

# Ein kernmodifiziertes Rubyrin mit *meso*-Aryl-Substituenten und Phenanthren-anellierten Pyrrolringen als hoch konjugierter NIR-Farbstoff und Hg<sup>2+</sup>-Sonde\*\*

Di Wu, Ana B. Descalzo, Fritz Weik, Franziska Emmerling, Zhen Shen,\* Xiao-Zeng You\* und Knut Rurack\*

Expandierte Porphyrine<sup>[1]</sup> mit fünf oder mehr heterocyclischen Ringen – wie Sapphyrine, Rubyrine und noch weiter ausgedehnte Strukturen – sind große, konjugierte Makrocyclen, die zum einen charakteristische Eigenschaften von Porphyrinen (z. B. Soret- und Q-Absorptionsbanden, Photoaktivität), zum anderen aber auch eine Reihe neuer Merkmale zeigen. Insbesondere letztere führten zu vielfältigen Anwendungen im medizinischen und pharmazeutischen Bereich, in der nichtlinearen Optik und der supramolekularen Photochemie.<sup>[2]</sup> Abgesehen von der Vergrößerung des Makrocyclus dienten auch die Modifizierung des Kerns durch Einbau anderer Heterocyclen als Pyrrol oder invertierter Heterocyclen sowie die Substitution an den *meso*-Positionen zur Weiterentwicklung von expandierten Porphyrinen.<sup>[1]</sup> Die interessanten Koordinationseigenschaften für Kat- und Anionen lassen vermuten, dass diese Makrocyclen als vielversprechende Wirte in der molekularen Erkennung und chemischen Sensorik fungieren können.<sup>[3,4]</sup>

Obwohl in den letzten 20 Jahren zahlreiche Publikationen zu expandierten Porphyrinen erschienen sind, finden sich darunter nur wenige Studien zu Sensoren oder Wirt-Gast-Chemie (z. B. der Einsatz von reinen Pyrrolderivaten in der Anionenerkennung).<sup>[5]</sup> Noch seltener wurden kernmodifizierte expandierte Porphyrine eingesetzt; ein Beispiel sind Thiophen-modifizierte Sapphyrine und Rubyrine für die Komplexierung von Anionen.<sup>[6]</sup> Schließlich existieren trotz eingehender Untersuchungen zur Kationenkoordination durch expandierte Porphyrine<sup>[7,8]</sup> noch weniger Berichte über Anwendungen als Sensoren für Metallionen.<sup>[9]</sup>

Aufgrund unseres Interesses an der Entwicklung von optischen Nachweisverfahren für Schwermetallionen, insbesondere von Hg<sup>2+</sup>,<sup>[10]</sup> und neuen roten und Nahinfrarot(NIR)-Farbstoffen,<sup>[10]</sup> fanden wir die Möglichkeit faszinierend, expandierte Porphyrine wie Rubyrine – [26]Hexaphyrine(1.1.0.1.1.0) – mit „weichen“ Donoratomen ausstatten zu können,<sup>[12–14]</sup> um so die bevorzugte Bindung von Metallionen wie Zn<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup> und Co<sup>2+</sup> durch die ausschließlich aus Pyrroleinheiten aufgebauten Derivate<sup>[7]</sup> zu den mehr thiophilen Metallionen hin zu verschieben. Weil darüber hinaus die Anellierung am Kern bei Porphyrinen schon erfolgreich zur Verschiebung der optischen Spektren ins NIR angewendet wurde,<sup>[15,16]</sup> synthetisierten wir das Rubyrin **1** und untersuchten seine spektroskopischen Eigenschaften und Merkmale als Hg<sup>2+</sup>-Sonde.

Die Synthese von **1** beginnt mit der oxidativen Kupplung von einfach lithiiertem Thiophen.<sup>[17]</sup> Das Produkt **2** wurde, ebenfalls nach Lithiierung, mit 4-Fluorbenzaldehyd zum neuen Bithiophendiol **3** umgesetzt (Schema 1).<sup>[18]</sup> Nach Kondensation von **3** mit Phenanthren-anelliertem Pyrrol unter modifizierten Lindsey-Bedingungen und anschließender Oxidation mit DDQ wurde das Rubyrin **1** in 10% Ausbeute erhalten. In Übereinstimmung mit Beobachtungen für **7**<sup>[13]</sup> treten bei <sup>1</sup>H-NMR-Messungen bei –40°C in CDCl<sub>3</sub> zwei Multipletts bei 9.47 und 9.16 ppm für magnetisch nicht äquivalente Bithiophen-Protonen auf. Demnach sind die beiden Bithiophen-Einheiten unterschiedlich stark aus der Molekülebene verdreht. Da die *ortho*- und *meta*-Protonen der Phenylringe in Richtung des Rubyrin-Makrocyclus zeigen, werden sie nicht von den Rubyrin- und Phenanthren-Ringströmen abgeschirmt und ergeben zwei Multipletts bei δ = 8.55 (8H) und 7.95 ppm (8H). Die verbleibenden Multipletts bei δ = 7.39 (8H) und 7.09 ppm (8H) können somit den Protonen der Phenanthrenringe zugeordnet werden.

Abbildung 1 zeigt die röntgenkristallographisch bestimmte Struktur von **1**.<sup>[19]</sup> Mittlere Bindungslängen von 1.354

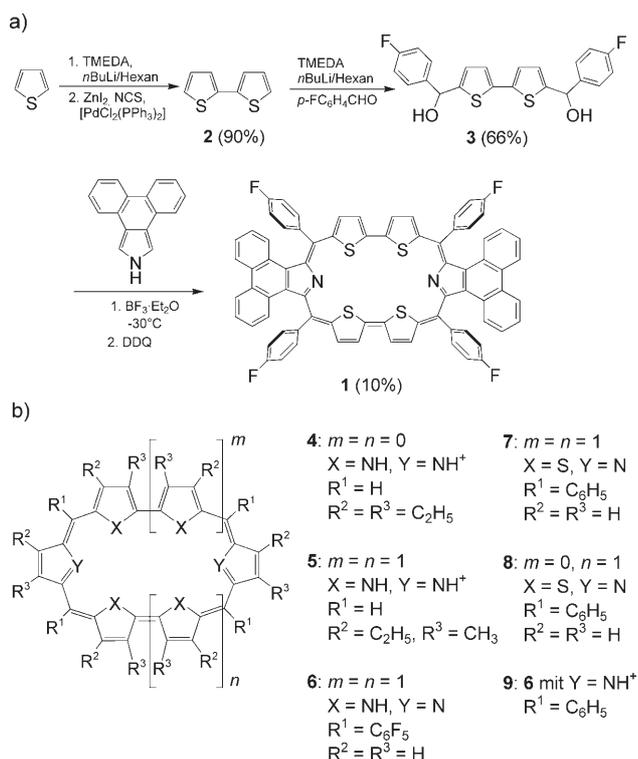
[\*] Dr. D. Wu, Prof. Z. Shen, Prof. X.-Z. You  
State Key Laboratory of Coordination Chemistry  
Nanjing University-Jinchuan Group Ltd.  
Joint Laboratory of Metal Chemistry  
Nanjing University, Nanjing, 210093 (China)  
Fax: (+86) 25-8331-4502  
E-Mail: zshen@nju.edu.cn  
youxz@nju.edu.cn

Dr. A. B. Descalzo, Dr. F. Emmerling, Dr. K. Rurack  
Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM)  
Richard-Willstätter-Straße 11, 12489 Berlin (Deutschland)  
Fax: (+49) 30-8104-5005  
E-Mail: knut.rurack@bam.de

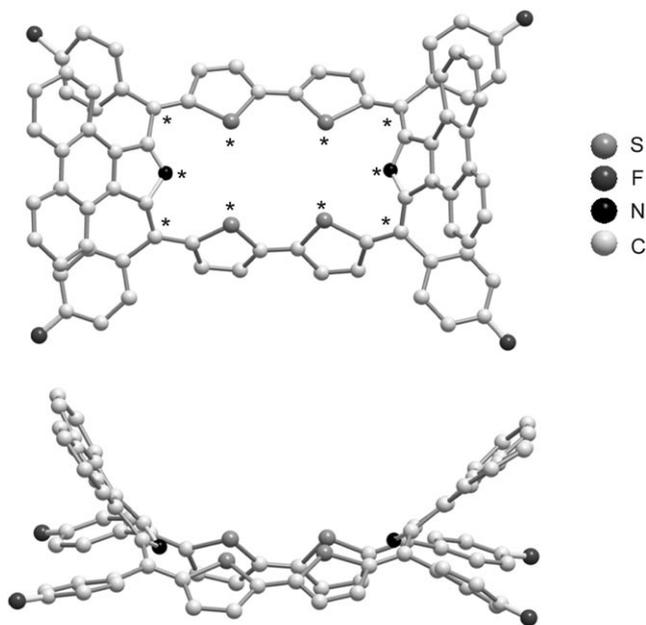
Dr. F. Weik  
Max-Born-Institut für Nichtlineare Optik und Kurzzeitspektroskopie  
Max-Born-Straße 2A, 12489 Berlin (Deutschland)

[\*\*] Wir danken dem National Basic Research Program of China (No. 2006CB806104, 2007CB925103), der National Natural Science Foundation of China (No. 20401009), der Fok Ying Tung Education Foundation (No. 104013), der Alexander von Humboldt-Stiftung und der Europäischen Kommission (Marie-Curie-Stipendium) für finanzielle Unterstützung sowie Dr. T. Okujima und Prof. N. Ono (Ehime University) für MALDI-TOF-MS-, Dr. A. Jakob (Bruker) für HRMS-, Dr. J. P. Lei (Nanjing University) für CV- und Dr. K. Hoffmann (BAM) für CLSM-Messungen, Dr. J. W. Tomm (MBI) für Zugang zum FT-IR-Spektrometer und Dr. N. Dantan (BAM) für die Bereitstellung von D<sub>4</sub>.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.angewandte.de> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.



**Schema 1.** a) Synthese des Phenanthren-anellierten Rubyrins **1**. TMEDA = *N,N,N',N'*-Tetramethylethyldiamin, NCS = *N*-Chlorsuccinimid, DDQ = 2,3-Dichlor-5,6-dicyan-1,4-benzochinon. b) Bekannte Porphyrine, die im Text diskutiert werden.

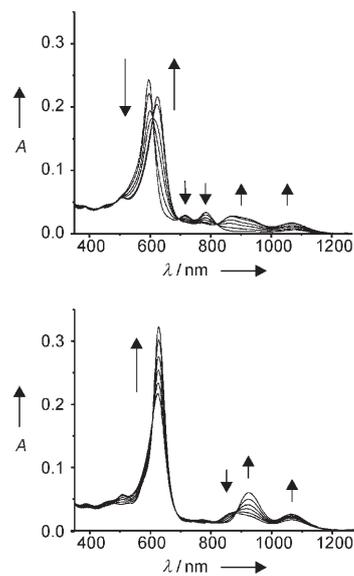


**Abbildung 1.** Aufsicht und Seitenansicht der Struktur von **1** im Kristall (ohne Wasserstoffatome). Die Ebene des zentralen Makrocyclus wird durch die mit Sternen bezeichneten Atome aufgespannt.

und 1.395 Å für die N-C<sub>α</sub>- und C<sub>meso</sub>-C<sub>α</sub>-Bindungen deuten an, dass die π-Elektronen über den gesamten Makrocyclus delokalisiert sind; auch die mittleren C<sub>α</sub>-C<sub>β</sub>- (1.397 Å) und C<sub>β</sub>-

C<sub>β</sub>-Bindungen (1.389 Å) der Thiophenringe haben Doppelbindungscharakter. C<sub>α</sub>-C<sub>β</sub>- und C<sub>β</sub>-C<sub>β</sub>-Bindungslängen von 1.504 und 1.374 Å deuten dagegen an, dass in den Pyrrolringen lokalisierte Einzel- und Doppelbindungen vorliegen. Aufgrund sterischer Wechselwirkungen mit den benachbarten Fluorphenylringen an den *meso*-Positionen sind die Phenanthreneinheiten stark aus der Ebene des Makrocyclus herausgedreht, die Fluorphenylringe mit  $\theta = 8.5\text{--}34.4^\circ$  hingegen nur vergleichsweise wenig (Abbildung 1). Die mittlere Bindungslänge zwischen den C<sub>meso</sub>-Atomen und den Fluorphenylringen beträgt 1.4815 Å. Die augenfälligsten Merkmale des Moleküls sind die Schüsselform und der Ringstrom des aromatischen Systems aus 26 π-Elektronen. Bei **1** liegen die Fluorphenylringe zudem deutlich mehr in der Ebene als bei verwandten Farbstoffen wie einem Benzohexaphrin ( $\theta = 49.3\text{--}76.3^\circ$ ),<sup>[16c]</sup> einem Sapphyrin ohne anellierte aromatische Ringe (**8**,  $\theta = 57.9\text{--}68.6^\circ$ )<sup>[6]</sup> oder einem schüsselförmigen Hexaphyrin (**9**,  $\theta = 36.2\text{--}46.7^\circ$ ).<sup>[20]</sup> Eingedenk der Photochemie bekannter Porphyrine lässt dies vermuten, dass die spektroskopischen Eigenschaften von Farbstoffen wie **1** durch Austausch der Substituenten in 4-Position der Phenylringe in *meso*-Stellung gezielt beeinflusst werden können.<sup>[21]</sup>

Das Absorptionsspektrum der freien Base von **1** in CHCl<sub>3</sub> ist durch eine Soret-Bande bei 596 nm ( $\lg \epsilon = 5.17$ ) sowie durch drei schwache und breite Q-Banden im NIR-Spektralbereich bei 714 ( $\lg \epsilon = 4.24$ ), 784 (4.31) und 1076 nm (3.65) gekennzeichnet (Abbildungen 2 und 3). Diese vorteil-

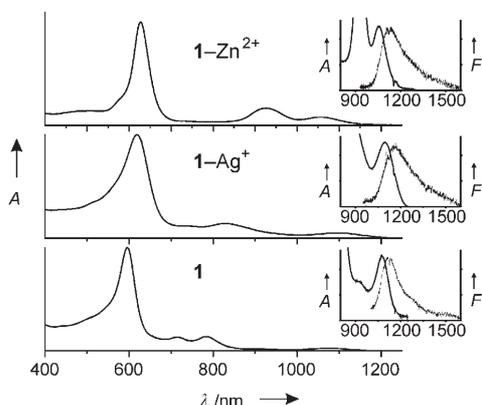


**Abbildung 2.** Spektren der Titration von **1** mit TFA in CHCl<sub>3</sub>. Oben: ohne TFA und mit  $2 \mu\text{M} \leq c_{\text{TFA}} \leq 0.32 \text{ mM}$ ; unten:  $0.32 \text{ mM} \leq c_{\text{TFA}} \leq 19 \text{ mM}$ .

haften Merkmale können wie folgt erklärt werden: Eine Ausweitung des π-Systems der Stammverbindung **4** um zwei Pyrroleinheiten führt zum Rubyrin **5** und ist mit einer Verschiebung der Soret- und Q-Banden um ca. 100 bzw. 270 nm, zu 505 und 850 nm, verbunden.<sup>[22]</sup> Zusätzliche Rotverschiebungen können dann durch Substitution in *meso*-Stellung erzielt werden.<sup>[23]</sup> Das Rubyrin **6** zeigt bei

spielsweise Banden bei  $\lambda_{\text{Soret}} = 543$  und  $\lambda_{\text{Q}} = 926$  nm.<sup>[24]</sup> Eine Modifizierung des Rubyrinkerns durch Austausch der N-Atome gegen andere Heteroatome verändert sowohl die Größe des Hohlraums als auch die elektronische Struktur des Rings, was im Fall des Austauschs von N gegen S zu einer hypsochromen Verschiebung führt, z. B.  $\lambda_{\text{Soret}} = 523$  nm für das Tetrathiophen-Rubyrin **7**.<sup>[13]</sup> Um einen Farbstoff zu erhalten, der bei deutlich höheren Wellenlängen absorbiert, erwies sich die von uns kürzlich auf Tetrapyrrolporphyrine angewendete Anellierung von Phenanthrenringen an die  $\beta$ -Pyrrol-Position<sup>[25]</sup> auch hier als erfolgreich: Gegenüber **7** sind  $\lambda_{\text{Soret}}^1$  und  $\lambda_{\text{Q}}^1$  um ca. 70 bzw. 120 nm rotverschoben.

Obwohl die Absorptionseigenschaften von expandierten Porphyrinen eingehend untersucht worden sind, wurden ihre Emissionseigenschaften bisher nur in wenigen Arbeiten beschrieben.<sup>[8,9,24,26,27]</sup> Dieser Mangel ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, dass die Messung der Emissionsspektren von Verbindungen mit geringen Fluoreszenzquantenausbeuten –  $\Phi_{\text{f}} \approx 10^{-4}$  wurden berichtet<sup>[26,27]</sup> – bei  $\lambda_{\text{em}} > 900$  nm mit herkömmlichen Fluorometern nicht einfach ist. Zur Aufnahme der in Abbildung 3 gezeigten Emissionsspektren



**Abbildung 3.** Absorptionsspektren von **1**, **1-Ag<sup>+</sup>** und **1-Zn<sup>2+</sup>** in  $\text{CHCl}_3$ . Einschübe: normierte  $S_0$ - $S_1$ -Übergänge in Absorption und Emission ( $\lambda_{\text{exc}} = 532$  nm).

setzten wir daher ein FT-IR-Spektrometer ein, das mit einem Nd:YAG-Laser und einem Photolumineszenzdetektor im konventionellen Modus arbeitet (siehe die Hintergrundinformationen für Details). Die Fluoreszenz von **1** ließ sich so zwischen 1050 und 1350 nm mit  $\lambda_{\text{max}} = 1118$  nm,  $\Phi_{\text{f}} = 3.3 \times 10^{-4}$  und einer Fluoreszenzlebensdauer  $\tau_{\text{f}} = 90$  ps beobachten.<sup>[28]</sup> Die Stokes-Verschiebung von  $355 \text{ cm}^{-1}$  deutet einerseits darauf hin, dass die konformative Relaxation im angeregten Zustand kaum eine Rolle spielt, andererseits lässt sie den Schluss zu, dass die Konformation von **1** deutlich von der Planarität abweicht, da weitgehend planare Hexaphyrine Stokes-Verschiebungen von nur  $20$ – $90 \text{ cm}^{-1}$  aufweisen.<sup>[8,26,27]</sup> Diese Annahme wird durch die relativ intensiven Q-Banden gestützt. Wenn die Q-Banden ihren verbotenen Charakter verlieren, wie es z. B. in *meso*-substituierten und anellierten Tetrapyrrolporphyrinen mit Sattelkonformation der Fall ist, nimmt ihre Intensität zu.<sup>[29]</sup>

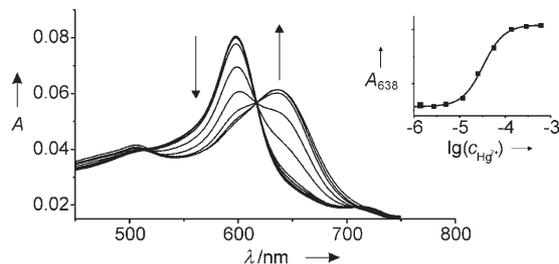
Die durch die Anellierung der Phenanthrenringe erhöhte  $\pi$ -Konjugation von **1** lässt sich auch mit cyclovoltmetrischen Untersuchungen verfolgen. Hier werden zwei quasireversible Reduktionen bei  $-1.39$  bzw.  $-1.64$  V (gegen  $\text{Fc}^+/\text{Fc}$ ) und vier quasireversible sowie eine irreversible Oxidation bei  $-0.34$ ,  $-0.26$ ,  $0.08$ ,  $0.23$  und  $0.50$  V beobachtet. Daraus ergibt sich für **1** ein HOMO-LUMO-Abstand von  $1.05$  V, der deutlich kleiner ist als derjenige von **7-H<sub>2</sub><sup>2+</sup>** ( $1.64$  V) oder *meso*-Tetraphenylporphyrin ( $2.26$  V) und die signifikante Rotverschiebung im Absorptionsspektrum von **1** erklärt.<sup>[13]</sup>

In Übereinstimmung mit den für andere Rubyrine gefundenen Änderungen bei Protonierung<sup>[14,30]</sup> führt die Zugabe eines Überschusses an Trifluoressigsäure (TFA) zu **1** in  $\text{CHCl}_3$  zu einer zusätzlichen bathochromen Verschiebung der Soret-Bande nach  $628$  nm (Abbildung 2). Ähnlich wie beim Übergang von **7** zu **7-H<sub>2</sub><sup>2+</sup>** verschwinden die beiden hochenergetischen Q-Banden bei  $716$  und  $785$  nm bei der Bildung von **1-H<sub>2</sub><sup>2+</sup>**,<sup>[14]</sup> und die niederenergetischen Q-Banden bei  $913$  und  $1068$  nm gewinnen deutlich an Intensität. Dieses Verhalten spiegelt die noch stärkere Abweichung der Konformation von der Planarität wider. Aus einer Titration von **1** mit TFA lassen sich zwei vollständig getrennte Protonierungsschritte mit scheinbaren  $\text{p}K_{\text{S}}$ -Werten von  $4.62 \pm 0.03$  und  $2.68 \pm 0.02$  ableiten (siehe die Hintergrundinformationen).

Bei Zugabe äquimolarer Mengen an zweiwertigen Metallionen wie  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  oder  $\text{Hg}^{2+}$  zu **1** in  $\text{CHCl}_3$  treten vergleichbare Effekte auf wie bei der Protonierung (Abbildung 3). Die Soret-Bande wird nach  $627$  nm verschoben, und es entstehen zwei Q-Banden bei  $925$  und  $1056$  nm ( $1058$  nm für  $\text{Hg}^{2+}$ ). Im Fall von  $\text{Ag}^+$  verschieben sich die Absorptionsmaxima weniger deutlich – zu  $616$  (Soret-Bande) und  $828/1085$  nm (Q-Banden) –, was auf die schwächeren Wechselwirkungen des einwertigen thiophilen Ions mit den Pyrrol-Stickstoffatomen zurückzuführen ist. Untersuchungen der Fluoreszenz von **1-Ag<sup>+</sup>**, **1-Zn<sup>2+</sup>** und **1-Hg<sup>2+</sup>** ergaben einen 2.2- bzw. 3.3-fachen Anstieg der Emission bei Komplexbildung der leichteren diamagnetischen Metallionen  $\text{Ag}^+$  und  $\text{Zn}^{2+}$  und eine 1.5-fache Löschung für  $\text{Hg}^{2+}$ . Die Bandenmaxima wurden bei  $1162$ ,  $1124$  und  $1190$  nm beobachtet. Der vergleichsweise geringe Schweratomeffekt von  $\text{Hg}^{2+}$  ist unserer Meinung nach auf die kurze Fluoreszenzlebensdauer  $\tau_{\text{f}}$  von **1** zurückzuführen, weil dadurch bei rot emittierenden Porphyrinoiden die Tripletbildung (Intersystem Crossing) weit aus weniger wahrscheinlich ist als die innere Umwandlung.<sup>[27]</sup>

Wie eingangs erwähnt, wurde **1** als Sonde für den  $\text{Hg}^{2+}$ -Nachweis konzipiert. Obwohl man sich heute der Gefahren von Quecksilber-Kontaminationen bewusst ist,<sup>[31]</sup> besteht immer noch ein Bedarf an verbesserten Analysemethoden,<sup>[32]</sup> so werden  $\text{Hg}^{2+}$ -Indikatoren für verschiedene analytische Formate entwickelt, die grundsätzlich in optischen Sensoren eingesetzt werden können.<sup>[10,33]</sup> Da **1** nicht wasserlöslich ist, wurde eine verbreitete Strategie angewendet, um unter realistischen Bedingungen arbeiten zu können: Die Sonde wurde in eine Polymermembran eingebettet.<sup>[34]</sup> In den meisten derartigen  $\text{Hg}^{2+}$ -Sensoren werden PVC-Membranen eingesetzt,<sup>[34]</sup> doch wir erzielten bessere Ergebnisse mit dem Polyurethan-Hydrogel D4, das kürzlich als ausgezeichneter Träger für einen pH-Sensor identifiziert wurde.<sup>[35]</sup> In Abbil-

Abbildung 4 sind Titrationspektren dargestellt, die durch Eintauchen von D4-1 in wässrige Proben mit zunehmendem  $\text{Hg}^{2+}$ -Gehalt erhalten wurden. Ohne  $\text{Hg}^{2+}$  wird die Soret-Bande bei 597 nm beobachtet, was vergleichbar mit dem Wert für **1** in

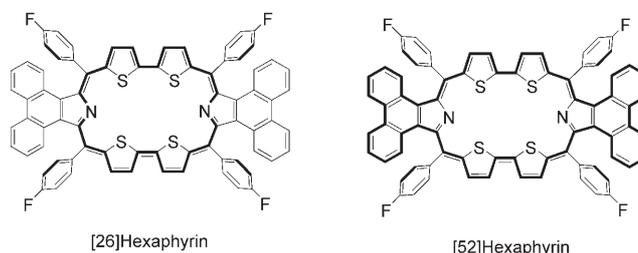


**Abbildung 4.** Absorptionsänderungen der Soret-Bande für eine 35  $\mu\text{m}$  dicke Membran von D4-1 auf einem Objektträger nach dem Eintauchen in wässrige Proben mit zunehmendem  $\text{Hg}^{2+}$ -Gehalt: Verlauf von  $A_{638}$  bei der Titration mit  $\text{Hg}^{2+}$ .

$\text{CHCl}_3$  ist; die Matrix hat somit keinen Einfluss auf das spektroskopische Verhalten von **1**. Eine Verschiebung der Soret-Bande auf 638 nm mit einem definierten isosbestischen Punkt bei 617 nm zeigt dann das Ansprechen auf  $\text{Hg}^{2+}$  an. Trägt man die Intensitätsänderungen bei 638 nm gegen die Analytkonzentration auf, erhält man eine typische Titrationskurve aus der sich eine Nachweisgrenze um 1 ppm ableiten lässt. Eine quantitative Analyse mehrerer Titrationskurven ergab akzeptable Ergebnisse für einen 1:1-Komplex mit einer Bildungskonstante  $K = (3.0 \pm 0.3) \times 10^4 \text{ M}^{-1}$ . Komplexe mit einem Ligand-Metall-Verhältnis von 1:2<sup>[7a,8]</sup> wurden weder in  $\text{H}_2\text{O}$  noch in  $\text{CHCl}_3$  gefunden. Dies ist vermutlich darauf zurückzuführen, dass die schwefelreiche Bindungsstelle von **1** für aminophile Kationen wie  $\text{Cu}^{2+}$  und  $\text{Zn}^{2+}$  nicht ausreichende affin ist, während im Fall von  $\text{Hg}^{2+}$  der Ionenradius zu groß ist. Untersuchungen zur Kreuzempfindlichkeit mit  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$  und  $\text{Na}^+$  unterstreichen die Selektivität von D4-1. Erst bei Konzentrationen über 100  $\mu\text{M}$  wächst die Intensität der Bande bei 638 nm auf das 1.03- (für  $\text{Ni}^{2+}$ ), 1.08- (für  $\text{Cd}^{2+}$  und  $\text{Pb}^{2+}$ ) und 1.15-Fache (für  $\text{Cu}^{2+}$ ) an, die anderen Ionen haben keinen Einfluss. Wie für die freie Base eines expandierten Porphyrins zu erwarten, wurde bei unseren Untersuchungen kein Einfluss des Gegenions festgestellt.<sup>[36]</sup>

Zusammenfassend haben wir über die Synthese sowie das Protonierungs- und Komplexierungsverhalten des kernmodifizierten expandierten Porphyrins **1** berichtet, das zwei Pyrrolringe mit anellierten Phenanthren-Einheiten enthält. Die Einbettung von **1** in eine Polyurethan-Membran führte zu Teststreifen für den schnellen  $\text{Hg}^{2+}$ -Nachweis. Dies ist eines der wenigen Beispiele – und das erste für Kationen – bei dem expandierte Porphyrine direkt als Sonden für wässrige Proben wirken, ohne dass aggregationsbedingte Komplikationen auftreten.<sup>[37]</sup> Die meisten bekannten Indikatorfarbstoffe können nur in organischen (oder wässrig-organischen) Lösungsmitteln oder in Kombination mit Extraktions- und Transportprotokollen verwendet werden.<sup>[5,6,9]</sup> **1** zeigt außergewöhnlich stark rotverschobene Absorptionsbanden: Die Soret-Bande liegt nahezu bei der gleichen Wellenlänge

(596 nm) wie die eines Dodecaphyrins mit 54  $\pi$ -Elektronen (604 nm).<sup>[38]</sup> Obwohl **1** formal ein [26]Hexaphyrin ist, lassen die spektroskopischen und elektrochemischen Eigenschaften vermuten, dass die Anellierung der Phenanthrenringe zu einem Farbstoff mit kreuzkonjugierten [26]- und [52]Hexaphyrin-Chromophoren führt.<sup>[39]</sup> Das weit bathochrom ver-



schobene Absorptionsspektrum spiegelt dabei gut das Sonnenspektrum in diesem Wellenlängenbereich wider<sup>[40]</sup> und zeigt zudem ein annehmbares Absorptionsvermögen mit  $\text{lge} > 4.17$  bei allen gängigen Laserwellenlängen zwischen 322 und 780 nm (z. B. HeNe-,  $\text{Ar}^+$ -, viele Dioden-Laser sowie die Harmonischen von Nd:YAG-Lasern). Für D4-1 könnte beispielsweise das ratiometrische Ansprechen auf  $\text{Hg}^{2+}$  mit einem gelben (594 nm) und einem roten (633 nm) HeNe-Laser abgefragt werden. Verbindungen wie **1** sind daher vielversprechende Kandidaten für photonische Anwendungen.<sup>[2–5]</sup> Solche Farbstoffe ließen sich ebenfalls für die faseroptische Fluorometrie und Sensorik im zweiten optischen Telekommunikationsfenster (O-Band, 1260–1310 nm)<sup>[41]</sup> einsetzen, wenn die Detektion mit FT-IR-Photolumineszenzgeräten erfolgt.

Eingegangen am 27. Juni 2007,  
veränderte Fassung am 24. September 2007  
Online veröffentlicht am 13. November 2007

**Stichwörter:** Fluoreszenz · NIR-Farbstoffe · Porphyrinoide · Quecksilber · Sensoren

- [1] J. L. Sessler, D. Seidel, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 5292–5333; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 5134–5175; S. Shimizu, N. Aratani, A. Osuka, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 4909–4918; J. L. Sessler, D.-G. Cho, M. Stepien, V. Lynch, J. Waluk, Z. S. Yoon, D. Kim, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 12640–12641; R. Misra, R. Kumar, T. K. Chandrashekar, B. S. Joshi, *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 1153–1160.
- [2] H. Rath, J. Sankar, V. PrabhuRaja, T. K. Chandrashekar, A. Nag, D. Goswami, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 11608–11609; C. Comuzzi, S. Cogoi, M. Overhand, G. A. van der Marel, H. S. Overkleeft, L. E. Xodo, *J. Med. Chem.* **2006**, *49*, 196–204; J. Ramos, M. Sirisawad, R. Miller, L. Naumovski, *Mol. Cancer Ther.* **2006**, *5*, 1176–1182.
- [3] S. Shimizu, A. Osuka, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 1319–1335; J. L. Sessler, E. Tomat, *Acc. Chem. Res.* **2007**, *40*, 371–379.
- [4] M. R. Kumar, T. K. Chandrashekar, *J. Inclusion Phenom. Mol. Recognit. Chem.* **1999**, *35*, 553–582; J. L. Sessler, S. Camiolo, P. A. Gale, *Coord. Chem. Rev.* **2003**, *240*, 17–55.
- [5] H. Furuta, M. J. Cyr, J. L. Sessler, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 6677–6678; J. Nishimoto, T. Yamada, M. Tabata, *Anal. Chim.*

- Acta* **2001**, 428, 201–208; J. M. Lintuluoto, K. Nakayama, J. Setsune, *Chem. Commun.* **2006**, 3492–3494.
- [6] A. Srinivasan, V. R. G. Anand, S. K. Pushpan, T. K. Chandrashekar, K. Sugiura, Y. Sakata, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **2000**, 1788–1793.
- [7] a) S. J. Weghorn, J. L. Sessler, V. Lynch, T. F. Baumann, J. W. Sibert, *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 1089–1090; b) S. J. Narayanan, B. Sridevi, T. K. Chandrashekar, U. English, K. Ruhlandt-Senge, *Inorg. Chem.* **2001**, 40, 1637–1645.
- [8] J. H. Kwon, T. K. Ahn, M.-C. Yoon, D. Y. Kim, M. K. Koh, D. Kim, H. Furuta, M. Suzuki, A. Osuka, *J. Phys. Chem. B* **2006**, 110, 11683–11690.
- [9] X.-J. Zhu, S.-T. Fu, W.-K. Wong, J.-P. Guo, W.-Y. Wong, *Angew. Chem.* **2006**, 118, 3222–3226; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 3150–3154.
- [10] K. Rurack, M. Kollmannsberger, U. Resch-Genger, J. Daub, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 968–969; J. V. Ros-Lis, R. Martínez-Máñez, K. Rurack, F. Sancenón, J. Soto, M. Spieles, *Inorg. Chem.* **2004**, 43, 5183–5185.
- [11] Z. Shen, H. Röhr, K. Rurack, H. Uno, M. Spieles, B. Schulz, G. Reck, N. Ono, *Chem. Eur. J.* **2004**, 10, 4853–4871; Y.-H. Yu, A. B. Descalzo, Z. Shen, H. Röhr, Q. Liu, Y.-W. Wang, M. Spieles, Y.-Z. Li, K. Rurack, X.-Z. You, *Chem. Asian J.* **2006**, 1, 176–187.
- [12] Gemäß dem Prinzip von harten und weichen Säuren und Basen (HSAB): R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, 85, 3533–3539.
- [13] A. Srinivasan, V. M. Reddy, S. J. Narayanan, B. Sridevi, S. K. Pushpan, M. Ravikumar, T. K. Chandrashekar, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 2710–2713; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 2598–2601.
- [14] A. Srinivasan, S. K. Pushpan, M. Ravikumar, T. K. Chandrashekar, R. Roy, *Tetrahedron* **1999**, 55, 6671–6680.
- [15] T. D. Lash, *J. Porphyrins Phthalocyanines* **2001**, 5, 267–288.
- [16] Es sind nur wenige solche expandierte Porphyrine bekannt: a) J.-Y. Shin, H. Furuta, A. Osuka, *Angew. Chem.* **2001**, 113, 639–641; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 619–621; b) H. Hata, H. Shinokubo, A. Osuka, *Angew. Chem.* **2005**, 117, 954–957; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 932–935; c) Y. Inokuma, T. Matsunari, N. Ono, H. Uno, A. Osuka, *Angew. Chem.* **2005**, 117, 1890–1894; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 1856–1860; d) P. K. Panda, Y.-J. Kang, C.-H. Lee, *Angew. Chem.* **2005**, 117, 4121–4123; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 4053–4055; e) W. Maes, J. Vanderhaeghen, W. Dehaen, *Chem. Commun.* **2005**, 2612–2614.
- [17] K. M. Hossain, T. Kameyama, T. Shibata, K. Takagi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2001**, 74, 2415–2420.
- [18] A. Ulman, J. Manassen, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, 97, 6540–6544.
- [19] Röntgenstrukturanalyse von **1**:  $C_{76}H_{40}F_4S_4N_2 \cdot 4CHCl_3$ ,  $M_r = 1662.938$ , Kristallgröße  $0.10 > 0.08 > 0.07 \text{ mm}^3$ , monoklin C2/c (No. 15),  $a = 26.880(5)$ ,  $b = 25.710(5)$ ,  $c = 20.240(5) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 119.23(0)^\circ$ ,  $V = 12206(34) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 8$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.54 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $T = 293(2) \text{ K}$ , 23066 gemessene Reflexe, 6555 Reflexe mit  $[I > 2\sigma(I)]$ .  $R = 0.0550$ ,  $R_w = 0.0972$ ,  $GOF = 0.881$ . CCDC-659352 enthält die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos beim Cambridge Crystallographic Data Centre über [www.ccdc.cam.ac.uk/data\\_request/cif](http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif) erhältlich.
- [20] S. Shimizu, R. Taniguchi, A. Osuka, *Angew. Chem.* **2005**, 117, 2265–2269; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 2225–2229.
- [21] M. Meot-Ner, A. D. Adler, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, 97, 5107–5111; L. R. Milgrom, J. P. Hill, S. Bone, *Adv. Mater. Opt. Electron.* **1993**, 2, 143–147.
- [22] J. L. Sessler, T. Morishima, V. Lynch, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 1018–1020; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 977–980.
- [23] J. D. Spence, T. D. Lash, *J. Org. Chem.* **2000**, 65, 1530–1539.
- [24] Z. S. Yoon, J. H. Kwon, M.-C. Yoon, M. K. Koh, S. B. Noh, J. L. Sessler, J. T. Lee, D. Seidel, A. Aguilar, S. Shimizu, M. Suzuki, A. Osuka, D. Kim, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 14128–14134. Über das Spektrum des Dikations von **6** wurde dort nicht berichtet.
- [25] H.-J. Xu, Z. Shen, T. Okujima, N. Ono, X.-Z. You, *Tetrahedron Lett.* **2006**, 47, 931–934.
- [26] M. Suzuki, M.-C. Yoon, D. Y. Kim, J. H. Kwon, H. Furuta, D. Kim, A. Osuka, *Chem. Eur. J.* **2006**, 12, 1754–1759.
- [27] T. K. Ahn, J. H. Kwon, D. Y. Kim, D. W. Cho, D. H. Jeong, S. K. Kim, M. Suzuki, S. Shimizu, A. Osuka, D. Kim, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 12856–12861.
- [28] Von uns wurde hier keine kürzerwellige Fluoreszenz gefunden, wie sie für **7** in Lit. [30] und in J.-H. Ha, G. Y. Jung, M.-S. Kim, Y. H. Lee, K. Shin, Y.-R. Kim, *Bull. Korean Chem. Soc.* **2001**, 22, 63–67 beschrieben wurde.
- [29] J. Mack, Y. Asano, N. Kobayashi, M. J. Stillman, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 17697–17711.
- [30] A. Srinivasan, M. R. Kumar, R. P. Pandian, S. Mahajan, K. S. Pushpan, B. Sridevi, S. J. Narayanan, T. K. Chandrashekar, *J. Porphyrins Phthalocyanines* **1998**, 2, 305–314.
- [31] F. Zahir, S. J. Rizwi, S. K. Haq, R. H. Khan, *Environ. Toxicol. Pharmacol.* **2005**, 20, 351–360; L. D. Hylander, M. Meili, *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* **2005**, 35, 1–36.
- [32] J. V. Ros-Lis, M. D. Marcos, R. Martínez-Máñez, K. Rurack, J. Soto, *Angew. Chem.* **2005**, 117, 4479–4482; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 4405–4407.
- [33] P. Pallavicini, Y. A. Diaz-Fernandez, F. Foti, C. Mangano, S. Patroni, *Chem. Eur. J.* **2007**, 13, 178–187; L. Feng, Z. Chen, *Sens. Actuators B* **2007**, 122, 600–604; E. M. Nolan, S. J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 5910–5918; weitere Beispiele sind in den Hintergrundinformationen aufgeführt.
- [34] I. Oehme, O. S. Wolfbeis, *Mikrochim. Acta* **1997**, 126, 177–192; C.-L. Hea, F.-L. Ren, X.-B. Zhang, Z.-X. Han, *Talanta* **2006**, 70, 364–369; C. Cano-Raya, M. D. Fernández-Ramos, J. Gómez-Sánchez, L. F. Capitán-Vallvey, *Sens. Actuators B* **2006**, 117, 135–142.
- [35] B. M. Weidgans, C. Krause, I. Klimant, O. S. Wolfbeis, *Analyst* **2004**, 129, 645–650; experimentelle Details sind in den Hintergrundinformationen enthalten.
- [36] **1** ist ebenfalls photostabil und zeigt nach 15 min Bestrahlung mit 10.1 mW (bestrahlte Fläche von 0.5 cm<sup>2</sup>) bei 532 nm keine Zersetzung.
- [37] K. Umezawa, K. Tohda, X. M. Lin, J. L. Sessler, Y. Umezawa, *Anal. Chim. Acta* **2001**, 426, 19–32; J. L. Sessler, J. M. Davis, V. Král, T. Kimbrough, V. Lynch, *Org. Biomol. Chem.* **2003**, 1, 4113–4123.
- [38] R. Kumar, R. Misra, T. K. Chandrashekar, *Org. Lett.* **2006**, 8, 4847–4850.
- [39] Beide Merkmale sind entscheidend: die Hückel-[4n + 2]-Aromatizität des [26]Chromophors und die zusätzlichen  $\pi$ -Elektronen entlang der [52]Trajektorie. Zudem können die nahezu in der Ebene liegenden meso-Substituenten ebenfalls wechselwirken. Wenn der [26]Kern durch Reduktion in einen [28]Kern umgewandelt wird, geht die Aromatizität verloren, was sich in drastischen hypso- und hypochromen Verschiebungen widerspiegelt (siehe die Hintergrundinformationen).
- [40] *RCA Electro-Optics Handbook*, RCA Commercial Engineering, Harrison, NJ, **1974**, S. 61–63.
- [41] *ITU-T Recommendations, Series G: Transmission Systems and Media, Digital Systems and Networks, Optical system design and engineering*, Supplement 39, International Telecommunication Union (ITU), Genf, **2006**, S. 5.