeren betrokken bij de ringopening kunnen vaststellen. Het model dat uit deze analyse naar voren komt blijkt op belangrijke punten aanzienlijk te verschillen van eerdere modellen.

In Hoofdstuk 5 bestuderen we hoe de dynamica van de elektronisch aangeslagen toestanden van meso-gesubstitueerde boor-dipyromethaan (BODIPY) fluorescente moleculaire rotors wordt beïnvloed door het oplosmiddel waarin het zich bevindt. We zijn daarbij met name geïnteresseerd in het effect dat de omgeving heeft op de fluorescentie van deze verbindingen, en willen het mechanisme begrijpen dat de fluorescentie van de verbinding deactiveert. We zijn daarom begonnen met het meten van de fluorescentie-kwantumopbrengst van de verbinding in verschillende oplosmiddelen. De stralende eigenschappen van het systeem wor-

den bepaald door veranderingen in de moleculaire structuur bij excitatie en de dynamica van de elektronisch aangeslagen toestanden. TRVS studies laten twee *species* zien waarvan de dynamica bepaald is door de vervalkanalen te modelleren. Om te bepalen of de eerste *species* toe te schrijven is aan een vibrationeel hete toestand en niet aan fluorescerende moleculen, zijn levensduren gemeten bij verschillende excitatiegolflengten, maar de resultaten van deze metingen gaven geen overtuigend beeld. Er zijn daarom TRVS metingen gedaan waarbij de moleculaire rotor in verschillende oplosmiddelen werd opgelost en gekeken werd in hoeverre de levensduren van de tijdsafhankelijke *species* correleerden met de viscositeit en de thermische diffusiecoëfficiënt van het oplosmiddel. Deze metingen laten zien dat de levensduur van de eerste *species* inderdaad een goede correlatie vertoont met de thermische diffusiecoëfficiënt van het oplosmiddel in tegenstelling tot de levensduur van de tweede *species*. De correlatie tussen de levensduur van beide *species* met de viscositeit van de oplosmiddelen is echter groter dan die met de thermische diffusiecoëfficiënt van de oplosmiddelen. De structuur van de verbinding in de elektronische grond en aangeslagen toestanden is onderzocht met behulp van (TD-)DFT berekeningen waarmee vervolgens voorspelde vibratiespectra zijn vergeleken met de experimentele TRVS-metingen. Hoewel de theoretische berekeningen niet in staat zijn om de spectra van de tweede *species* naar tevredenheid te reproduceren, is het belangrijk om vast te stellen dat de levensduur van de tweede *species* goed correleert met de fluorescentie kwantumopbrengsten. Op basis van de metingen en berekeningen wordt een nieuw model voorgesteld voor de relaxatie van de verbinding waarbij een evenwicht wordt bereikt tussen twee structuren in de elektronisch aangeslagen toestand.

In de laatste twee hoofdstukken concentreren we ons op studies die gedaan zijn met behulp van VCD. In Hoofdstuk 6 gebruiken we VCD om een achirale rhodium-gebaseerde hydrogenerings katalysator te onderzoeken die enantioselectief wordt wanneer een chirale cofactor bindt aan het bisfosfineligand. Tot nu toe werd het optimaliseren van de enantioselectieve eigenschappen van de katalysator uitgevoerd met *trial-and-error*, wat duidelijk nogal tijdrovend is. Vanwege de conformationele gevoeligheid van VCD is de techniek een uitstekend hulpmiddel om gericht te onderzoeken en te begrijpen waar de enantioselectiviteit van deze chirale supramoleculaire katalysator door wordt bepaald. We laten zien dat we in staat zijn om direct waar te nemen hoe een chirale cofactor chiraliteit in een intrinsiek achirale katalysator induceert door niet-covalent aan deze katalysator te binden. De best functionerende cofactor bleek goed-gedefinieerde VCD-signalen te laten zien met veel scherpere structurele kenmerken dan cofactoren met een lagere enantioselectiviteit. Opmerkelijk is dat DFT-berekeningen aan de structuur van het complex met de beste cofactor en de vergelijking tussen theoretisch berekend en experimenteel waargenomen VCD spectra laten zien dat in dit geval de cofactor-katalysator een unieke structuur heeft waarin -in tegenstelling tot de situatie bij de andere cofactoren- het substraat coördineert met zowel de katalysator als de cofactor.

Hoofdstuk 7 beschrijft een studie waarin C_{60} wordt gebruikt als lokale, afstembare en schakelbare versterker voor VCD signalen afkomstig van chirale moleculaire

systemen waaraan het wordt vastgekoppeld. Daartoe zijn spectro-elektrochemische UV-vis-, IR-absorptie- en VCD-spectra opgenomen. De UV-vis-spectra laten zien dat oxidatie van C_{60} leiden tot laaggelegen elektronisch aangeslagen toestanden die zorgen voor een versterking van het VCD-signaal via vibronische koppeling. De FTIR-spectra tonen aan dat de frequentie van de IR-banden afhankelijk is van de specifieke oxidatietoestand van C_{60} , maar veel belangrijker is dat iedere oxidatietoestand aanleiding geeft tot een verschillende versterkingsfactor waardoor het mogelijk wordt de versterking te tunen. De lengte van de op alanine gebaseerde peptideketen bevestigt de afstandsafhankelijkheid van de versterking tussen de oscillator en de versterker zoals die in eerdere studies was bepaald. Hoewel de afstembaarheid van de C_{60} -versterker mooi aansluit op verwachtingen die gebaseerd zijn op hoe de laaggelegen elektronische toestanden worden beïnvloed door een toenemende reductie van C_{60} , was de grootte van de versterking kleiner dan waar oorspronkelijk op werd gehoopt. DFT berekeningen waarin gekeken is hoe de elektrondistributie wordt veranderd door vibraties geven hier uitsluitsel over. Het blijkt namelijk dat slechts een beperkt deel van de elektrondistributie op C_{60} wordt beïnvloed door de trillingsbeweging, en dat de versterker dus niet ten volle wordt gebruikt.