

# **Ein unerwartet einfacher NIR-Farbstoff für 1.1 µm mit einer zentralen mesoionischen Struktur**

Heinz Langhals\*

#### **Stichwörter:**

## Chromophore · Donor-Acceptor-Systeme · Farbregeln Farbstoffe · Mesomerische Verbindungen

Einleitung

Farbstoffe<sup>[1,2]</sup> im engeren Sinne sind Substanzen, die sichtbares Licht absorbieren. Der Begriff wurde dann auf Substanzen ausgedehnt, die den ultravioletten und damit unsichtbaren Bereich erfassen; prominenteste Beispiele sind die optischen Aufheller. Farbstoffe für den unsichtbaren *infraroten* Bereich<sup>[3,4]</sup> wurden demgegenüber erst verhältnismäßig spät entwickelt. Neue Technologien, insbesondere die Entwicklung von NIR-Halbleiterlasern, führten dann zu einem raschen Fortschritt auf diesem Gebiet. Es umfasst unter anderem Farbstoffe für optische Speicher und Substanzen für eine Reihe von Anwendungen in der Medizin. Farbstoffe für den NIR-Bereich müssen kleine HOMO-LUMO-Energie-Abstände aufweisen, die bisher ganz überwiegend mit ausgedehnten  $\pi$ -Elektronensystemen, teilweise unter Einbau schwerer Elemente wie Selen und Tellur, realisiert wurden. Viele dieser Substanzen sind schwierig zu synthetisieren und außerdem häufig labil. Komplexe Strukturen wie die Kombination von zwei Perylenimid-Einheiten mit einer Diaminoanthrachinon-Einheit und einer ganzen Reihe von Donor-Gruppen wurden zu diesem Zweck aufgebaut.<sup>[5]</sup> Das Anellieren nichtalternierender Heterocyclen<sup>[6,7]</sup> ist ein weiterer interessanter Ansatz für die Entwicklung solcher

Farbstoffe. Ein Konzept, langwellige Absorptionen mit einfachen Strukturen zu erreichen, steht aber noch aus.

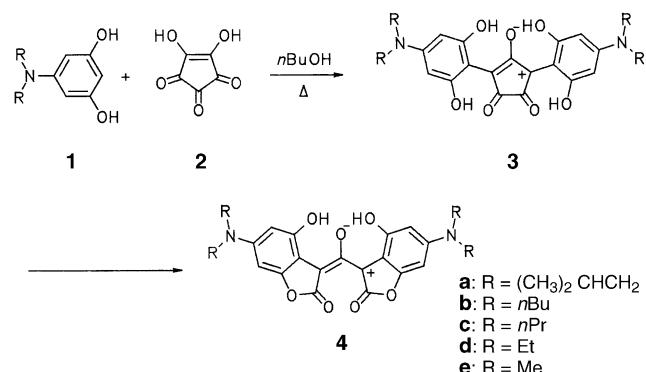
### **Ein Farbstoff mit „Super-Acceptor-Gruppe“**

Mit einer erstaunlich einfachen Struktur gelang es nun Tian und Mitarbeitern, bis zu einer Wellenlänge von 1100 nm (1.1  $\mu\text{m}$ ) vorzustoßen,<sup>[8]</sup> und über eine J-Aggregation<sup>[9]</sup> des neuen Farbstoffs **4** (Schema 1) konnte die Absorption sogar bis 1228 nm verschoben werden, was für Anwendungen in optischen Bauelementen interessant ist.

Bei der Kondensation von Krokon-säure (**2**) mit 5-(Diisobutylamino)ben-zol-1,3-diol (**1a**) wurde zunächst das erwartete Krokonsäurederivat **3a** erhal-ten, das sich bereits durch eine lang-wellige Absorption<sup>[4]</sup> bei 860 nm aus-zeichnet. In einer langsamen Folgereak-tion entstand dann **4a** als Oxidations-produkt von **3a**. Die Autoren machen hierfür eine Disproportionierungsreak-tion von **3a** verantwortlich. Das dazu gehörende Reduktionsprodukt von **3a**

wurde zwar nicht nachgewiesen, jedoch sind reaktionsmechanistische Untersuchungen bei einer Ausbeute von nur 7.4% **4a** schwierig. Die *n*-Alkylderivate **4b–4d** konnten ebenfalls synthetisiert werden, allerdings mit noch geringeren Ausbeuten.

Die ungewöhnlich langwellige Absorption von **4a** ist zunächst überraschend. Der Hinweis der Autoren<sup>[8]</sup> auf eine stark verkürzte N-C(Aryl)-Bindung, die offensichtlich durch ausgeprägte mesomere Effekte hervorgerufen wird, ist zum Verständnis der speziellen elektronischen Verhältnisse in **4a** wichtig. Dessen fargebende Struktur kann man nach dem Donor-Acceptor-Konzept aufschlüsseln, das von König<sup>[10]</sup> und Ismailsky<sup>[11]</sup> entwickelt, von Dilthey und Wizinger<sup>[12,13]</sup> verfeinert<sup>[14,15]</sup> und von Dewar in das PMO-Modell<sup>[16]</sup> integriert wurde. Nach diesem Konzept erwartet man langwellige Absorptionen, wenn  $\pi$ -Elektronensysteme mit Donor(Do)- und Acceptor(A.-)Gruppen substituiert werden. Sehr starke Donor- und Acceptor-Gruppen – die dann zu einer entsprechend langwelligen Absorption führen – kann man bei einer doppelten



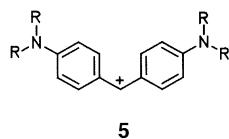
**Schema 1.** Synthese der NIR-Farbstoffe 4. Ausbeuten: **4a** 7.4, **4b** 2.5, **4c** 0.5, **4d** 0.2, **4e** 0%.

[\*] Prof. Dr. H. Langhals  
Department Chemie  
Universität München  
Butenandtstraße 13, 81377 München  
(Deutschland)  
Fax: (+49) 89-2180-77740  
E-mail: Langhals@lrz.uni-muenchen.de

Anordnung entsprechend dem allgemeinen Bauprinzip (1) verwenden.

Do. –  $\pi$  – A. –  $\pi$  – Do. (1)

Michlers Hydrolblau (**5e**, R = CH<sub>3</sub>;  $\lambda_{\max}$  = 625 nm), der Grundkörper von



Malachitgrün, ist eine einfache Substanz nach dem Bauprinzip (1). Hier fungieren die Benzolringe als  $\pi$ -Elektronensysteme, die Dialkylaminogruppen als Donor-Gruppen und das zentrale formale Carbeniumion **6** als Acceptor-



Gruppe. Ersetzt man den zentralen Acceptor **6** durch eine Quadratsäure-Einheit (siehe den Hinweis der Autoren<sup>[8]</sup> sowie Lit. [17]), die im zentralen, viergliedrigen Ring als 2 $\pi$ -Aren zwei formale Ladungen trägt (mesomere Grenzformel der Quadratsäure, nicht abgebildet), dann resultiert eine noch stärkere bathochrome Verschiebung, und bei Verwendung der Krokonsäure-Einheit als 2 $\pi$ -Aren mit drei formalen Ladungen im zentralen Ring (mesomere Grenzformel zu **3a**, nicht abgebildet) wird bereits ein Absorptionsmaximum bei 860 nm erreicht.

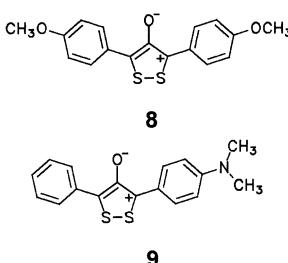
Die zentrale Einheit von **4a** übertrifft aber die Wirkung der Krokonsäure-Einheit von **3a** noch bei weitem. Da die elektronischen Eigenschaften der Donor-Gruppen von **5**, **3a** und **4a** gleich sind und auch die Substitution der Benzolringe von **3a** und **4a** unverändert ist, kommt der mesoionischen zentralen Einheit **7**, verstärkt durch die beiden Lacton-Carbonylgruppen, offensichtlich die Funktion eines „Super-Acceptors“ zu. Die spezielle Anordnung von Ladungen und Carbonylgruppen scheint einen besonders starken Elektronenzug zu erzeugen, der sich auch in der genannten Verkürzung der C-N-Bindung

äußert. Quantenchemische Rechnungen bestätigen die Besonderheit des  $\pi$ -Elektronensystems von **4a**, z.B. ergeben AM1- und PM3-Rechnungen<sup>[18]</sup> für **4e** eine wesentlich kleinere HOMO-LUMO-Energiedifferenz als für **3e** oder **5e** (Tabelle 1).

**Tabelle 1:** Quantenchemisch berechnete Anregungsenergien ( $\Delta E$ ).

Methode	$\Delta E$ [kcal mol <sup>-1</sup> ]		
	<b>4e</b>	<b>3e</b>	<b>5e</b>
AM1	44.6	50.4	73.8
PM3	42.2	47.7	70.0

Die mesoionische Struktur **7** in **4a** war zwar in dieser Form in Farbstoffen nicht bekannt, man hätte aber auf die starke Acceptor-Wirkung solcher Anordnungen aufmerksam werden können, denn die heterocyclische Verbin-



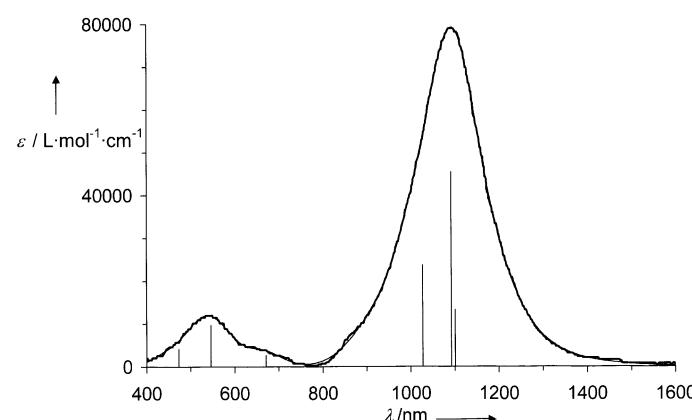
dung **8**<sup>[19]</sup> mit einer ähnlichen zentralen Struktur absorbiert mit  $\lambda_{\max}$  = 571 nm (1,4-Dioxan) erstaunlich langwellig, obwohl die Methoxy-Substituenten nur schwache Donor-Gruppen sind. **9** ab-

sorbiert bereits bei 617 nm (1,4-Dioxan),<sup>[19]</sup> obwohl die zweite Donor-Gruppe entsprechend Prinzip (1) fehlt.

Der hohe molare Absorptionskoeffizient von **4a** ist die zweite bemerkenswerte Eigenschaft dieses Farbstoffs. Man sollte insbesondere bei kleinen Molekülen mit ähnlichen Abmessungen des  $\pi$ -Elektronensystems eine erhebliche Abnahme des molaren Absorptionskoeffizienten bei längerwellig verschobenen Absorptionsmaxima erwarten, da das Missverhältnis von Moleküldimensionen zur Länge der absorbierter Welle immer stärker wird (siehe z.B. Lit. [20]). Zur weiteren Klärung erfolgte eine Gauß-Analyse des in Lit. [8] publizierten UV/Vis-Absorptionsspektrums von **4a** entsprechend Lit. [21]. Das publizierte Spektrum kann mit hoher Präzision (*R*-Wert 1.4 %) in Gauß-Banden<sup>[22]</sup> zerlegt werden<sup>[23]</sup> (Abbildung 1; siehe auch Tabelle 2). Man findet im längstwelligen Bereich des Spektrums von **4a** zwei dicht benachbarte Banden, sodass deren Überlagerung für den hohen beobachteten molaren Absorptionskoeffizienten verantwortlich gemacht werden kann.

**Tabelle 2:** Gauß-Funktionen zur Simulation des UV/Vis-Spektrums von **4a**; siehe Text.

$\lambda_{\max}$ [nm]	$\varepsilon_{\max}$ [ $L^{-1} mol^{-1} cm^{-1}$ ]	$2\sigma^2$ [kK]
1101	13 300	0.17
1092	45 500	0.75
1027	23 700	2.66
671	2 700	1.29
546	9 700	5.03
473	4 200	11.47



**Abbildung 1.** UV/Vis-Absorptionsspektrum von **4a** in 1,2-Dichlorethan (nach Lit. [8]). Das simulierte Spektrum aus der Gauß-Analyse ist mit diesem Spektrum praktisch identisch. Balken: Lage und Intensitäten der einzelnen Gauß-Banden.

## Fazit und Ausblick

Mit der zentralen mesionischen Struktureinheit von **4a** scheint eine „Super-Acceptor-Gruppe“ für Farbstoffe gefunden worden zu sein, die die Entwicklung neuer Farbstoffklassen in Aussicht stellt, bei denen mit verhältnismäßig kleinen  $\pi$ -Elektronensystemen langwellige Absorptionen zu erzielen sein sollten. Die Farbregeln nach König und Ismailski und deren Weiterentwicklung sind ein gut brauchbares Werkzeug, das sich auch bei komplett neuen Strukturen bewährt.

Das Gegenstück zu den „Super-Acceptor-Gruppen“ sind die kürzlich gefundenen  $\alpha$ -Effekt-Donor-Gruppen,<sup>[24]</sup> die dementsprechend „Super-Donor-Gruppen“ zu nennen wären. Eine Kombination solcher extrem stark wirkender Donor- und Acceptor-Gruppen gemäß dem Bauprinzip (1) sollte völlig neue Effekte in der Farbstoff-Chemie erwarten lassen, auf die man gespannt sein kann.

---

[1] H. Zollinger, *Color Chemistry*, 2. Aufl., VCH, Weinheim, **1991**, ISBN 3-527-28352-8, LCC 91-23858.

- [2] W. Herbst, K. Hunger, *Industrielle Organische Pigmente*, 2. Aufl., VCH, Weinheim, **1995**, ISBN 3-527-28744-2.
- [3] „Near-Infrared Dyes for High Technology Applications“: S. Daehne, U. Resch-Genger, O. S. Wolfbeis, *NATO ASI Ser. Ser. 3* **1998**, 52, ISBN 0-7923-5101-0.
- [4] J. Fabian, H. Nakazumi, M. Matsuoka, *Chem. Rev.* **1992**, 92, 1197–1226.
- [5] C. Kohl, S. Becker, K. Müllen, *Chem. Commun.* **2002**, 2778–2779.
- [6] Dongfeng Hou, H. Balli, *Helv. Chim. Acta* **1992**, 75, 2608–2612.
- [7] H. Balli, M. Zeller, *Helv. Chim. Acta* **1983**, 66, 2135–2139.
- [8] M. Tian, S. Tatsuura, M. Furuki, I. Iwasa, L. S. Pu, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 348–349.
- [9] E. Jelley, *Nature* **1936**, 138, 1009.
- [10] W. König, *J. Prakt. Chem.* **1925**, 112, 1–36.
- [11] W. Ismailsky, Dissertation, Universität Dresden, **1913**.
- [12] W. Dilthey, R. Wizinger, *J. Prakt. Chem.* **1928**, 118, 321–348.
- [13] R. Wizinger, *Chimia* **1961**, 15, 89–105.
- [14] J. Griffiths, *Colour and Constitution of Organic Molecules*, Academic Press, London, **1976**; ISBN 0-12-303550-3, LCCC 76-016971.
- [15] S. Dähne, S. Kulpe, *Structural Principles of Unsaturated Organic Compounds*, Akademie Verlag, Berlin, **1977** (Abh. Akad. Wiss. DDR Nr. 8).
- [16] M. J. S. Dewar, R. C. Dougherty, *The PMO Theory of Organic Chemistry*, 1. Aufl., Plenum, New York, **1975**, S. 410–418, ISBN 0-306-20010-4.
- [17] J. Fabian, H. Hartmann, *Light Absorption of Organic Colorants*, Springer, Berlin, **1980**, ISBN 3-540-09914-X.
- [18] Parameter: PRECISE, XYZ; für die Berechnung des vertikal angeregten Zustands wurde von der Geometrie des Grundzustands ausgehend eine Rechnung mit den zusätzlichen Parametern EXCITED und 1SCF durchgeführt.
- [19] D. Bariller, *Phosphorus Sulfur Relat. Elem.* **1980**, 8, 79–85.
- [20] E. F. McCoy, I. G. Ross, *Aust. J. Chem.* **1962**, 15, 573–590.
- [21] H. Langhals, *Spectrochim. Acta Part A* **2000**, 56, 2207–2210.
- [22]  $\epsilon(\lambda) = \sum \epsilon(\lambda_{\max}) \exp(-(1/\lambda - 1/\lambda_{\max})^2/2\sigma^2)$ .
- [23] Der Ersatz der beiden längstwelligen Gauß-Funktionen durch eine Lorentz-Funktion verschlechtert den *R*-Wert auf 12 %. Die Verwendung einer kleineren Zahl von Gauß-Funktionen verschlechtert den *R*-Wert erheblich. Zusätzliche Gauß-Funktionen führen zu keiner signifikanten Verbesserung.
- [24] H. Langhals, P. Blanke, *Dyes Pigm.* **2003**, 59, 109–116.