



Photosäuren Hot Paper



Änderungen der elektronischen Struktur einer Amino-Photosäure entlang des Förster Zyklus

Sebastian Eckert,* Marc-Oliver Winghart, Carlo Kleine, Ambar Banerjee, Maria Ekimova, Jan Ludwig, Jessica Harich, Mattis Fondell, Rolf Mitzner, Ehud Pines,* Nils Huse, Philippe Wernet,* Michael Odelius,* und Erik T. J. Nibbering*

Abstract: Photosäuren sind Moleküle, die einen starken Anstieg ihrer Acidität im ersten elektronisch angeregten Zustand aufweisen. Diese Eigenschaft ermöglicht Echtzeitstudien des Protonentransfers in Säure-Base-Reaktionen, des Protonentransports in Energiespeichern und biomolekularen Sensorproteinsystemen. Erklärungsansätze für die Ursachen der Photoacidität reichen von Variationen der freien Solvatationsenergie bis hin zu Veränderungen der elektronischen Struktur während der vier Phasen des Förster-Zyklus. Wir berichten hier Veränderungen der elektronischen Struktur der Protonen-Donor Gruppe in einer protonierten aromatischen Amino-Photosäure in Lösung bei Photoanregung und anschließender Protonentransferdynamik mit Hilfe von Pikosekunden-Stickstoff-K-Kanten-Spektroskopie. Anhand der Orbitalpezifität von Rumpf-Valenz-Übergängen an der funktionellen Aminogruppe weisen wir deutlich ausgeprägte Veränderungen der elektronischen Struktur, des Dipolmoments und der Energiezustände auf der Seite der konjugierten Photobase nach. Diese Ergebnisse bilden die Grundlage für eine zukünftige detaillierte Charakterisierung des Phänomens der Photoacidität im Lichte der elektronischen Struktur.

Einleitung

Die elektronische Anregung von Photosäuren verstärkt ihre Acidität, was Veränderungen der Wasserstoffbrückenbindungen verursacht, das Säure-Basen-Gleichgewicht beeinflusst und mit einer Erhöhung der Protonendissoziationsrate einhergeht. Diese Eigenschaft fand in Untersuchungen von Protonentransfer und Protonentransportdynamik in Lösungen auf ultrakurzen Zeitskalen, wie auch in Säure-Base-Neutralisierungsreaktionen in Wasser^[1] und Protonentransferreaktionen in protischen und aprotischen Lösungsmitteln,^[2] sowie in Medien, die in Wasserstoffbrennstoffzellen verwendet werden^[3] breite Anwendung. Photosäuren sind, wie zum Beispiel im grün fluoreszierenden Protein,^[4] auch Chromophore, die die Funktion von Biosensorproteinen beeinflussen. Zumeist handelt es sich bei Photosäuren um organische aromatische Moleküle, die eine Protonen-Donor Gruppe enthalten (aromatische Alkohole R-OH oder protonierte aromatische Amine, kationische Säuren, R-NH₃⁺). Photosäuremoleküle wurden auch als molekulare Sonde entwickelt (um lokale pK_s-Werte und lokale pH-Bedingungen zu bestimmen). Die Photophysik von Photosäuren wurde zuerst von Theodor Förster mit Hilfe eines thermodynamischen Zyklus, dem sogenannten Förster Zyklus, erklärt (siehe Abbildung 1a). Dieser Zyklus verbindet die elektronischen Übergangsfrequenzen der Photosäure

[*] Dr. S. Eckert, Dr. M.-O. Winghart, C. Kleine, Dr. M. Ekimova, J. Ludwig, Dr. E. T. J. Nibbering
Max Born Institut für Nichtlineare Optik und Kurzzeitspektroskopie
Max Born Strasse 2A, 12489 Berlin (Deutschland)
E-mail: sebastian.eckert@helmholtz-berlin.de
nibberin@mbi-berlin.de

Dr. A. Banerjee, Prof. Dr. M. Odelius
Department of Physics, Stockholm University, AlbaNova University Center
106 91 Stockholm (Schweden)
E-mail: odelius@fysik.su.se

J. Harich, Prof. Dr. N. Huse
Institute for Nanostructure and Solid State Physics, Center for Free-Electron Laser Science
Luruper Chaussee 149, 22761 Hamburg (Deutschland)

Dr. M. Fondell, Dr. R. Mitzner
Institute for Methods and Instrumentation for Synchrotron Radiation Research, Helmholtz-Zentrum Berlin für Materialien und Energie GmbH
Albert-Einstein-Strasse 15, 12489 Berlin (Deutschland)

Prof. Dr. E. Pines
Department of Chemistry, Ben Gurion University of the Negev
P.O.B. 653, Beersheva 84105 (Israel)
E-mail: epines@bgu.ac.il

Prof. Dr. P. Wernet
Department of Physics and Astronomy, Uppsala University
Box 516 Lagerhyddsvägen 1, 751 20 Uppsala (Schweden)
E-mail: philippe.wernet@physics.uu.se

© 2022 Die Autoren. Angewandte Chemie veröffentlicht von Wiley-VCH GmbH. Dieser Open Access Beitrag steht unter den Bedingungen der Creative Commons Attribution Non-Commercial NoDerivs License, die eine Nutzung und Verbreitung in allen Medien gestattet, sofern der ursprüngliche Beitrag ordnungsgemäß zitiert und nicht für kommerzielle Zwecke genutzt wird und keine Änderungen und Anpassungen vorgenommen werden.

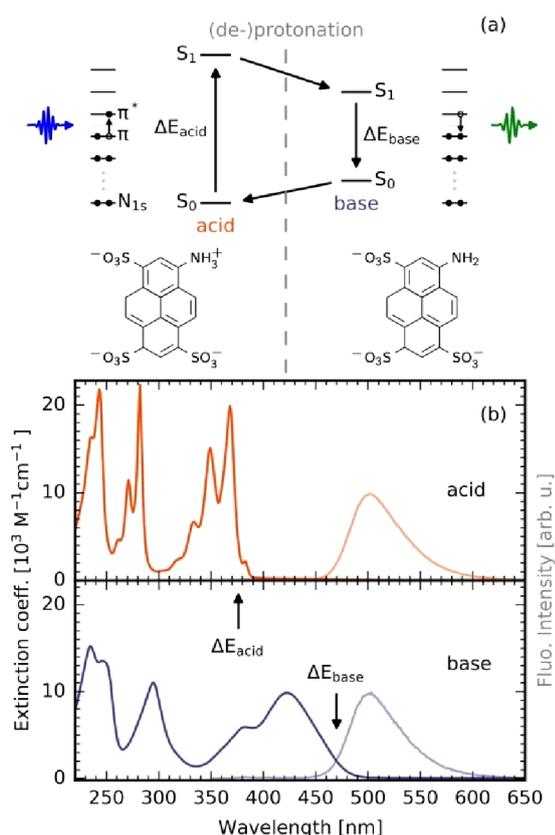


Abbildung 1. a) Am Förster-Zyklus von APTS beteiligte elektronische Zustände. Das S₁ Energieniveau von APTS liegt aufgrund $pK_s^* < 0$ in der Basen- niedriger als in seiner Säureform. Gegenteiliges gilt für schwächere Photosäuren mit $pK_s^* > 0$. Darunter sind die Molekülstrukturen von APTS in seiner sauren und basischen Form dargestellt; b) Elektronische Absorptions- und Fluoreszenzspektren der sauren und basischen APTS Spezies. Die Fluoreszenz der angeregten ursprünglich sauren Form von APTS ist nahezu vollständig auf APTS in seiner basischen Form zurückzuführen, da die Zeitskala für den Protonentransfer weitaus kürzer ist, als für den elektronischen Zerfall des angeregten Zustands.

(R–OH oder R–NH₃⁺) und ihrer konjugierten Photobase (R–O⁻ oder R–NH₂) mit ihrer Acidität im elektronischen Grundzustand und im angeregten Zustand (über entsprechende pK_s - bzw. pK_s^* -Werte).^[5] Die mikroskopischen Mechanismen, die Photoacidität und Photobasizität induzieren, sind jedoch weitgehend ungeklärt, da unter anderem die Kopplungen zwischen intramolekularen elektronischen Strukturänderungen und intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen zur Erklärung berücksichtigt werden müssen. Klassischerweise wird angenommen, dass eine aus der elektronischen Anregung resultierende Änderung der Ladungsdichte in der Protonen-Donor-Gruppe der Photosäure die Zunahme der Säurestärke bewirkt.^[6] Im Gegensatz dazu deuten Studien auf umfangreichere elektronische Ladungsverteilungen im elektronisch angeregten Zustand der konjugierten Basenseite des Försterzyklus als ausschlaggebenden Effekt hin.^[7] Weitere Erklärungsansätze berücksichtigen Änderungen der Konjugation der Protonen-Donor Gruppe mit dem aromatischen Ringsystem im Zusammen-

hang mit dessen Aromatizität und Anti-Aromatizität^[8] in Abhängigkeit von der Elektronenkonfiguration.^[9] Bisherige Experimente konnten Änderungen in der elektronischen Struktur von Photosäuren nur unvollständig beleuchten, beispielsweise über die Beobachtung von Umlagerungen der Lösungsmittelschale bei elektronischer Anregung mittels UV/Vis-Anrege-Abfrage-Spektroskopie oder durch Untersuchungen der Wasserstoffbrückenbindungsstärke, die über UV/IR-Spektroskopie von Photosäure-Base-Komplexen zugänglich ist.

Für Studien der ultraschnellen Protonentransfer- und Solvationsdynamik werden oftmals Pyren-Photosäuren verwendet.^[1] Das Rückgrat dieser Moleküle ist dabei das aromatische Ringsystem des Pyrens, die Protonen-Donor Funktionalität wird häufig durch eine Hydroxyl- oder protonierte Aminogruppe realisiert. Die Löslichkeit in polaren Lösungsmitteln kann durch Substituenten an den Positionen 1, 3 und 6 verbessert werden, allerdings kann dies Änderungen der ¹L_a/¹L_b-Anregungszustandsenergien und/oder elektronische Zustandsmischung zur Folge haben.

Wir stellen hier einen neuen Ansatz vor, um die lokalen Änderungen der elektronischen Struktur der Protonen-Donor Aminogruppe von 8-Aminopyren-1,3,6-trisulfonat (APTS, siehe Abbildung 1a) in wässriger Lösung mit Piko-sekunden-zeitaufgelöster Stickstoff-K-Kanten-Absorptionspektroskopie zu untersuchen.

Das Potential der Methode, Änderungen der elektronischen Struktur mit lokalem Zugang zu funktionellen Gruppen zu verfolgen, wurde in früheren Studien zu photoinduzierter Protonentransfer-Tautomerie gezeigt.^[11] Wir untersuchen die Änderungen von Rumpf-Valenz-Übergängen vom Stickstoff 1s in die niedrigsten unbesetzten Molekülorbitale (N 1s→LUMOs) nach elektronischer S₀→S₁ Anregung von APTS in seiner Photosäure und seinen konjugierten Photobase-Formen. Dadurch erhalten wir Zugang zur vollständigen Dynamik der elektronischen Struktur entlang der vier Stufen des Förster-Zyklus aus der Perspektive der Protonen-Donor Gruppe der Photosäure.

Die protonierte kationische Pyren-Photosäure APTS R–NH₃⁺, mit Amino-Donorfunktionalität, zeigt eine, der von aromatischem Pyren sehr ähnliche, elektronische S₀→S₁-Absorptionsbande zwischen 320–380 nm (Abbildung 1b). Die S₀→S₁-Absorption der konjugierten Photobase R–NH₂ liegt zwischen 350–470 nm. Die Emissionsspektren von APTS in seiner Photosäureform R–NH₃⁺ überlagern spektral weitgehend mit denen seiner konjugierten Photobaseform R–NH₂. Dies resultiert aus der Zunahme der Acidität von APTS in wässriger Lösung von $pK_s(S_0) = 2.3$ auf mindestens $pK_s^*(S_1) = -7$, wodurch ein Netto-Protonentransfer der Photosäure stattfindet und sich damit die konjugierte Photobase bildet.^[12] Nach elektronischer Anregung beträgt die Zeitkonstante des Protonentransfers in das Lösungsmittel Wasser (H₂O) 30 ps. Aufgrund eines bemerkenswert großen kinetischen Isotopeneffekts (KIE) von etwa 5 erhöht sich die Dissoziationszeit in D₂O auf 150 ps.^[13] Ein signifikanter Beitrag der Fluoreszenz der APTS-Photosäureform ist nur in starken Mineralsäuren als Lösungsmittel zu beobachten. Die Zeitaufklärung des experimentellen Aufbaus zur UV-Weichröntgen-Anrege-Abfrage-Spektroskopie bei BESSY

II beträgt 90 ps. Für unsere hier vorgestellte Studie haben wir daher APTS in deuteriertem Wasser untersucht. In diesem Fall wird die photoinduzierte Umwandlung der APTS-Photosäure zur konjugierten APTS-Photobase durch die langsamere Deuteronen-Transferdynamik bestimmt, womit sie mit der Zeitauflösung unseres Experiments besser untersucht werden kann.

Ergebnisse and Diskussion

In Abbildung 2 sind die stationären Stickstoff-K-Kanten-Absorptionsspektren von APTS in seiner Photosäure- $R-ND_3^+$ und seiner konjugierten Photobasenform $R-ND_2$ dargestellt. Diese Röntgenabsorptionsspektren (XAS für X-ray Absorption Spectroscopy) wurden an einem Flachstrahl-System in Transmission^[14] am UES2_SGM-Strahlrohr der Synchrotron-Strahlungsquelle BESSY II^[15] aufgenommen. Die experimentellen Spektren werden hier mit (zeitabhängigen) Dichtefunktionaltheorie ((TD)-DFT/CAM-B3LYP)^[16] Simulationen für XAS der Moleküle im elektronischen Grundzustand verglichen. Um XAS-Signaturen in den elektronischen Grund- und Anregungszuständen vergleichen zu können, haben wir zusätzlich sogenannte complete active space self-consistent field/n-electron valence perturbation theory CASSCF/NEVPT2 Simulationen^[17] der XAS-Spektren im Grund- und angeregten Zustand (mit Hilfe des ORCA-Quantenchemie-Pakets^[18]), für APTS mit einer begrenzten Anzahl von Wasser-Lösungsmittelmolekülen durchgeführt (Details der Experimente und Berechnungen,

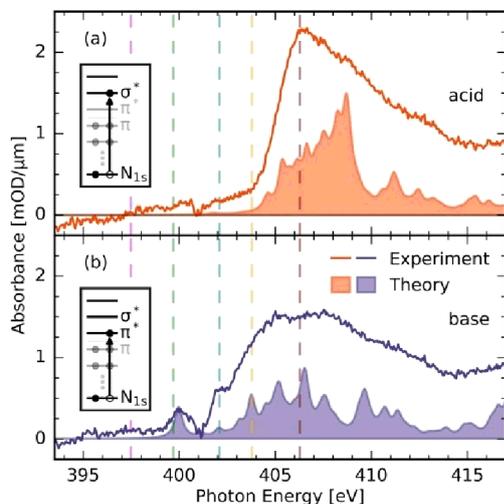


Abbildung 2. Stickstoff-K-Kanten-Absorptionsspektren von APTS im elektronischen Grundzustand der $R-ND_3^+$ Säure- und $R-ND_2$ Basenform (durchgezogene Linien) für eine Konzentration von 50 mM. Für den Vergleich mit den transienten Absorptionsspektren in Abbildung 3 sind die Energien 397.5 eV, 399.7 eV, 402.1 eV, 403.8 eV und 406.3 eV durch gestrichelte Linien gekennzeichnet. Die sich über die dargestellten Energiebereiche erstreckenden, mit TDDFT CAM-B3LYP/def2-SVP/CPCM berechneten Spektren (siehe ergänzende Informationen) erlauben die Zuweisung von $1s \rightarrow \sigma^*$ Charakter für die ersten starken Übergänge für die Säure, während wir deutliche $1s \rightarrow \pi^*$ Übergänge vor der Kante für die Basenform beobachten.

einschließlich eines zusätzlichen Vergleichs der gemessenen und berechneten UV/Vis-Spektren und der gewählten aktiven Orbitale sind in den Hintergrundinformationen zu finden).

APTS in seiner Photosäureform $R-ND_3^+$ weist eine einzige breite Absorptionsbande ohne Feinstruktur mit einem Absorptionsmaximum bei 406.3 eV und einer Breite von etwa 5 eV auf. Die Bande besitzt eine Asymmetrie aufgrund einer steilen Anstiegsflanke. Im Gegensatz dazu weist die konjugierte Photobase $R-ND_2$ ein N–K-Kanten-Spektrum mit weitaus mehr Struktur auf mit schmalen Resonanzen bei 400 und 402 eV und einer 7 eV breiten Absorptionsbande bei 406.5 eV. Daran erkennt man, dass der Protonierungszustand von APTS das Stickstoff-K-Kanten-XAS, welches die Anregungen zwischen dem $1s$ -Rumpforbital des Amino-Stickstoffs und den unbesetzten Molekülorbitalen von APTS wiedergibt, stark beeinflusst.

Anhand der berechneten XAS-Spektren in Abbildung 2 können Gründe für die deutlichen Unterschiede der Spektren von APTS in saurer und basischer Form abgeleitet werden. Das Stickstoff-K-Kantenspektrum von APTS in seiner elektronischen Grundzustands-Photosäureform ist durch $1s$ -Rumpfanregungen in N–H und N–C σ^* -Orbitale der protonierten Aminogruppe bestimmt. Diese Übergänge liegen in einem relativ schmalen Spektralbereich, was eine einzige Absorptionsbande ohne Feinstruktur zur Folge hat. Von ähnlichen Signaturen in Stickstoff-K-Kanten-Spektren von Ethylammonium-Ionen $(C_2H_5)_yNH_{4-y}^+$ ($y=0\cdots 4$) in wässriger Lösung wurde berichtet.^[19] Das Stickstoff-K-Kanten-XAS Spektrum wird wegen der positiven Ladung der protonierten Aminogruppe und der pyramidalen sp^3 -Hybridisierung des Amino-Stickstoffatoms von $1s \rightarrow N-H$ und N–C σ^* Übergängen in der Hauptkante um 406.3 eV dominiert. Wasserstoffbrückenbindungen zum Lösungsmittel beeinflussen $1s \rightarrow N-H$ σ^* Übergänge oberhalb von 406.3 eV. Niederenergetische Übergänge, die ggf. als Schultern oder zusätzliche Resonanzen weit unterhalb der Hauptabsorptionskante erscheinen würden, haben sehr geringe Absorptionsquerschnitte.^[19] Die Anzahl der zum Stickstoff-K-Kanten XAS Spektrum beitragenden Übergänge für APTS in seiner elektronischen Grundzustands-Photobasenform, ist größer als bei Ammoniak und den Alkylaminen. Die Stickstoff $1s \rightarrow N-H$ σ^* Übergänge liegen für die neutrale Aminogruppe bei ≈ 3 eV niedrigeren Anregungsenergien, aufgrund der niedrigeren (neutralen) Ladung der Aminogruppe. Die energetisch höher liegenden Stickstoff $1s \rightarrow N-H$ und N–C σ^* Beiträge sind ähnlich ausgeprägt wie für Ammoniak und Alkylamine $(C_2H_5)_xNH_{3-x}$ ($x=0\cdots 3$).^[19] Am wichtigsten ist jedoch, dass das freie Stickstoff $2p$ Elektronenpaar der nicht protonierten Aminogruppe mit den Kohlenstoff $2p$ Orbitalen des aromatischen Pyrens hybridisiert und somit den Wirkungsquerschnitt für eine Reihe von Stickstoff $1s \rightarrow \pi^*$ LUMO Übergängen erhöht. Diese liegen bei deutlich niedrigeren Anregungsenergien, was unter anderem die Pre-Edge-Resonanz für das LUMO von APTS im elektronischen Grundzustand bei 400.0 eV im Spektrum verursacht.

Abbildung 3 zeigt transiente N–K-Kanten-XAS-Signale, die bei unterschiedlichen zeitlichen Abständen der UV-Anrege und der N–K-Kanten-XAS-Abfrage Pulse detektiert

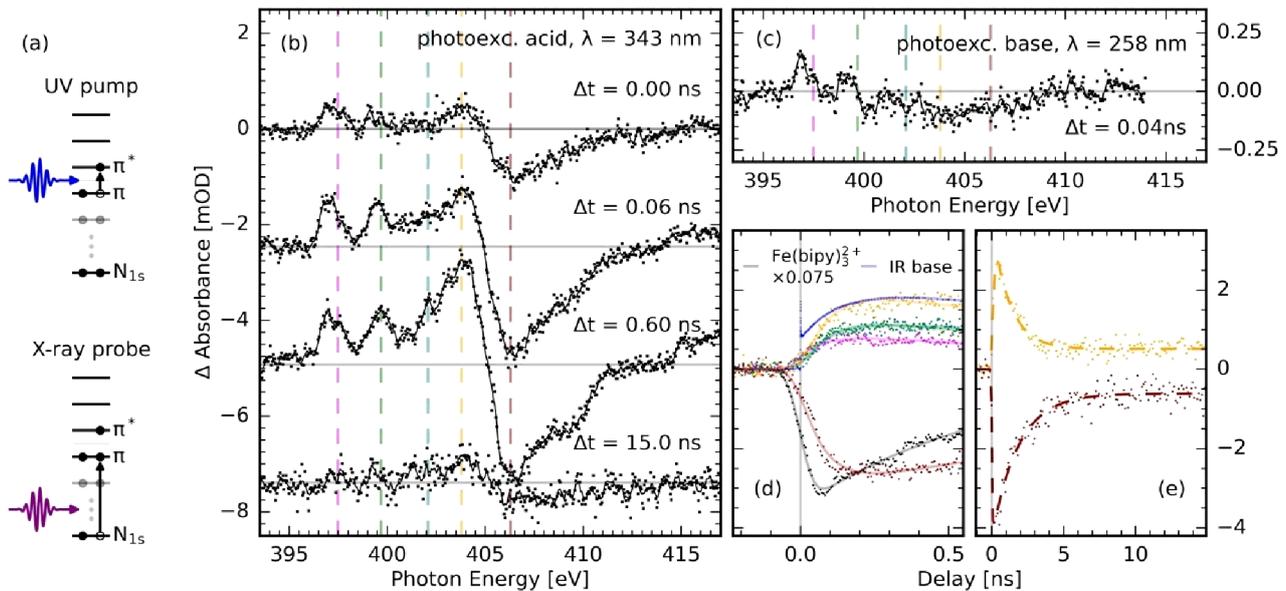


Abbildung 3. UV-Anrege- und Röntgenabsorptions-Abfrage-Spektroskopie als Zugang zum Förster-Zyklus von APTS. a) Photoinduzierte Bevölkerung des vom HOMO–LUMO $\pi \rightarrow \pi^*$ Übergang dominierten S_1 Zustands ($S_0 \rightarrow S_1$). Die Dynamik von APTS entlang des Förster-Zyklus wird anhand konsekutiver Absorptionsänderungen im Stickstoff-Kanten-Spektralbereich detektiert. Diese sind sensitiv für die vorübergehende Bevölkerung des π^* Zustands und anderer elektronischer Zustände. Transiente Röntgenabsorptionsspektren von APTS für ausgewählte zeitliche Pulsabstände, wobei das APTS in seiner Photosäureform (b) und in seiner Photobasenform (c) photoangeregt wurde. Die Zeitabhängigkeit der transienten Änderungen für die optisch angeregte Säureform von APTS (d), (e), ermöglichen die Detektion des Deprotonierungsprozesses und der transienten Bevölkerung der an der Anregung beteiligten Orbitale. Gestrichelte Linien bei 397.5 eV, 399.7 eV, 402.1 eV, 403.8 eV und 406.3 eV in den Abschnitten (b), (c) markieren die Energien der kinetischen Kurven mit denselben Farbcodes in den Abschnitten (d, e). Vergleichend ist der zeitliche Aufbau der angeregten Photobasenpopulation aus UV/IR-Anrege-Abfrage Messungen dargestellt (siehe ergänzende Informationen). Die experimentell limitierte transiente Absorptionsabnahme von $\text{Fe}(\text{bipy})_3^{2+}$ bei 399.5 eV und 343 nm Anregung definiert den Zeitnullpunkt.^[15b] Die verzögerte Umwandlung der APTS R-ND_3^+ Form in die APTS R-ND_2 Formen durch Deuteronentransfer im S_1 Zustand wird vom zeitlich verzögerten Anwachsen des Bleichsignals bei 406.3 eV für APTS reflektiert.

wurden. Direkt nach der elektronischen HOMO–LUMO-Anregung an der S_1 Absorptionsresonanz der Photosäure APTS R-ND_3^+ bei 343 nm (Abbildung 3a) sind die Änderungen der elektronischen Ladungsverteilung an der Protonen-Donor R-NH_3^+ -Gruppe gering. Dies wird durch unsere Berechnungen bestätigt, welche die nicht vorhandene Konjugation der R-NH_3^+ Gruppe mit dem aromatischen Pyren-Ringsystem verdeutlichen. Experimentellen Beleg hierfür liefert das transiente Spektrum (Abbildung 3b), welches am zeitlichen Überlapp ($\Delta t = 0$) der Pulse, also bei größtem Anteil ursprünglich angeregter Säureform gemessen wurde und nur kleine positive Absorptionsänderungen bei 403.8 eV und ein Bleichsignal bei 406.3 eV aufweist. Noch geringere positive Absorptionsänderungen treten bei 397.4 eV und 399.7 eV auf. Diese nehmen mit größer werdendem zeitlichem Abstand der Pulse zu und werden deutlicher, wie es im transienten Spektrum bei 60 ps zu sehen ist. Zu diesem Zeitpunkt findet der Deuteronentransfer bei einem Großteil der photoangeregten Moleküle statt. Gleiches gilt für das bei 600 ps gemessene Spektrum, für das der Hauptteil der photoangeregten Moleküle von der elektronisch angeregten Photosäure APTS R-ND_3^+ (im S_1 Zustand) zur elektronisch angeregten konjugierten Photobase R-ND_2 (im S_1 Zustand) übergegangen ist. Auf Nanosekunden Zeitskalen nehmen die transienten Absorptions-

und Bleichsignale ab. Dies geschieht in nahezu quantitativer Übereinstimmung mit der Lebensdauer des elektronisch angeregten Zustands S_1 , die durch den $S_1 \rightarrow S_0$ Zerfall bestimmt wird (siehe auch ergänzende Informationen). Zum Vergleich wurde zusätzlich das transiente Spektrum der konjugierten Photobase R-ND_2 für die elektronische Anregung mit einem 258 nm UV-Anregepuls detektiert (Abbildung 3c). Für einen Pulsabstand von 40 ps beobachten wir ein Ausbleichen über den gesamten Bereich des stationären N–K-Kanten Spektrums zwischen 402 eV und 410 eV. Zusätzlich detektieren wir transiente Absorptionsbanden bei 397.0 eV und 399.0 eV. Diese entsprechen 1s-Rumpfanregungen der konjugierten APTS-Photobase R-ND_2 im S_1 -Zustand. Nach Anregung von APTS R-ND_3^+ bei einer Wellenlänge von 343 nm zeigen die detektierten zeitlichen Verläufe des Bleichsignals bei 406.3 eV und der transienten Absorptionsbanden bei 397.5 eV, 399.7 eV und 403.8 eV eine Zunahme, die mit einer Zeitkonstante von 80 ps beschrieben werden kann. Zeitlich sind diese transienten Signale gegenüber dem Einsetzen des optisch induzierten Referenz-Bleichsignals von Eisen(II)-trisbipyridin [$\text{Fe}(\text{bipy})_3^{2+}$], welches den zeitlichen Überlapp der Anrege- und Abfrage-Pulse definiert, deutlich verzögert (Abbildung 3d).^[15b] Somit korreliert das zeitliche Verhalten der transienten Absorptionsbanden mit der Deuteronentransfer-

reaktion im angeregten Zustand der Photosäure APTS S_1 $R-ND_3^+ \rightarrow S_1$ $R-ND_2$.

Femtosekunden-UV/IR-Anrege-Abfrage Messungen von APTS unter äquivalenten Probenbedingungen (Probenkonzentration, pD -Wert) wie in den Pikosekunden-UV/XAS-Anrege-Abfrage Experimenten bestätigen diese Schlussfolgerung (siehe ergänzende Informationen). Die UV/IR-Anrege-Abfrage Messungen zeigen eine Abhängigkeit der Lebensdauer des elektronisch angeregten Zustands von der verwendeten APTS Konzentration. Die Abhängigkeit der Intensität der statischen Fluoreszenzspektren von der APTS-Konzentration bestätigen diesen Zusammenhang (siehe ergänzende Informationen). Demnach lässt sich die in den UV/XAS-Anrege-Abfrage Messungen detektierte Abnahme innerhalb von 1.6 ns (Abbildung 3e) mit der von der APTS-Konzentration abhängigen Verkürzung der Lebensdauer des angeregten Zustands von APTS S_1 $R-ND_2$ vereinbaren.

Die elektronische Struktur von APTS ähnelt der von Pyren. Die ersten beiden elektronisch angeregten Zustände S_1 und S_2 von Pyren wurden als 1L_a und 1L_b , charakterisiert. Der $S_0 \rightarrow {}^1L_a$ Übergang (Übergangsdipolmoment entlang der langen "Längsachse" des Moleküls) ist optisch erlaubt und der $S_0 \rightarrow {}^1L_b$ (Übergangsdipolmoment entlang der kurzen "Querachse" des Moleküls) ist symmetrieverboten.^[20] Roos, Reiter und de Vivie-Riedle haben Berechnungen der elektronischen Struktur der S_0 , S_1 und S_2 Zustände von Pyren mit Hilfe der (TD-)DFT/CAMB3LYP/6-31G(d) und CAS-SCF(4,4)/6-31G(d) Methoden durchgeführt. Sie schlussfolgerten, dass $S_0 \rightarrow {}^1L_b$ durch zwei nahezu gleich gewichtete Übergänge beschrieben wird, von π_2 nach π_1^* bzw. von π_1 nach π_2^* . $S_0 \rightarrow {}^1L_a$ wird durch den HOMO \rightarrow LUMO-Übergang, π_1 nach π_1^* , dominiert und der Übergang π_2 nach π_2^* ist von geringerer Bedeutung.^[21]

Die Mischungsverhältnisse der elektronisch angeregten Zustände von Pyren-Derivaten mit elektronenziehenden oder -schiebenden Gruppen an bestimmten Positionen des aromatischen Ringsystems können sich von denen von Pyren unterscheiden. Die Photosäure APTS $R-NH_3^+$ weist jedoch eine hohe Ähnlichkeit bzgl. der Art der elektronisch angeregten Zustände und der optischen Übergänge zu Pyren auf, d.h. der $S_0 \rightarrow S_1$ Übergang mit seinem entlang der Längsachse orientierten Dipolmoment ist aktiv. Dies ist auch nach der Umwandlung von APTS in seine konjugierte S_1 Photobasenform der Fall. Die Femtosekunden-UV/IR-Anrege-Abfrage Messungen (siehe ergänzende Informationen) geben keine Hinweise auf Änderungen der elektronischen Zustandskonfigurationen auf (Sub-)Pikosekunden-Zeitskalen. Die IR-Fingerprint-Muster ändern sich mit einer Zeitkonstante von 84 ± 4 ps, welche mit der Deuteronentransferreaktion im angeregten Zustand der Photosäure APTS S_1 $R-ND_3^+ \rightarrow S_1$ $R-ND_2$ übereinstimmt. Der anfänglich optisch angeregte Zustand APTS S_1 $R-ND_3^+$ weist demnach keine Austauschkinetik zwischen den ${}^1L_a \leftrightarrow {}^1L_b$ Populationen auf, wie sie für andere Photosäurechromophore nachgewiesen wurde.^[22]

Anhand der experimentellen Ergebnisse der UV-XAS- und UV-IR-Anrege-Abfrage Messungen können wir nun die elektronischen Strukturänderungen von APTS entlang

der vier Stufen des Förster-Zyklus beschreiben. Unsere Analyse der elektronischen angeregten Zustände von APTS auf Basis der CASSCF/NEVPT(6,7)-Rechnungen zeigt, dass der S_1 Zustand der Photosäure APTS überwiegend HOMO \rightarrow LUMO Charakter mit einem geringen Beitrag von HOMO \rightarrow LUMO + 2 hat (siehe elektronische Konfigurationen in Abbildung 4a). Die relativen Beiträge der LUMO- und LUMO + 2-CASSCF-Konfigurationen variieren für APTS im konjugierten Photobase S_1 Zustand (siehe auch ergänzende Informationen). Im Gegensatz hat der S_2 Zustand überwiegend HOMO \rightarrow LUMO + 1 Charakter mit einem geringen Beitrag des HOMO-1 \rightarrow LUMO Übergangs.

Rechnungen zu den an den Stickstoff-K-Kanten-XAS Spektren beteiligten Zuständen der Photosäure- $R-NH_3^+$ und der konjugierten Photobasenform $R-NH_2$ von APTS lassen uns die energetisch niedrigste Resonanz von APTS im S_0 Zustand auf Übergänge in den rumpfangeregten X_1 Zustand ($S_0 \rightarrow X_1$ Übergang), eine Ein-Elektronen Stickstoff-1s \rightarrow LUMO-Anregung, zurückzuführen. In der dominanten Konfiguration des S_1 Zustands befindet sich ein Loch im HOMO und ein Elektron im LUMO. Derselbe X_1 -Zustand wird durch die Anregung eines Elektrons aus dem 1s-Rumpforbital des Stickstoffs in das Loch im HOMO des S_1 -Zustands erreicht. Da es sich in diesem Fall um einen 1s \rightarrow HOMO und nicht um einen 1s \rightarrow LUMO Übergang handelt, erfordert die $S_1 \rightarrow X_1$ 1s-Rumpfanregung weniger Energie als $S_0 \rightarrow X_1$. Die Rechnungen sagen daher eine Rotverschiebung der Resonanzfrequenzen um 3.3 eV bzw. 2.9 eV für APTS in seiner Photosäure- bzw. in seiner Photobasenform vorher. Der Absorptionsquerschnitt der Photosäure $R-NH_3^+$ für diese Übergänge ist 20-fach geringer als der der konjugierten Photobase $R-NH_2$ von APTS. Die nächsthöhere Resonanz im Stickstoff-K-Kanten-XAS Spektrum von APTS im S_0 Zustand resultiert aus Übergängen vom S_0 in die X_3 und X_4 Zustände, die Ein-Elektronen-Übergängen vom Stickstoff-1s-Rumpforbital in die LUMO + 2 bzw. LUMO + 3 entsprechen. Über ein analoges Ein-Elektronen Anregungsschema sind die X_3 und X_4 Zustände vom S_1 Zustand aus zugänglich und tragen als Resonanzen in den S_1 Spektren mit ähnlichen rotverschobenen Übergangsfrequenzen bei. Die elektronische Anregung in den S_2 Zustand resultiert vorrangig in der X_2 Signatur, die einen Ein-Elektronen Übergang zwischen Stickstoff 1s und HOMO darstellt.

Diese Zuweisung der energetisch niedrig liegenden Resonanzen in den Stickstoff-K-Kanten-Spektren von S_0 APTS in der sauren $R-ND_3^+$ und der basischen $R-ND_2$ -Form (siehe unten) erlaubt eine Analyse der Veränderungen der elektronischen Struktur, die die Photoacidität im S_1 -Zustand und während des Förster-Zyklus verursachen. Eine effektive elektronische Entkopplung der protonierten Aminogruppe von den aromatischen $\pi_{1,2,\dots}$ Pyren-Orbitalen resultiert sowohl im elektronischen S_0 Zustand, als auch im S_1 Zustand der $R-NH_3^+$ Säureform aus dem fehlenden freien Elektronenpaar am Stickstoff der protonierten Aminogruppe und der damit nicht vorhandenen Hybridisierung mit den, vorrangig auf dem Pyren-Rückgrat lokalisierten, aromatischen $\pi_{1,2,\dots}$ Orbitalen. Ebendiese Entkopplung reduziert die Absorptionsquerschnitte für die niederenergetischen Stickstoff-1s-Rumpfanregungen. Des Weiteren erfolgen keine starken

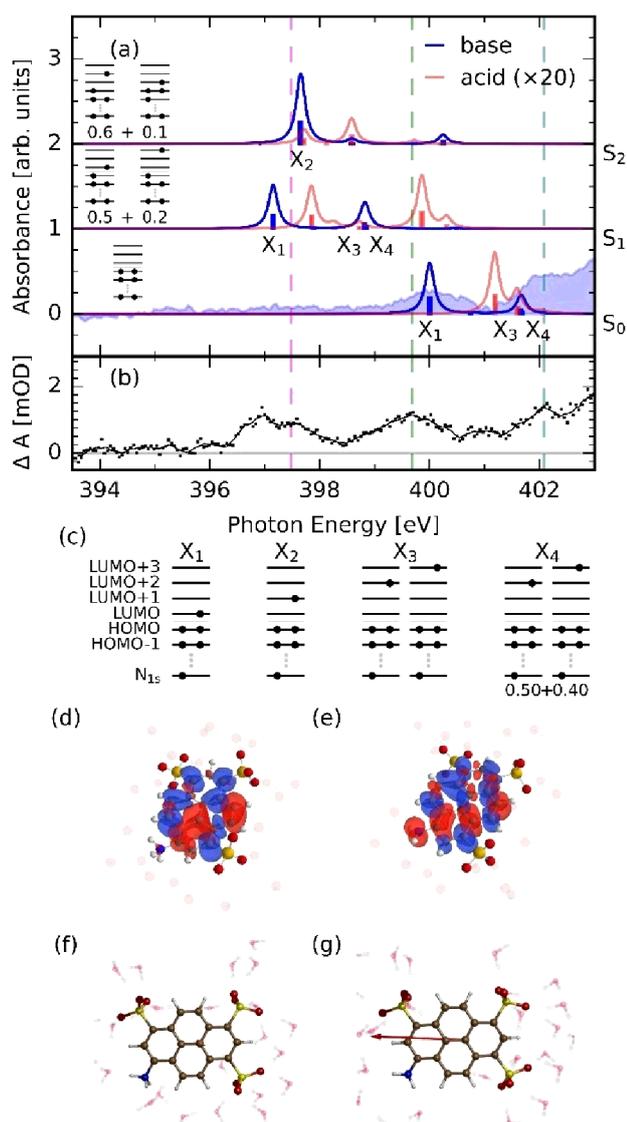


Abbildung 4. a) Vergleich der Röntgensignaturen angeregter Zustände von APTS in seiner Photosäure- (rote Kurven) und konjugierten Photobasenform (blaue Kurven) im elektronischen S_0 -Grundzustand und den elektronisch angeregten S_1 - und S_2 -Zuständen. Der Absorptionsquerschnitt für $1s$ -Rumpf \rightarrow LUMO Anregungen für APTS in seiner Photobasenform ist im Vergleich zu dem von APTS in seiner Photosäureform um das ca. 20-fache erhöht. Die mit der NEVPT2 Methode berechneten theoretischen Spektren wurden anhand der energetisch niedrigsten Resonanz im experimentellen Spektrum der APTS-Photobase im S_0 -Zustand kalibriert (blau schattiertes Spektrum). b) Diese Energiekalibrierung ergibt eine zufriedenstellende Übereinstimmung zwischen dem experimentellen transienten Spektrum und dem berechneten Spektrum der APTS-Photobase im S_1 -Zustand. c) HOMO und LUMO Besetzungs-Orbitalschema der $1s$ -rumpfangeregten Zustände, die zu den (transienten) N K-Kanten Spektren beitragen. Änderung der elektronischen Ladungsverteilung in APTS in seiner Photosäure- (d) und Photobasenform (e) (Isowert 0.0006, rot ist positiv) durch elektronische $S_0\rightarrow S_1$ Anregung. Die durch elektronische $S_0\rightarrow S_1$ Anregung induzierten elektrischen Dipolmoment-Änderungen von APTS betragen in Rechnungen auf CASSCF(6,7)-Niveau 0.334 D bzw. 4.701 D für die Photosäure- (f) und die Photobasenform (g).

Änderungen der elektronischen Struktur um die protonierte Aminogruppe von APTS durch die elektronische Anregung, was mit unseren experimentellen Beobachtungen übereinstimmt. Im Gegensatz dazu resultiert die Konjugation des freien Elektronenpaares am Amino-Stickstoff mit den $\pi_{1,2,\dots}$ Orbitalen des Pyren-Rückgrats bei der Umwandlung von APTS $R-ND_3^+$ in die konjugierte Photobase $R-ND_2$ in einem etwa 20-fachen Anstieg der Absorptionsquerschnitte für die rumpfangeregenen Zustände X_1 , X_3 und X_4 . Die Anregungsenergie des vom S_0 und S_1 Zustand erreichbaren X_1 Zustand ist abhängig davon, ob er entweder vom S_0 oder vom S_1 Zustand aus bevölkert wird. Diese kann somit mit dem Energieunterschied zwischen dem S_0 und dem S_1 Zustand korreliert werden. Die Stärke des Absorptionsquerschnitts für die Resonanz bei 397.4 eV von APTS in der Photosäure- oder Photobasenform detektiert sensitiv das transient entvölkerte HOMO im S_1 Zustand der konjugierten Base $R-ND_2$ über das mit dem Pyren-Grundgerüst hybridisierte freie Elektronenpaar am Stickstoff. Der Anstieg der Resonanz korreliert somit mit der Populationskinetik von photoangeregten APTS Molekülen, die Deuteronen an das Lösungsmittel abgegeben haben. Ein ähnliches Argument lässt sich für das zeitliche Verhalten von transienten Absorptions- oder Bleichsignalen im restlichen Spektralbereich anführen.

Wir stellen nur geringfügige photoinduzierte Änderungen der Ladungsverteilung an der Aminogruppe von optisch angeregtem APTS $R-ND_3^+$ auf der Photosäure-Seite fest. Diese Änderungen fallen für APTS $R-ND_2$ in seiner konjugierten Photobasenform erheblich aus. Anhand unserer Berechnungen schlussfolgern wir, dass diese Änderungen der Ladungsverteilung eine direkte Folge des Grades der Konjugation der Aminogruppe mit den, vorrangig auf dem Pyren-Rückgrat lokalisierten, bindenden π und antibindenden π^* Molekülorbitalen sind. Wenn sich APTS auf der Photobasenseite des Försterzyklus befindet, sind die Änderungen am stärksten ausgeprägt. Die Änderungen der Ladungsdichte bei optischer Anregung von APTS sind in Abbildung 4d,e dargestellt, um dies zu veranschaulichen. Für APTS in der konjugierten Photobasenform $R-ND_2$ führt die optische Anregung zu stärkeren elektronischen Ladungsdichteänderungen an der Aminogruppe als im Gegenstück, der Photosäureform $R-ND_3^+$. Dieses Indiz bestätigt das Konzept, nach dem die Photoacidität in erster Linie durch Änderungen der elektronischen Ladungsdichte auf der Photobasenseite des Förster-Zyklus hervorgerufen wird. Die Auswirkungen auf einige Kohlenstoffatome im Pyren-Rückgrat sind allerdings viel größer, was die Änderungen der Mulliken-Ladungen im System zeigen (siehe ergänzende Informationen). Die aus unseren CASSCF-Rechnungen bestimmte Änderung des Dipolmoments nach elektronischer Anregung für die Photobase $R-ND_2$ ist etwa 14-mal größer als für die Photosäure $R-ND_3^+$, was in deutlich größeren Änderungen der Solvationsenergien für die Photobase $R-ND_2$ resultiert. Mit diesen Ergebnissen zeigen wir somit, dass lokale Ladungsdichteänderungen der Protonen abgebenden/aufnehmenden funktionellen Gruppen und Änderungen der elektrischen Dipolmomente bei Photoanregung

als kombinierte Effekte die Schlüsselfaktoren für das Photoaciditätsphänomen der kationischen Photosäure APTS sind.

Zusammenfassung

Zusammenfassend haben wir anhand von Stickstoff 1s-Rumpfanregungen in unbesetzte Molekülorbitale als lokale Detektionsmethode die Änderungen der Ladungsverteilung der Amino-Photosäure APTS nach optischer Anregung des $S_0 \rightarrow S_1$ (HOMO \rightarrow LUMO) Übergangs mit anschließendem Protonentransfer entlang der vier Stufen des Förster-Zyklus untersucht. Pikosekunden zeitaufgelöste Stickstoff-K-Kanten-Absorptionsspektroskopie erlaubt hier die Detektion von Resonanzen (Energiepositionen, Querschnitte) unterhalb der Absorptionskanten als spektrale Signaturen, die auf Rumpf-Elektronen-Anregungen in π^* Orbitale zurückzuführen sind. Unsere lokale Weichröntgen-Detektionsmethode, hier an der Aminogruppe, bietet einen direkten Zugang zur elektronischen Struktur und zu Orbitalwechselwirkungen an Protonen-Donor bzw. -Akzeptor Gruppen. Unsere Ergebnisse bilden die Grundlage für weitere Untersuchungen der elektronischen Struktur in dynamischen Prozessen während Säure-Base-Reaktionen.

Danksagung

S. Eckert, M.-O. Winghart, C. Kleine, M. Ekimova, J. Ludwig und E.T.J. Nibbering danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Projekt Nr. DFG – NI 492/11-1) und dem European Research Council (ERC) im Rahmen des Forschungs- und Innovationsprogramms Horizon 2020 der Europäischen Union (ERC Grant Agreement N° 788704; E.T.J.N.) für die Unterstützung. A. Banerjee und M. Odellius danken der Carl-Tryggers-Stiftung (Vertrag CTS18:285) und dem Forschungs- und Innovationsprogramm Horizon 2020 der Europäischen Union im Rahmen der Marie-Sklodowska-Curie Grant Agreement Nr. 860553 und dem Swedish Research Council (VR-Vertrag 2021-04521) für die Unterstützung. VERFÜGBARKEIT DER DATEN: Die für die aktuelle Studie erstellten und analysierten Datensätze werden auf Anfrage von den entsprechenden Autoren zur Verfügung gestellt. Die Berechnungen wurden mit Hilfe von Ressourcen erstellt, die von der Swedish National Infrastructure for Computing (SNIC) zur Verfügung gestellt wurden, teilweise wurden diese vom Swedish Research Council durch die Grant Agreement Nr. 2018-05973 finanziert. J. Harich und N. Huse danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Förderung im Rahmen des Sonderforschungsbereichs 925 (Projekt A4). Für die Unterstützung durch die Israel Science Foundation (Grant Nummer 1587/16) dankt E. Pines. Alle Autoren danken den BESSY II – Mitarbeitern für die Unterstützung bei den Röntgenmessungen am UE52_SGM Undulator SGM mit variabler Polarisation des Helmholtz-Zentrums Berlin, und dem Helmholtz-Zentrum Berlin für die Bereitstellung der Messzeit mit Synchrotronstrahlung. Open Access Veröffentlichung ermöglicht und organisiert durch Projekt DEAL.

Interessenkonflikt

Die Autoren erklären, dass keine Interessenkonflikte vorliegen.

Erklärung zur Datenverfügbarkeit

Die Daten, die die Ergebnisse dieser Studie unterstützen, sind auf begründete Anfrage beim Autor erhältlich.

Stichwörter: Aromatizität · Elektronische Struktur · Orbitalwechselwirkung · Photosäuren · Zeitaufgelöste Weichröntgenspektroskopie

- [1] a) E. Pines, D. Huppert, N. Agmon, *J. Chem. Phys.* **1988**, *88*, 5620–5630; b) N. Agmon, E. Pines, D. Huppert, *J. Chem. Phys.* **1988**, *88*, 5631–5638; c) L. Genosar, B. Cohen, D. Huppert, *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 6689–6698; d) M. Rini, B.-Z. Magnes, E. Pines, E. T. J. Nibbering, *Science* **2003**, *301*, 349–352; e) O. F. Mohammed, D. Pines, J. Dreyer, E. Pines, E. T. J. Nibbering, *Science* **2005**, *310*, 83–86; f) O. F. Mohammed, D. Pines, E. T. J. Nibbering, E. Pines, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 1458–1461; *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 1480–1483; g) K. Adamczyk, M. Prémont-Schwarz, D. Pines, E. Pines, E. T. J. Nibbering, *Science* **2009**, *326*, 1690–1694; h) B. J. Siwick, M. J. Cox, H. J. Bakker, *J. Phys. Chem. B* **2008**, *112*, 378–389; i) E. Pines, D. Pines, Y.-Z. Ma, G. R. Fleming, *ChemPhysChem* **2004**, *5*, 1315–1327; j) D. B. Spry, M. D. Fayer, *J. Chem. Phys.* **2008**, *128*, 084508; k) L. N. Silverman, D. B. Spry, S. G. Boxer, M. D. Fayer, *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 10244–10249.
- [2] a) E. Pines, G. R. Fleming, *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 10448–10457; b) C. Spies, S. Shomer, B. Finkler, D. Pines, E. Pines, G. Jung, D. Huppert, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 9104–9114; c) M. Ekimova, F. Hoffmann, G. Bekçioğlu-Neff, A. Rafferty, O. Kornilov, E. T. J. Nibbering, D. Sebastiani, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 14581–14592; d) M.-A. Codescu, M. Weiss, M. Brehm, O. Kornilov, D. Sebastiani, E. T. J. Nibbering, *J. Phys. Chem. A* **2021**, *125*, 1845–1859; e) T. Kumpulainen, A. Rosspeintner, B. Dereka, E. Vauthey, *J. Phys. Chem. Lett.* **2017**, *8*, 4516–4521; f) P. Verma, A. Rosspeintner, B. Dereka, E. Vauthey, T. Kumpulainen, *Chem. Sci.* **2020**, *11*, 7963–7971.
- [3] a) D. B. Spry, A. Goun, K. Glusac, D. E. Moilanen, M. D. Fayer, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 8122–8130; b) D. B. Spry, M. D. Fayer, *J. Phys. Chem. B* **2009**, *113*, 10210–10221.
- [4] a) D. Stoner-Ma, A. A. Jaye, P. Matousek, M. Towrie, S. R. Meech, P. J. Tonge, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 2864–2865; b) B. Salna, A. Benabbas, J. T. Sage, J. Van Thor, P. M. Champion, *Nat. Chem.* **2016**, *8*, 874–880.
- [5] a) T. Förster, *Naturwissenschaften* **1949**, *36*, 186–187; b) T. Förster, *Z. Elektrochem.* **1950**, *54*, 531–535; c) Z. R. Grabowski, A. Grabowska, *Z. Phys. Chem.* **1976**, *101*, 197–208.
- [6] S. G. Schulman, *Spectrosc. Lett.* **1973**, *6*, 197–202.
- [7] a) G. Granucci, J. T. Hynes, P. Millié, T.-H. Tran-Thi, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 12243–12253; b) J. T. Hynes, T. H. Tran-Thi, G. Granucci, *J. Photochem. Photobiol. A* **2002**, *154*, 3–11; c) N. Agmon, W. Rettig, C. Groth, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 1089–1096.
- [8] M. Rosenberg, C. Dahlstrand, K. Kilså, H. Ottosson, *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 5379–5425.
- [9] T. Wen, L. J. Karas, C.-H. Wu, J. I.-C. Wu, *Chem. Commun.* **2020**, *56*, 8380–8383.

- [10] B. T. Psciuk, M. Prémont-Schwarz, B. Koeppe, S. Keinan, D. Xiao, E. T. J. Nibbering, V. S. Batista, *J. Phys. Chem. A* **2015**, *119*, 4800–4812.
- [11] a) S. Eckert, J. Norell, P. S. Miedema, M. Beye, M. Fondell, W. Quevedo, B. Kennedy, M. Hantschmann, A. Pietzsch, B. E. Van Kuiken, M. Ross, M. P. Miniti, S. P. Moeller, W. F. Schlotter, M. Khalil, M. Odelius, A. Föhlisch, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 6088–6092; *Angew. Chem.* **2017**, *129*, 6184–6188; b) S. Eckert, J. Norell, R. M. Jay, M. Fondell, R. Mitzner, M. Odelius, A. Föhlisch, *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 1733–1739.
- [12] D. Pines, E. Pines in *Hydrogen-Transfer Reactions, Vol 1: Physical and Chemical Aspects I–III* (Eds.: J. T. Hynes, J. P. Klinman, H.-H. Limbach, R. L. Schowen), Wiley-VCH, Weinheim, **2007**, pp. 377–415.
- [13] “ ברק צביה תמר מאת/בתמיסות ניטרליות חומצות קטיוניות בחומצות פרוטון ”: T. Z. Barak, Ben Gurion University of the Negev (Beersheva, Israel), **2005**.
- [14] M. Ekimova, W. Quevedo, M. Faubel, P. Wernet, E. T. J. Nibbering, *Struct. Dyn.* **2015**, *2*, 054301.
- [15] a) P. S. Miedema, W. Quevedo, M. Fondell, *Journal of Large-Scale Research Facilities* **2016**, *2*, A70; b) M. Fondell, S. Eckert, R. M. Jay, C. Weniger, W. Quevedo, J. Niskanen, B. Kennedy, F. Sorgenfrei, D. Schick, E. Giangrisostomi, R. Ovsyannikov, K. Adamczyk, N. Huse, P. Wernet, R. Mitzner, A. Föhlisch, *Struct. Dyn.* **2017**, *4*, 054902.
- [16] T. Yanai, D. P. Tew, N. C. Handy, *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *393*, 51–57.
- [17] C. Angeli, R. Cimraglia, S. Evangelisti, T. Leininger, J. P. Malrieu, *J. Chem. Phys.* **2001**, *114*, 10252–10264.
- [18] F. Neese, F. Wennmohs, U. Becker, C. Riplinger, *J. Chem. Phys.* **2020**, *152*, 224108.
- [19] a) M. Ekimova, W. Quevedo, Ł. Szczy, M. Iannuzzi, P. Wernet, M. Odelius, E. T. J. Nibbering, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 12773–12783; b) M. Ekimova, M. Kubin, M. Ochmann, J. Ludwig, N. Huse, P. Wernet, M. Odelius, E. T. J. Nibbering, *J. Phys. Chem. B* **2018**, *122*, 7737–7746.
- [20] J. R. Platt, *J. Chem. Phys.* **1949**, *17*, 484–495.
- [21] M. K. Roos, S. Reiter, R. de Vivie-Riedle, *Chem. Phys.* **2018**, *515*, 586–595.
- [22] F. Messina, M. Prémont-Schwarz, O. Braem, D. Q. Xiao, V. S. Batista, E. T. J. Nibbering, M. Chergui, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 6871–6875; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 7009–7013.

Manuskript erhalten: 14. Januar 2022

Akzeptierte Fassung online: 24. März 2022

Endgültige Fassung online: 27. April 2022