

# Die vielseitige Chemie von Bodipy-Fluoreszenzfarbstoffen\*\*

Gilles Ulrich, Raymond Ziessel\* und Anthony Harriman

Bodipy · Energieübertragung · Farbstoffe/Pigmente ·  
Fluoreszenzsonden · Lumineszenz

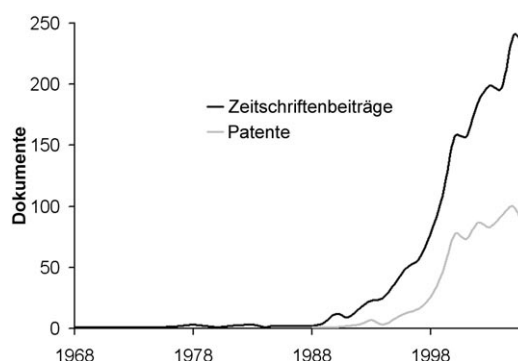
Im Gedenken an Charles Mioskowski

**O**rganische Luminophore wurden lange nur in biologischen Markierungsverfahren und bestimmten analytischen Nachweisen angewendet, doch in jüngster Zeit werden auch neuartige organische elektronische Materialien und Farbstoffe für die aufstrebende Nanotechnologie entwickelt. Unter vielen verschiedenartigen Fluoreszenzfarbstoffen erwiesen sich dabei die Bodipy-Farbstoffe, die zunächst als Lumineszenzmarker und Laserfarbstoffe entwickelt worden waren, als besonders geeignet. Dieser „kleinen Schwester des Porphyrins“ scheinen große Perspektiven offenzustehen.

## 1. Einleitung

Fluoreszenzfarbstoffe sind zwar schon seit fast einem Jahrhundert bekannt, doch Entwicklungen in fächerübergreifenden Forschungsgebieten wie Diagnostik und organischen Elektrolumineszenzeinheiten haben das Interesse an neuartigen emittierenden Farbstoffen wieder verstärkt. Heute sind unzählige Klassen von stark fluoreszierenden organischen Verbindungen bekannt, darunter auch die vielseitigen Difluoroboraindacene (abgeleitet von 4,4-Difluoro-4-borata-3a-azonia-4a-aza-s-indacen, im Folgenden abgekürzt als F-Bodipy), die in den vergangenen zwei Jahrzehnten immer beliebter geworden sind. Die ersten Vertreter wurden durch Treibs und Kreuzer zwar schon 1968 beschrieben,<sup>[1]</sup> die Verbindungsklasse wurde jedoch bis zum Ende der 1980er Jahre nur wenig beachtet.<sup>[2]</sup> Danach wurde die mögliche Verwendung zur Biomarkierung erkannt,<sup>[3]</sup> und einige der neu konzipierten Bodipy-Farbstoffe<sup>[4]</sup> gelangten sogar zur Kommerzialisierung. Dadurch wurde Bodipy in Biochemie und Biologie als photostabiler Ersatz des Fluoresceins be-

kannt, und die Anzahl der Veröffentlichungen und Patente stieg Mitte der 1990er Jahre sprunghaft an (Abbildung 1). Über die Verwendung als leistungsfähiger Farbstoff zur Biomar-



**Abbildung 1.** Die Zahl wissenschaftlicher Veröffentlichungen zu Bodipy-Fluorophoren pro Jahr (Quelle: CAS).

kierung hinaus eignen sich Bodipy-Farbstoffe für den Einsatz in abstimmbaren Lasern.<sup>[5]</sup> Zu Beginn des 21. Jahrhundert folgten zahllose Patente über weitere Biomarkierungsverfahren, Farb- oder Tintenformulierungen und Elektrolumineszenzbauteile. Parallel dazu erschienen weitere grundlegende Untersuchungen zur chemischen Reaktivität und zu den photophysikalischen Eigenschaften. Ein weiterer Anstieg der Zahl an Patenten und Forschungsarbeiten bestätigte die Vielseitigkeit der Fluorophore: Im Jahr 2006 beschäftigten sich 729 Patente und 1074 Zeitschriftenartikel mit den vielfältigen Anwendungen von Bodipy-Farbstoffen.<sup>[6]</sup> Zur allgemeinen Beliebtheit dieser Materialien tragen die hervorragende thermische und photochemische Stabilität, die hohen Fluoreszenzquantenausbeuten, eine vernachlässigbare Bil-

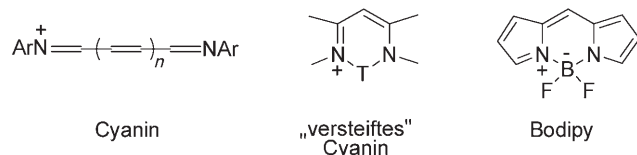
[\*] Dr. G. Ulrich, Dr. R. Ziessel  
LCM, ECPM, UMR 7509  
CNRS-Universität Louis Pasteur  
25 rue Becquerel, 67087 Strasbourg Cedex 02 (Frankreich)  
Fax: (+33) 3-9024-2689  
E-Mail: ziessel@chimie.u-strasbg.fr  
Prof. Dr. A. Harriman  
Molecular Photonics Laboratory  
School of Natural Sciences  
Bedson Building, University of Newcastle  
Newcastle upon Tyne, NE1 7RU (Großbritannien)

[\*\*] Bodipy, abgeleitet von Bordipyromethen, steht für Dipyrrromethen-bordifluorid, 4,4-Difluoro-4-borata-3a-azonia-4a-aza-s-indacen.

dung des Triplettzustands, ein breites Absorptionsspektrum sowie die gute Löslichkeit und chemische Beständigkeit bei.

## 2. Synthese

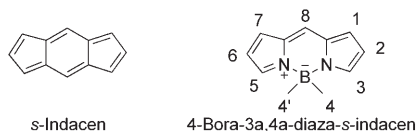
Die Komplexierung der Dipyrromethen-Einheit mit einem Bortrifluorid-Reagens führt zur Bildung einer Dipyrromethenbortrifluorid-Struktur, die als „versteifter“ Monomethincyanin-Farbstoff angesehen werden kann (Abbildung 2).



**Abbildung 2.** Grundlegende Arten von Cyaninstrukturen. T = Brücke.

Die festgelegte Struktur der Dipyrromethenbor-Gruppe resultiert in ungewöhnlich hohen Fluoreszenzausbeuten. Das konjugierte  $\pi$ -Elektronensystem im organischen Grundgerüst kann durch Anellierung geeigneter Gruppen oder durch Anfügen konjugationsfähiger Einheiten an einen oder beide Pyrrolringe erweitert werden.

Dieser Strukturtyp wird mit Bezug auf die tricyclische Kohlenstoffstammverbindung üblicherweise als Bora-diazaindacen beschrieben, wobei die Nummerierung der Positionen analog zur Stammverbindung erfolgt (Abbildung 3). Übereinstimmend mit Porphyrinsystemen wird die 8-Position



**Abbildung 3.** Nummerierungsschema für das von Indacen abgeleitete Bodipy-Gerüst.

häufig als *meso*-Position bezeichnet. Die Entwicklung von Bodipy-Farbstoffen, in denen die Fluoratome ausgetauscht waren, hatte die Einführung eines ergänzenden Ausdrucks für das 4,4'-Substitutionsmuster zur Folge: F für Fluor, C für Carbocyclus, E für Ethinyl und O für Sauerstoff. Die absorptions- und fluoreszenzspektroskopischen Eigenschaften der Bodipy-Farbstoffe werden stark durch den Grad der Elektronendelokalisation um das zentrale Cyaningerüst beeinflusst sowie, zu einem gewissen Maß, durch die Donor- und Akzeptoreigenschaften der Substituenten an den Pyrrolringen, die in fast allen Bodipy-Farbstoffen Alkylgruppen tragen.

### 2.1. Grundlegende Verfahren

Der Aufbau der Dipyrromethen-Einheit beruht auf der Pyrrolkondensation, die ursprünglich für die Synthese be-



Gilles Ulrich wurde 1970 in Straßburg (Frankreich) geboren. Er promovierte 1996 bei Dr. R. Ziessel mit einer Arbeit über stabile Nitroxylradikale und lumineszierende Lanthanoidkomplexe. Nach Postdoc-Aufenthalten bei Prof. H. Iwamura (Universität Kyushu, Japan), Dr. J. J. Wolff (Universität Heidelberg) und Dr. F. Arnaud-Neu (ULP Straßburg) ging er 1999 an die Université Paul Sabatier, Toulouse (Frankreich). Seit 2002 arbeitet er wieder mit R. Ziessel zusammen. Zu seinen Forschungsinteressen gehört die Entwicklung funktioneller organischer Fluorophore auf Bodipy-Basis.



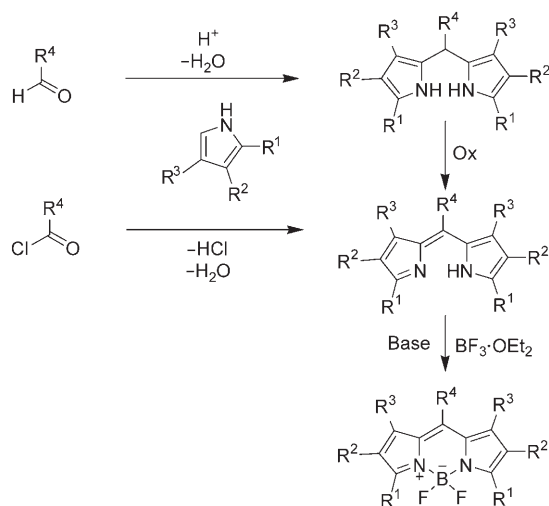
Raymond Ziessel ist Direktor des Laboratoire de Recherche en Chimie Moléculaire an der École européenne de Chimie, Polymères et Matériaux (ECPM) in Straßburg. Seine Forschungsinteressen konzentrieren sich auf die Anwendung von Kohlenstoff-nanostrukturen, die mit Clustern bestimmter Größen beladen sind und der Vektorisierung von Mikrowellen und der heterogenen Katalyse dienen, sowie auf Nanokristalle für die Energieumwandlung. Er schrieb mehr als 350 Beiträge für Zeitschriften und Monographien und ist Coautor von 10 PCT-Patenten.



Anthony Harriman arbeitete 14 Jahre an der Royal Institution of Great Britain als Dewar Research Fellow und Assistant Director des Davy-Faraday Research Laboratory. 1988 wurde er Direktor des Center for Fast Kinetics Research (CFKR) an der University of Texas in Austin, von der er 1999 an das Department of Chemistry der University of Newcastle wechselte. Seine Forschung befasst sich mit Aspekten der Biophysik, insbesondere elektronischen Wechselwirkungen in DNA, und molekularer Photoelektronik. Er ist Autor von über 350 Publikationen.

stimmter Porphyrine entwickelt wurde. Eine stark elektrophile Carbonylverbindung (ein Säureanhydrid/-chlorid oder ein Aldehyd) dient zur Bildung der Methenbrücke zwischen zwei Pyrroleinheiten, die gewöhnlich an einer der Positionen neben dem Stickstoffatom substituiert sind, um eine Polymerisation oder Porphyrinbildung zu vermeiden. Nichtsubstituierte Pyrrole müssen im Überschuss eingesetzt werden, um zufriedenstellende Ausbeuten der entsprechenden Dipyrromethene zu erhalten.<sup>[7,8]</sup> Nach Komplexierung mit  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  in Gegenwart einer Base (z.B. eines tertiären Amins) führt dieser Syntheseweg schnell zu symmetrischen F-Bodipy-Farbstoffen (Schema 1).<sup>[5,9]</sup>

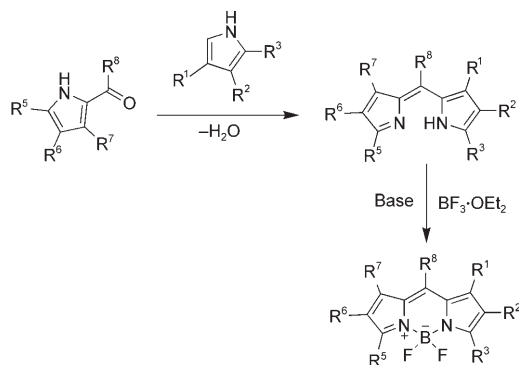
Mit dieser Methode wurden ausgehend von leicht zugänglichen Pyrrolen zahlreiche Bodipy-Einheiten aufgebaut, wobei man sich darauf konzentrierte, die Substituenten in 8-Position abzuwandeln.<sup>[10–12]</sup> Diese Strategie ermöglichte es, ausgewählte Gruppen unmittelbar am Bodipy-Fluorophor anzuknüpfen ohne dessen optische Eigenschaften einschneidend zu verändern. Solche Verfahren vermeiden Probleme durch sterische Hinderung und verändern kaum die Elektronendichte an der Bodipy-Einheit. Ein wesentlicher Punkt



**Scheme 1.** Allgemeine Synthese symmetrischer F-Bodipy-Farbstoffe. Die Base entfernt das im letzten Schritt gebildete HF.

ist, dass Substituenten an den Pyrrolringen die Rotation eines aromatischen Substituenten in 8-Position einschränken, so dass dieser sich orthogonal zum Chromophor anordnet und die elektronische Kopplung minimiert ist. Zahlreiche chemische Sensoren wurden mit dieser Methode entworfen (siehe Abschnitt 4), die weiterhin eines der gängigsten Syntheseverfahren für funktionalisierte Bodipy-Farbstoffe darstellt.

Unsymmetrische Bodipy-Farbstoffe werden meistens durch die Kondensation eines Carbonylpyrrols mit einem Pyrrol erhalten, das nicht an der 2-Position substituiert ist. Viele biologische Bodipy-Marker<sup>[3,4]</sup> wurden mit dieser Methode synthetisiert (Schema 2). Mithilfe eines ähnlichen



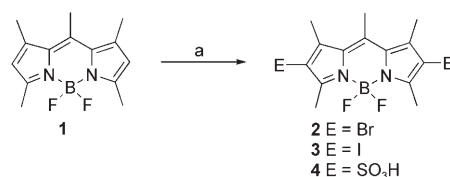
**Scheme 2.** Allgemeine Synthese unsymmetrischer F-Bodipy-Farbstoffe.

Verfahrens kann an der 8-Position eine aktive Carboxylatgruppe eingeführt werden. Dieser Syntheseweg ist für die Herstellung großer Farbstoffmengen geeignet, wobei der Lösungsmittelverbrauch aber als Kostenfaktor ins Gewicht fällt. Die Reinigung geschieht am besten durch Säulenchromatographie und Umkristallisieren. Im Allgemeinen können diese Materialien chromatographisch gut getrennt und hochrein erhalten werden.

## 2.2. Modifizierung des Bodipy-Kerns

### 2.2.1 Elektrophile Substitution

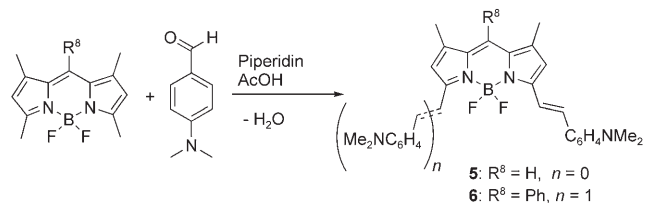
Treibs und Kreuzer<sup>[1]</sup> bemerkten als erste, dass F-Bodipy-Farbstoffe ohne Substituenten in 2- und 6-Position in Gegenwart von Chlorsulfonsäure bereitwillig elektrophile Substitutionen eingehen. Diese hohe Reaktivität nutzten Boyer und Mitarbeiter später, um wasserlösliche Analoga zu synthetisieren.<sup>[13]</sup> In fast der gleichen Weise können andere Elektrophile eingeführt werden, sodass ein einfacher Weg zu F-Bodipy-Farbstoffen mit Brom-<sup>[14]</sup> oder Iodsubstituenten<sup>[15]</sup> offensteht, die für weitere Modifizierungen verfügbar sind (Schema 3). Bei dieser Methode treten die Substitutionen selektiv in 2- und 6-Position auf, und die B-F-Bindungen bleiben erhalten.



**Scheme 3.** Ein allgemeines Verfahren für die elektrophile Substitution an der F-Bodipy-Einheit. a) Elektrophil in wasserfreiem Lösungsmittel.

### 2.2.2 Aktive Methylgruppen

Ein F-Bodipy-Kern mit Methylgruppen an den 3- und 5-Positionen kann an den Methylkohlenstoffatomen chemisch modifiziert werden. Die Methylgruppen lassen sich unter milden Bedingungen deprotonieren, und die resultierenden Intermediate addieren leicht an einen elektronenreichen aromatischen Aldehyd unter Bildung einer Styrylgruppe (Schema 4).<sup>[3,16,17]</sup> Dieses Syntheseverfahren wurde einge-



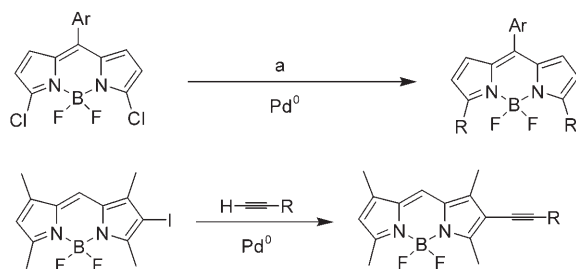
**Scheme 4.** Die Einführung von Styrylgruppen durch Kondensation mit einem Aldehyd. Ac = Acetyl.

setzt, um das konjugierte  $\pi$ -Elektronensystem zu vergrößern, was eine ausgeprägte bathochrome Verschiebung des Maximums im Absorptions- und Fluoreszenzspektrum zur Folge hat. Das intermediäre Carbeniumion lässt sich in situ oxidieren, sodass das 3-Formylderivat in beachtlicher Ausbeute entsteht.<sup>[17]</sup>

### 2.2.3 Metallkatalysierte Kreuzkupplung

Halogenatome direkt am Bodipy-Kern oder an einem Arylring erleichtern die Vergrößerung der Konjugationslänge

und den Aufbau komplizierter Strukturen durch palladiumkatalysierte Kupplungen.<sup>[18]</sup> Ein Halogenatom kann in den F-Bodipy-Kern über ein entsprechend substituiertes Pyrrol,<sup>[19]</sup> chlorierte Dipyrrromethen-Vorstufen<sup>[20]</sup> oder durch elektrophile Substitution an der Bodipy-Einheit eingeführt werden.<sup>[12]</sup> Sonogashira-, Heck-, Stille- oder Suzuki-Kupplungen wurden angewendet, um Ethinyl-, Ethenyl- und Arylgruppen an das F-Bodipy-Gerüst anzuknüpfen (Schema 5). Bemerkenswert ist, dass die B-F-Bindungen auch unter den Bedingungen solcher Kreuzkupplung beständig sind.

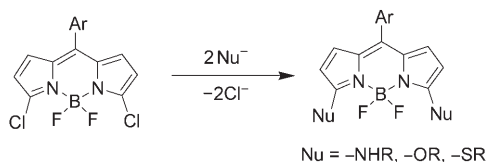


**Schema 5.** Palladiumkatalysierte Kreuzkupplungen am F-Bodipy-Kern. a) Reagentien:  $\text{SnPh}_4$  ( $R = \text{Ph}$ ),  $\text{ClC}_6\text{H}_4\text{B}(\text{OH})_2$  ( $R = p\text{-ClC}_6\text{H}_4$ ), oder Styrol ( $R = \text{CHCHPh}$ ) oder Phenylacetylen ( $R = \text{C}\equiv\text{CPh}$ ).

Synthesen von F-Bodipy-Farbstoffen ausgehend von 4-Iodobenzoylchlorid<sup>[21]</sup> führen zu Fluoreszenzmaterialien, an die mit ähnlichen Palladium(0)-katalysierten Reaktionen einfach Aryl- oder Heteroarylgruppen angehängt werden können. Diese Methode ist vorteilhaft, um molekulare Mehrkomponentensysteme zusammenzufügen, die zu einer intramolekularen Energie- und/oder Elektronenübertragung imstande sind (siehe Abschnitt 3.1).

#### 2.2.4. Nucleophile Substitution

Gute Abgangsgruppen wie Chloratome an der 3- und 5-Position eines F-Bodipy-Farbstoffs ermöglichen die Einführung von Amino- oder Alkoxygruppen durch nucleophile Substitution (Schema 6).<sup>[22]</sup> Eine Thiomethylgruppe an der 8-Position ist in Gegenwart eines Amins ebenfalls eine effektive Abgangsgruppe.<sup>[23]</sup>

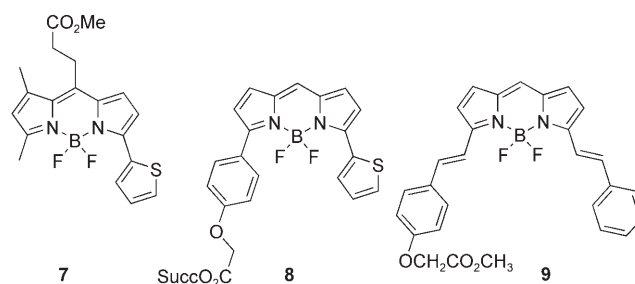


**Schema 6.** Nucleophile Substitution an der 3- und 5-Position eines F-Bodipy-Farbstoffs.

#### 2.3. Ausdehnung des $\pi$ -Elektronensystems

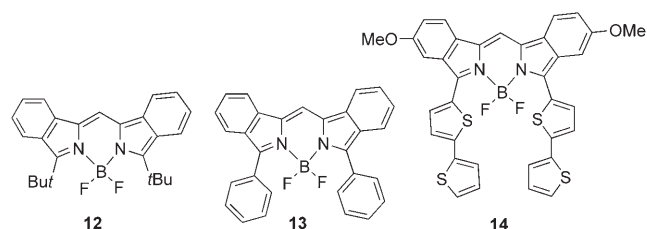
Um F-Bodipy-Farbstoffe mit fernroter oder NIR-Fluoreszenz zu gewinnen, muss das delokalisierte System ausgedehnt werden. Zu diesem Zweck stehen mehrere Strategien

zur Verfügung. Die direkteste Methode ist die Synthese von Pyrrolderivaten mit Phenyl-, Vinyl- oder Thienylgruppen an der 3-Position (Abbildung 4).<sup>[24,25]</sup>



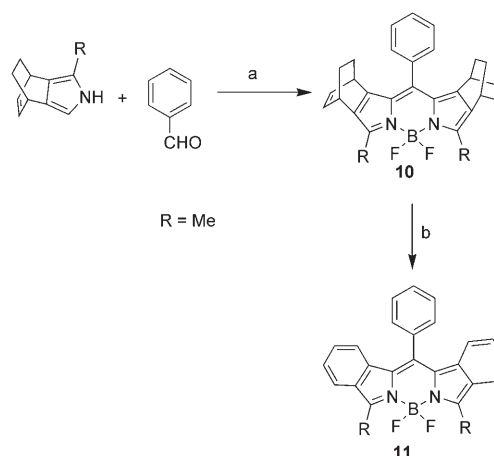
**Abbildung 4.** F-Bodipy-Farbstoffe mit erweiterten  $\pi$ -Systemen.

Auf Derivaten benzanellierter Pyrrole beruht eine alternative Strategie zur Einführung einer bathochromen Verschiebung (Abbildung 5), Isoindole sind allerdings nicht für



**Abbildung 5.** F-Bodipy-Farbstoffe mit Bis(isoindol)methen-Kern.

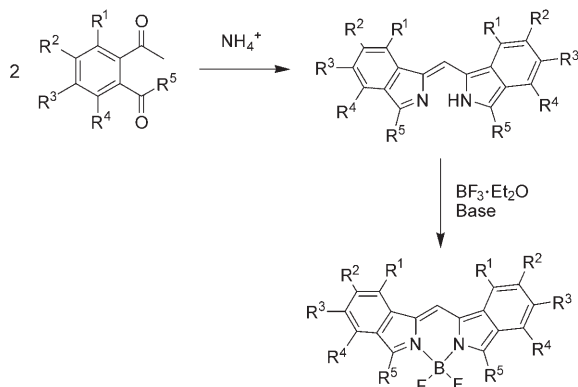
die in Schema 1 dargestellte Syntheseroute geeignet. Urano et al. wiesen aber nach,<sup>[26a]</sup> dass das Isoindol-Gerüst durch eine Retro-Diels-Alder-Reaktion demaskiert werden kann (Schema 7). Dieses Verfahren eröffnet einen indirekten Zugang zu funktionalisierten F-Bodipy-Farbstoffen mit Isoindol-Fragmenten.



**Schema 7.** Eine Retro-Diels-Alder-Reaktion zur Erweiterung der konjugierten Systems eines F-Bodipy-Farbstoffs. Bedingungen: a) Trifluoressigsäure; 4,5-Dichlor-3,6-dioxo-1,2-benzoldinitril (DDQ),  $i\text{Pr}_2\text{NEt}$ ,  $\text{BF}_3\cdot\text{OEt}_2$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ; b)  $220^\circ\text{C}$ , 30 min.



Ähnliche Farbstoffe sind durch Kondensation von *ortho*-Diacetophenon mit einem Ammoniumsalz und nachfolgende Komplexierung an Bor erhältlich (Schema 8).<sup>[27]</sup> Eine an-

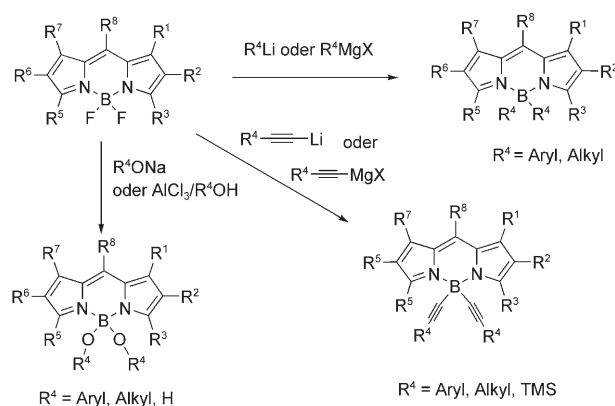


**Schema 8.** Synthese von Bis(isoindol)methenbor-Derivaten aus zwei Äquivalenten *ortho*-Diacetylbenzol (Einzelheiten siehe Lit. [27]).

dersartige Strategie, langwellig absorbierende Bodipy-Farbstoffe aufzubauen, beruht auf der chemischen Modifizierung des Bodipy-Gerüsts (Abbildung 5). Einer dieser Synthesewege zur Ausdehnung der  $\pi$ -Elektronendelokalisation ist die Bildung einer Styrylgruppe an der 3-Position der Bodipy-Einheit durch die Reaktion einer Methylgruppe mit einem Aldehyd unter basischen Bedingungen. Alternativ kann eine Wittig-Reaktion an einem geeigneten Aldehyd ausgeführt werden.<sup>[13]</sup> Diese Strategie wurde kürzlich mit beachtlichem Erfolg angewendet, um eine neue Klasse ratiometrischer Fluoreszenzsensoren hervorzubringen (siehe Abschnitt 4).

#### 2.4. Modifizierung am Borzentrum

Bevor Murase et al. ein Patent einreichten,<sup>[28]</sup> in dem sie den Austausch der Fluoratome gegen Arylgruppen beschrieben, gab es nur wenige Versuche, die Fluoratome in F-Bodipy-Farbstoffen zu substituieren. In diesem Fall wurde der Austausch durch Phenylmagnesiumchlorid vorgenommen. Ulrich, Ziessel und Mitarbeiter<sup>[29]</sup> entwickelten das Verfahren weiter und setzten Organometallreagentien ein, um Aryl-,<sup>[30]</sup> Ethinylaryl-<sup>[31]</sup> und Ethinylgruppen<sup>[32]</sup> anstelle der Fluoratome einzuführen. Auf diese Weise wurde eine Bibliothek äußerst stabiler C-Bodipy- und E-Bodipy-Farbstoffe sowie neuartige Diaden und kaskadenartige Farbstoffe erhalten. Je nach Substrat wurden Organolithium- oder Grignard-Reagentien zur Substitution der Fluoratome verwendet (Schema 9). Die photophysikalischen Eigenschaften der neuen Farbstoffe werden in Abschnitt 3 besprochen, es sei aber hier schon betont, dass diese einfache Strategie die Einsatzmöglichkeiten von Bodipy-Farbstoffen stark erweitert hat. Insbesondere sind nun Systeme mit verschiedenartigen Gruppen in *meso*-Stellung und am Borzentrum zugänglich. Die Methode führte auch zu molekularen Triaden und Tetraden, die bisher nicht vorstellbar waren.



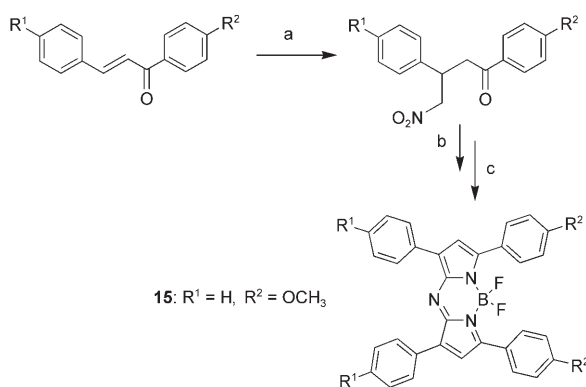
**Schema 9.** Modifizierung am Borzentrum. TMS = Trimethylsilyl.

Der erste O-Bodipy-Farbstoff war durch Substitution der Fluoratome mit *o*-Phenoxygruppen an der 3- und 5-Position des Bodipy-Grundkörpers in Gegenwart von  $\text{BBr}_3$  zugänglich.<sup>[33]</sup> Hiroyuki et al. beschrieben die Substitution der Fluoratome mit Natriumalkoxiden (Schema 9) oder -thiolaten in einem Patent.<sup>[34]</sup> Dieses Verfahren wurde vor kurzem angewendet, um die Reduktionspotentiale von Fluoreszenzsensoren für die Stickstoffoxid-Detektion abzustimmen.<sup>[35]</sup> Ferner sind die Fluoratome auch in Gegenwart starker Lewis-Säuren gegen Substrate mit Hydroxygruppen austauschbar.<sup>[36]</sup>

#### 2.5. Verwandte Strukturen

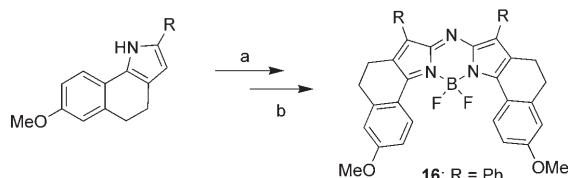
Seit kurzem besteht ein verstärktes Interesse an 4-Bora-3a,4a,8-triazaindacen-Farbstoffen (Azabodipy-Farbstoffen) wegen ihrer kräftigen Fluoreszenz im fernen Rot und im NIR. Das freie Elektronenpaar des Stickstoffatoms in der 8-Position scheint die Lage der Orbitale des Cyaningerüsts zu beeinflussen und den HOMO-LUMO-Abstand gegenüber ähnlich substituierten F-Bodipy-Farbstoffen zu verringern. Elektrochemische Messungen und Molekülorbitalrechnungen konnten diesen Effekt bestätigen, der zur Rotverschiebung der Absorptions- und Emissionsmaxima führt. Bei den Azabodipy-Farbstoffen richtete sich das Augenmerk bislang hauptsächlich auf die Azadipyromethen-Vorstufe, die dann üblicherweise an ein Borzentrum mit Fluoratomen koordiniert wurde. Über diesen Strukturtyp berichteten zuerst Boyer und Morgan,<sup>[37]</sup> die die Azadipyromethen-Vorstufe durch Kondensation von Hydroxylamin mit 1-Oxopropionitril erhielten<sup>[38]</sup> und anschließend mit  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  komplexierten. Die Synthesen symmetrischer und unsymmetrischer Azabodipy-Farbstoffe gehen in erster Linie auf die Arbeitsgruppen von O'Shea und Carreira zurück. Anwendungen zur Biomarkierung, als Sensibilisatoren in der photodynamischen Therapie<sup>[39]</sup> und als Lumineszenzsensoren für Protonen<sup>[40]</sup> sind denkbar.

Die Methode von O'Shea beruht auf der Addition von Nitromethan an ein Chalkon mit nachfolgender Kondensation mit einem Ammoniumsalz (Schema 10).<sup>[41]</sup> Dagegen erhielten Carreira und Zhao Azabodipy-Farbstoffe mit festgelegter Konformation durch die Umsetzung von 2,4-Diaryl-



**Schema 10.** Synthese eines Azabodipy-Farbstoffs. Bedingungen: a)  $\text{CH}_3\text{NO}_2$ ,  $\text{HNEt}_2$ ,  $\text{MeOH}$ ,  $\Delta$ ; b)  $\text{NH}_4\text{OAc}$ ; c)  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ , Hünig-Base, RT.

pyrrolen mit  $\text{NaNO}_2$  in Essigsäure/Essigsäureanhydrid (Schema 11).<sup>[42]</sup> Die F-Azabodipy-Farbstoffe wurden jeweils nach Komplexierung mit  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  in Gegenwart der Hünig-Base *N,N*-Diisopropylethylamin isoliert.



**Schema 11.** Die alternative Synthese eines konformativ eingeschränkten Azabodipy-Farbstoffs. Bedingungen: a)  $\text{HOAc}$ ,  $\text{Ac}_2\text{O}$ ,  $\text{NaNO}_2$ ; b)  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ , Hünig-Base, RT.

### 3. Optische Eigenschaften: Energieübertragung

Die Molekülstruktur von Bodipy-Farbstoffen lässt sich einfach modifizieren, um die optischen Eigenschaften anzupassen und Erkennungsstellen für zahlreiche Analyten einzuführen. Die Farbstoffe haben Absorptionsspektren mit scharfen Banden (typische Halbwertsbreite: 25–35 nm) und großen molaren Absorptionskoeffizienten ( $40\,000$ – $110\,000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) und zeichnen sich durch hohe Fluoreszenzausbeuten (60–90 %), langlebige angeregte Singulettzustände (Lebensdauer: 1–10 ns), ausgezeichnete chemische und photochemische Stabilität in Lösung und im festen Zustand sowie durch vielseitige Ladungstransfer-Eigenschaften aus. Ferner ist die gute Löslichkeit in den meisten üblichen Solventien (ausgenommen Wasser) zu erwähnen. Im Allgemeinen aggregieren die Bodipy-Farbstoffe in Lösung nicht. Die in Lösung oder auf Folien aufgenommenen Absorptionsspektren weisen starke Banden mit einer deutlichen Schwingungsfeinstruktur für den  $\text{S}_0$ - $\text{S}_1$ -Übergang auf sowie schwächere Banden infolge des Übergangs vom  $\text{S}_0$ - in den  $\text{S}_2$ -Zustand. Für beide Übergänge sind gewöhnlich Schwingungsfeinstrukturen mit 1200 bis  $1400 \text{ cm}^{-1}$  Abstand erkennbar, die für das  $\text{C}=\text{C}$ -Gerüst des Bodipy-Kerns typisch sind. Nach einer Anregung in den  $\text{S}_1$ - oder  $\text{S}_2$ -Zustand wird eine starke Fluores-

zenz aus dem  $\text{S}_1$ -Zustand beobachtet, deren Bande spiegelsymmetrisch zur Absorptionsbande niedrigster Energie ist. Der  $\text{S}_2$ -Zustand scheint ausschließlich durch interne Konversion zu relaxieren, denn ausgehend von diesem Niveau wurde keine Fluoreszenz detektiert. Tabelle 1 zeigt ausgewählte spektroskopische Daten.

Unter den meisten experimentellen Bedingungen ist das Abklingen der Fluoreszenz gut durch eine monoexponentielle Kinetik zu beschreiben. Im Allgemeinen sind die Geschwindigkeitskonstanten des Strahlungsprozesses mit ca.  $10^8 \text{ s}^{-1}$  wegen der starken Absorptionsübergänge deutlich größer als die Geschwindigkeitskonstanten für das Intersystem Crossing zum Triplettzustand (ca.  $10^6 \text{ s}^{-1}$ ). Die nach der Strickler-Berg-Formel berechneten Strahlungslebensdauern stimmen gut mit den experimentellen Werten überein. Der angeregte Triplettzustand kann durch Laserblitzlichtphotolyse nachgewiesen werden und hat unter Sauerstoffausschluss eine Lebensdauer von mehreren Mikrosekunden. Es gibt nur einen Bericht über die Phosphoreszenz eines einfachen Bodipy-Farbstoffs bei tiefen Temperaturen;<sup>[43]</sup> dabei musste das Intersystem Crossing durch einen externen Schweratomeffekt unterstützt werden. Interessanterweise wurde auch eine Triplettmission bei einem Bodipy-Farbstoff beobachtet, in dem ein zusätzlicher Ruthenium(II)-Polypyridin-Komplex<sup>[44]</sup> als Triplettensensibilisator wirkte. In beiden Fällen deutet eine Phosphoreszenz bei ungefähr 780 nm auf einen recht tief liegenden Triplettzustand hin.

#### 3.1. Kassetten

Häufig ist die Stokes-Verschiebung von organischen Farbstoffen für einen optimalen Einsatz in der Durchflussszytometrie und Fluoreszenzmikroskopie zu klein. Dieses Problem sollte durch die kovalentes Anfügen eines unterstützenden Lichtsammelsystems an den Bodipy-Kern unter Bildung einer Kasette umgangen werden. Der zweite Chromophor – gewöhnlich ein polycyclisches Aren – hat die Aufgabe, Photonen zu absorbieren und zum Bodipy-Emitter zu leiten. Daraus resultiert ein großer Unterschied zwischen den Anregungs- und Emissionswellenlängen, und alle Vorteile des Bodipy-Emitters bleiben bewahrt.<sup>[19,45]</sup> Einige prototypische Beispiele für derartige Farbstoffe mit zwei Chromophoren sind in Abbildung 6 und 7 gegeben.<sup>[46,47]</sup> Ein wichtiges Merkmal dieser Systeme besteht darin, dass die beiden Chromophore aufgrund der orthogonalen Anordnung an der verknüpfenden Bindung elektronisch isoliert sind. Die Geschwindigkeit der Energieübertragung ist abhängig von der Struktur des Systems und nimmt mit zunehmendem Abstand zwischen den Chromophorzentren übereinstimmend mit einem Dipol-Dipol-Übertragungsmechanismus ab. Die gesamte Energieeffizienz liegt auch bei dem ausgedehntesten System über 90%.<sup>[45]</sup> Eine erheblich schnellere Energieübertragung ist festzustellen, wenn ein Anthracendonator wie in **18** an die lange Achse des F-Bodipy-Akzeptors angefügt ist, und nicht wie in **17** an die kurze Achse.<sup>[19]</sup>

In einigen neuen Farbstoffen mit zwei Chromophoren sind die polycyclischen Arene – Pyren oder Perylen oder eine Mischung dieser beiden Einheiten – an das Boratom gebun-

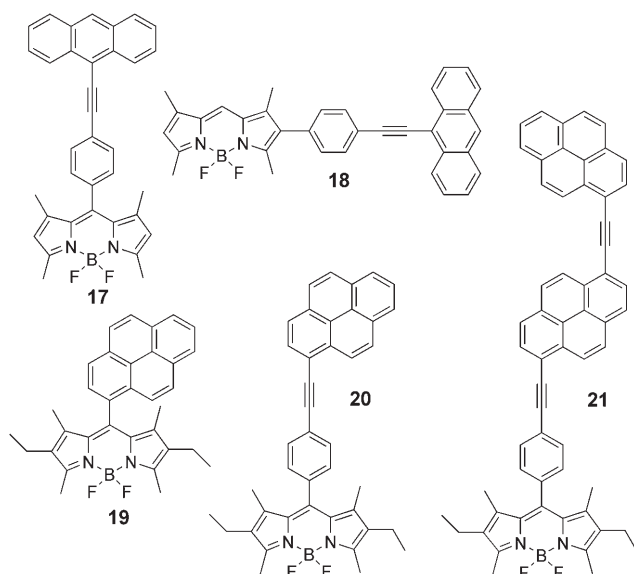
**Tabelle 1:** Spektroskopische Daten ausgewählter Bodipy-Farbstoffe.

Verbindung	Solvens	$\lambda_{\text{abs}}$ [nm]	$\lambda_{\text{em}}$ [nm]	$\Phi$ [%]	$\tau$ [ns]	$E$ [V] (gegen SCE)	
		( $\epsilon \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ )				B/B <sup>•-</sup>	B <sup>•+</sup> /B
<b>1</b> <sup>[13]</sup>	EtOH	493 (7.9)	519	99	–	–	–
<b>7</b> <sup>[24]</sup>	CHCl <sub>3</sub> /MeOH	546	564	19	–	–	–
<b>8</b> <sup>[24]</sup>	CHCl <sub>3</sub> /MeOH	588	617	40	–	–	–
<b>9</b> <sup>[24]</sup>	CHCl <sub>3</sub> /MeOH	637	652	48	–	–	–
<b>10</b> <sup>[26]</sup>	Hexan	529	544	90	5.96	–1.57	+0.67
<b>11</b> <sup>[26]</sup>	Hexan	599	605	91	5.71	–1.53	+0.33
<b>12</b> <sup>[27]</sup>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	571	597	–	–	–	–
<b>13</b> <sup>[27]</sup>	MeOH	634 (10.8)	658	92	–	–	–
<b>14</b> <sup>[27]</sup>	MeOH	766 (6.5)	831	–	–	–	–
<b>15</b> <sup>[41]</sup>	CHCl <sub>3</sub>	688 (8.5)	715	36	–	–	–
<b>16</b> <sup>[42]</sup>	CH <sub>3</sub> CN	740 (1.6)	752	28	–	–	–
<b>17</b> <sup>[19]</sup>	CHCl <sub>3</sub>	569	594	75	3.7	–	–
<b>18</b> <sup>[19]</sup>	CHCl <sub>3</sub>	517	532	39	2.1	–	–
<b>19</b> <sup>[45]</sup>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	528 (8.3)	544	90	7.0	–1.19	+1.02
<b>20</b> <sup>[45]</sup>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	526 (6.0)	544	60	5.0	–1.32	+0.99
<b>21</b> <sup>[45]</sup>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	532 (4.3)	545	68	4.3	–1.35	+0.99
<b>22</b> <sup>[46]</sup>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	516 (7.5)	552	80	5.7	–1.74	+0.78
<b>23</b> <sup>[46]</sup>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	526 (4.6)	562	19	2.0	–1.76	+0.78
<b>24</b> <sup>[31]</sup>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	517 (7.8)	537	90	9.5	–1.58	+0.87
<b>25</b> <sup>[31]</sup>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	516 (7.3)	537	94	6.2	–1.52	+0.89
		371 (9.5)	537	90			
<b>26</b> <sup>[47]</sup>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	516 (6.3)	535	94	7.6	–1.47	+0.86
		464 (9.7)	535	93			
<b>27</b> <sup>[47]</sup>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	516 (6.5)	535	95	6.2	–1.50	+0.87
		466 (4.7)		95			
		372 (5.1)		90			
<b>28</b> <sup>[51]</sup>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	536 (6.7)	544	1	< 1	–1.27	+1.13
<b>29</b> <sup>[51]</sup>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	529 (7.15)	542	1	1.3	–1.32	+1.02
<b>30</b> <sup>[51]</sup>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	524 (6.8)	540	72	10.6	–1.32	+1.02
<b>32</b> <sup>[52]</sup>	CH <sub>3</sub> CN	503	514	69		–1.42	+1.62
<b>33</b> <sup>[54]</sup>	Et <sub>2</sub> O	498	509/615 <sup>[a]</sup>	1.2/5 <sup>[a]</sup>	0.01/3.5 <sup>[a]</sup>	–	–
<b>34</b> <sup>[54]</sup>	Et <sub>2</sub> O	498	510/613 <sup>[a]</sup>	0.4/5 <sup>[a]</sup>	0.015/3.6 <sup>[a]</sup>	–	–
<b>35</b> <sup>[55]</sup>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	718 (7.25)	784	29	0.8	–	–
<b>36</b> <sup>[57]</sup>	MeOH	534 (11.0)	542	2	–	–	–
<b>38</b> <sup>[58]</sup>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	667 (8.8)	702	56	6.5	–	–
<b>39</b> <sup>[58]</sup>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	720 (9.0)	754	33	7.2	–	–
<b>40</b> <sup>[62]</sup>	CH <sub>3</sub> CN	498	509	3	–	–	–
<b>41</b> <sup>[62]</sup>	CH <sub>3</sub> CN	499	528	0.5	–	–	–
<b>44</b> <sup>[68]</sup>	Hexan	623	631	92	4.9	–	–
<b>45</b> <sup>[69]</sup>	CHCl <sub>3</sub>	504	515	–	–	–	–
<b>47</b> <sup>[72]</sup>	CHCl <sub>3</sub>	572	585	1.0	3.8	–	–
<b>48</b> <sup>[73]</sup>	Et <sub>2</sub> O	594 (9.8)	638	83	3.8	–	–
<b>50</b> <sup>[75]</sup>	CH <sub>3</sub> CN	529	565	0.6	–	–	–
<b>52</b> <sup>[77]</sup>	Et <sub>2</sub> O	501	510	32	1.8	–	–
<b>56</b> <sup>[82]</sup>	H <sub>2</sub> O/DMSO <sup>[b]</sup>	496 (7.3)	505	0.1	–	–	–
<b>57</b> <sup>[82]</sup>	H <sub>2</sub> O/DMSO <sup>[b]</sup>	498 (5.2)	507	40	–	–	–
<b>58</b> <sup>[85]</sup>	H <sub>2</sub> O <sup>[c]</sup>	499	509	0.3	–	–	–
<b>59</b> <sup>[86]</sup>	CH <sub>3</sub> CN	600	656	12	–	–	–
<b>60</b> <sup>[90]</sup>	CH <sub>3</sub> CN	498 (1.2)	516	39	–	–	–
<b>61</b> <sup>[91]</sup>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	529 (7.2)	548	87	5.3	–1.14	+1.11
<b>63</b> <sup>[100, 102]</sup>	CH <sub>3</sub> CN	491 (8.1)	501	95	5.2	–1.18	+1.22
<b>64</b> <sup>[100, 102]</sup>	CH <sub>3</sub> CN	514 (7.9)	531	87	5.6	–1.29	+1.02
<b>65</b> <sup>[100, 102]</sup>	CH <sub>3</sub> CN	521 (6.8)	557	41	3.9	–1.24	+1.01
<b>66</b> <sup>[105]</sup>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	525 (6.20)	538	50	7.3	–	–
<b>67</b> <sup>[106]</sup>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	510 (3.25)	539	25	5.1	–	–

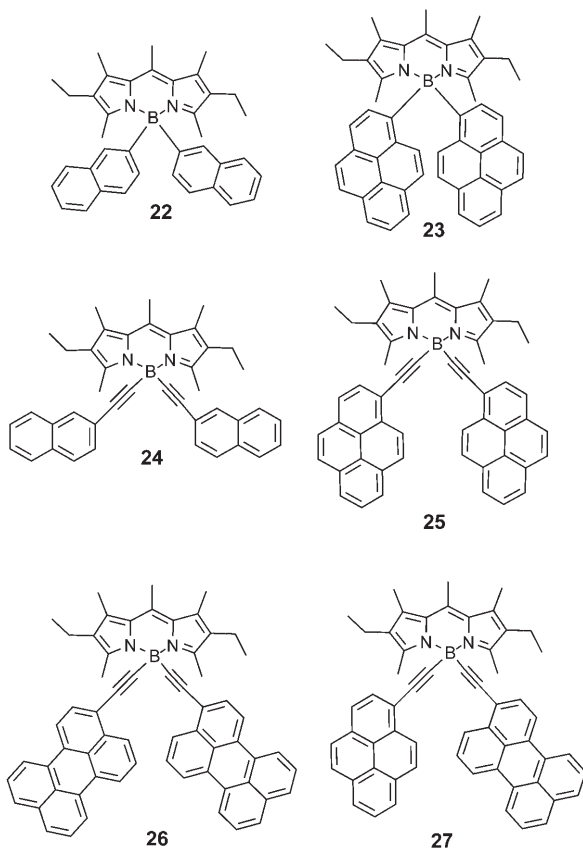
[a] Die Absorptions- und Emissionsbanden niedriger Energie entsprechen einem photoinduzierten Ladungstransfer-Übergang. [b] Phosphatpuffer. [c] Tris-HCl-Puffer.

den (Abbildung 7). Während die Absorptionsspektren bedeutende Anteile beider Untereinheiten enthalten, stammt die Fluoreszenz ausschließlich vom Bodipy-Fragment.<sup>[47]</sup> Die intramolekulare Übertragung der Anregungsenergie ist ä-

ßerst effizient, wenngleich die spektralen Überlappungsintegrale des Pyrensystems mäßig sind. Molekulardynamiksimulationen weisen darauf hin, dass sich die Polycyclen dynamisch bewegen, weshalb eine aussagekräftige Berechnung



**Abbildung 6.** F-Bodipy-Farbstoffe mit Anthracen- oder Pyrenresten als zusätzlichen Lichtabsorbern.



**Abbildung 7.** C-Bodipy- und E-Bodipy-Farbstoffe mit Naphthalin-, Pyren- oder Peryleneinheiten.

der Orientierungsfaktoren für den Förster-Energietransfer unmöglich ist. Diese Farbstoffe, und speziell die Systeme mit gemischten Polycyclen, erweitern den Bereich der Anregungswellenlängen für die Fluoreszenzmikroskopie.

Die neuen Farbstoffe mit zwei Chromophoren zeichnen sich durch eine überaus schnelle intramolekulare Energieübertragung von den Polycyclen zum Bodipy-Rest aus. Ein ähnliches Verhalten wurde zuvor bei der Anknüpfung von Polycyclen an den Indacenkernel beobachtet, wobei die Geschwindigkeiten der Systeme vergleichbar erscheinen.<sup>[46,47]</sup> Die einfache Synthese und insbesondere die Möglichkeit, unsymmetrische Derivate zu isolieren, ist ein deutlicher Vorteil der am Boratom substituierten Farbstoffe. Es gibt keinen Grund, warum die Synthese nicht auf weitere polycyclische Substituenten oder funktionalisierte Farbstoffe, die zusätzlich kovalent gebundene Substituenten am Indacengerüst tragen, ausgedehnt werden könnte. Ein interessantes Merkmal dieser E-Bodipy-Farbstoffe besteht darin, dass der Substituent die photophysikalischen Eigenschaften der Bodipy-Einheit nicht beeinflusst; darin unterscheiden sie sich merklich von den entsprechenden F-Bodipy-Farbstoffen, bei denen die Absorptions- und Fluoreszenzspektren über einen weiten Bereich abgestimmt werden können. Der Ethinylsubstituent wirkt lediglich als unterstützender Lichtabsorber im nahen UV-Bereich. Das unsymmetrische Derivat **27** ist in dieser Hinsicht am aussichtsreichsten, da es im größten Teil des zugänglichen Spektralbereichs absorbiert. Diese Verbindung fluoresziert sehr stark, wenn sie in Polymeren dispergiert ist, und fungiert als hochwirksamer Solarkonzentrator. Zudem verfügt sie über eine große virtuelle Stokes-Verschiebung und eignet sich durch mehrere deutliche Absorptionsmaxima für den Einsatz in chemischen Sensoren. Die Fluoreszenzquantenausbeute ist unabhängig von der Temperatur und der Anregungswellenlänge sowie relativ unempfindlich gegenüber Veränderungen in der Polarität des Mediums.<sup>[47]</sup>

Die intramolekulare Übertragung der Anregungsenergie scheint zumindest bei dem Perylenchromophor in Einklang mit dem Dipol-Dipol-Mechanismus nach Förster zu sein. In Anbetracht des kleinen Abstands und der konjugierten Ethinylbrücke, die auch für Elektronenaustauschvorgänge effektiv ist, könnte die Geschwindigkeit der Energieübertragung durch eine Wechselwirkung über Bindungen nach Dexter erhöht sein. Tunnelprozesse durch das zentrale Boratom sind allerdings unbekannt, und wir mussten uns bei unseren Arbeiten nicht auf den Dexter-Mechanismus berufen.<sup>[47]</sup>

Der letzte Aspekt betrifft einen möglichen Kaskadeneffekt im unsymmetrischen Derivat **27**. In einem solchen Szenario können Photonen, die von der Pyreneinheit absorbiert wurden, in Übereinstimmung mit Modellrechnungen direkt zu einer Anregung des Bodipy-Gerüsts (in den  $S_2$ -Zustand) oder der Peryleneinheit führen. Diese Einheit ist perfekt gelegen, um als Energieakzeptor zu fungieren. Rechnungen an Modellverbindungen<sup>[47]</sup> sagen voraus, dass der Förster-Energietransfer von Pyren zu Perylen mit der direkten Übertragung auf den Farbstoff konkurrieren könnte, was experimentell aber noch nicht bestätigt wurde.

In bestimmten Fällen kann der Dexter-Elektronenaustausch nachweislich mit dem Förster-Energietransfer konkurrieren, vorausgesetzt, die elektronische Kommunikation zwischen den beteiligten Einheiten ist ausreichend stark.<sup>[48–50]</sup> Der tatsächliche Mechanismus des intramolekularen Ener-



gietransfers hängt jeweils von der Art dieser Einheiten, ihrem Abstand, ihrer Umgebung und der Verknüpfung ab. Dass sowohl Dexter- wie auch Förster-Mechanismen wirksam sind, ist ein zusätzlicher Vorteil und ein Hinweis darauf, dass neue Diaden mit sehr schnellem Energietransfer entwickelt werden könnten.

### 3.2. Elektronenübertragung

Der photoinduzierte Elektronentransfer (PET) ist ein bekannter Mechanismus, der in einer polaren Umgebung bei Raumtemperatur zur Fluoreszenzlöschung führt. Üblicherweise wird entweder ein Aminodonor (etwa ein tertiäres Amin) oder ein Nitroakzeptor (zum Beispiel ein Nitroarylrest) nahe des Bodipy-Farbstoffs eingeführt, sodass der Elektronentransfer mit der Fluoreszenz konkurrieren kann (Abbildung 8). Mit diesem Verfahren können Fluoreszenz-

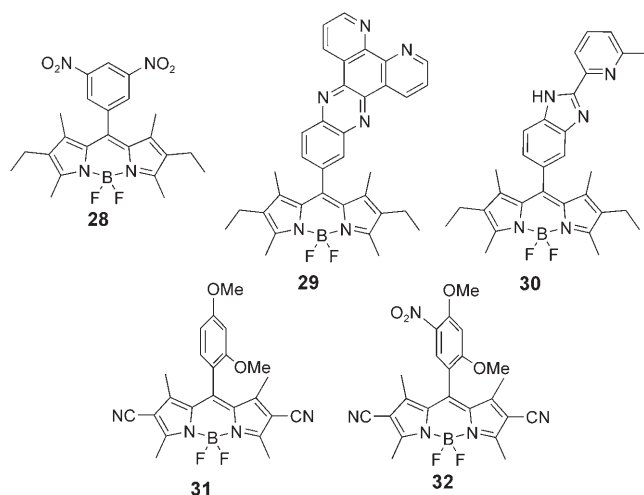


Abbildung 8. Donor-Akzeptor-Diaden auf F-Bodipy-Basis.

sonden und pH-Indikatoren entwickelt werden. Die thermodynamischen Eigenschaften des Systems müssen so ausbalanciert sein, dass der Elektronentransfer im Aus-Zustand stattfindet, wodurch ein Minimum an Fluoreszenz gewährleistet ist. Die Koordination eines Protons oder Metallions an den Fluoreszenzlöcher hebt das entsprechende Reduktionspotential soweit an, dass die Fluoreszenz wiederhergestellt wird, und im An-Zustand zeigt sich dann die Fluoreszenz des Bodipy-Kerns.

Mehrere Untersuchungen beschreiben den photoinduzierten Elektronentransfer von der Bodipy-Einheit zu Nitroaryl- oder Phenazinfsegmenten<sup>[51]</sup> oder von einem Dimethoxyphenyl-Donor zur Bodipy-Einheit.<sup>[52]</sup> Der Austausch des Phenazins gegen ein Indolfragment setzt die thermodynamische Triebkraft für einen lichtinduzierten Elektronentransfer in einem Maß herab, dass die charakteristische Fluoreszenz wiederhergestellt wird. Interessanterweise tritt im Dicyanderivat **32** eine beträchtliche Fluoreszenzlöschung

auf. Die Zugabe eines Nitroniumions stellt die Fluoreszenz indes wieder her, da die Nitrierung die Elektronendonorfähigkeit des Phenylring erheblich verringert. Derartige Fluoreszenzsonden könnten auf biologische Proben angewendet werden, die Stickstoffoxid (NO) ausgesetzt sind.

### 3.3. Intramolekularer Ladungstransfer

Der photoinduzierte Ladungstransfer (PCT) ist eng mit dem PET verwandt, aber üblicherweise werden das emittierende  $\pi$ -System (Bodipy) und der Anilindonor orthogonal zueinander ausgerichtet, um die elektronische Kopplung zu minimieren. Eine orthogonale Anordnung ist selbstverständlich keine Voraussetzung für den lichtinduzierten Ladungstransfer, sie verlangsamt aber die Ladungsrekombination und ermöglicht dadurch eine hinreichend starke Fluoreszenz. In der Regel sind die Banden in den Absorptionsspektren derartiger Systeme ziemlich schmal und charakteristisch für einen ungestörten Bodipy-Farbstoff. Dagegen sind die Fluoreszenzspektren stark von der Polarität des Solvens abhängig. Die Fluoreszenz wird in polaren Solventien gelöscht, nicht aber in unpolaren Medien – in einigen Fällen, zum Beispiel bei Verbindung **33** (Abbildung 9), wurden zwei Emissionen beobachtet.<sup>[53]</sup> Die Änderung des Dipolmoments durch einen PCT verursacht eine große Stokes-Verschiebung,

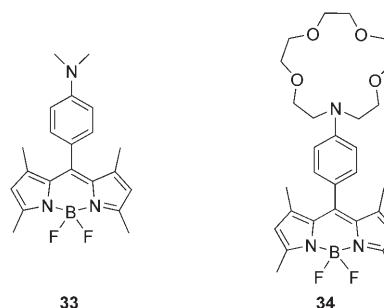


Abbildung 9. Bodipy-Farbstoffe, die eine Ladungstransfer-Fluoreszenz aufweisen.

deren Betrag von der Umgebung des Fluorophors abhängt. Es ist zu erwarten, dass ein Kation oder ein Proton, das eng mit dem elektronenreichen Donor wechselwirkt, die Effizienz des PCT drastisch verändert und dadurch die Fluoreszenzausbeute und/oder die spektralen Eigenschaften moduliert. Ein besonders interessanter Fall tritt auf, wenn ein koordiniertes Kation die Fluoreszenz der Ladungsrekombination ausschaltet und die typische Bodipy-Fluoreszenz wiederherstellt. Aus makrocyclischen Chelaten wurden vielfältige PCT-Sensoren aufgebaut, die nach der Bindung des Kations scharfe An-aus-Fluoreszenzwechsel aufweisen. Zu dieser Gruppe von Materialien gehören auch Bodipy-Marker, die an der 8-Position mit tertiären Aminen oder stickstoffhaltigen Rezeptoren modifiziert sind (Abbildung 9).<sup>[54]</sup>

### 3.4. NIR-Emitter und Singulett-Sauerstoff-Sensibilisatoren

Es stehen unterschiedliche Methoden zur Verfügung, um die Emission des Bodipy-Fluorophors in Richtung niedrigerer Energie zu verschieben. Ein einfaches Verfahren beruht auf der Erweiterung des konjugierten  $\pi$ -Systems (Abbildung 10).

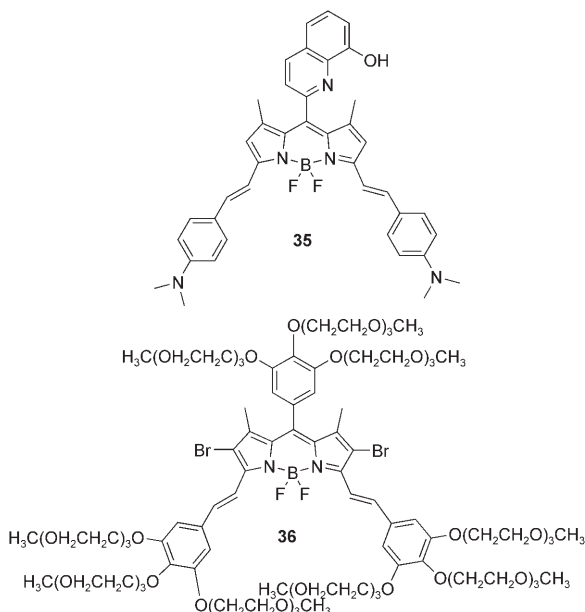


Abbildung 10. Distyryl-F-Bodipy-Farbstoffe.

Beispielsweise wurden Distyrylboradiazaindacene aus den entsprechenden 3,5-Dimethyl-Derivaten hergestellt. Die resultierenden Farbstoffe zeigen einen ausgeprägten Ladungstransfer und stark verminderte Fluoreszenzquantenausbeuten in polaren Solventien.<sup>[55]</sup> Durch die Funktionalisierung mit Oligoethylglycol-Ketten wurden wasserlösliche Farbstoffe gewonnen, die in lebende Zellen eindringen können und als Sensibilisatoren für die photodynamische Therapie interessant sind, weil sie Tumorgewebe erkennen.<sup>[56]</sup>

Den günstigen Absorptionseigenschaften der Bodipy-Farbstoffe stehen sehr schlechte Triplettausbeuten gegenüber. Diesem Problem kann man begegnen, indem schwere Atome wie Iod direkt an den Bodipy-Kern gebunden werden (37, Abbildung 11), die das Intersystem Crossing zum Triplettzustand erleichtern. Verglichen mit dem Farbstoff ohne Iodsubstituenten fällt die Fluoreszenzleistung von 70 % auf 2 %. Bei der Bestrahlung unter aeroben Bedingungen wird mäßig effizient  $^1\text{O}_2$  erzeugt; darüber hinaus wurde eine Zelltoxizität beschrieben.<sup>[57]</sup>

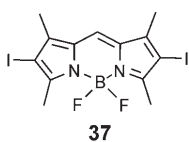


Abbildung 11. Ein F-Bodipy-Farbstoff zur leistungsfähigen Erzeugung von Singulett-Sauerstoff.

Die Verwendung eines starren Bis(isoindol)-Kerns bietet weitere Möglichkeiten zum Aufbau von NIR-Farbstoffen (Abbildung 12). Besonders die Substitution des F-Bodipy-Gerüsts mit Anisyl- oder Ethylthienylgruppen in *ortho*-Stellung zu den Stickstoffatomen

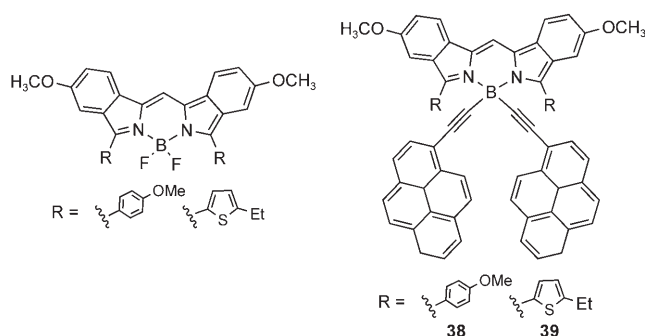


Abbildung 12. Bisisoindol-Bodipy-Farbstoffe.

erhöht den Grad der  $\pi$ -Elektronenkonjugation und verschiebt das Absorptionsmaximum zu 673 bzw. 727 nm. Entsprechend einer exponentiellen Abnahme mit der Energielücke sinkt die Fluoreszenzquantenausbeute bei der Verschiebung des Emissionsmaximum zu niedrigerer Energie von 49 auf 20 %. Die Modifizierungen am Borzentrum mithilfe von Ethinylaryl-Grignard-Reagentien erschließen einen Weg, um „Cascadelle“-Farbstoffe mit virtuellen Stokes-Verschiebung über  $13000\text{ cm}^{-1}$  zu erzeugen.<sup>[58]</sup> („Cascadelle“ ist die französische Bezeichnung für eine kleine Kaskade.)

Ein neuartiger Weg zu Bodipy-Farbstoffen, die bei langen Wellenlängen emittieren, beruht auf der Einführung einer Koordinationsstelle für Übergangsmetallionen am Chromophor. So soll der Schweratomeffekt genutzt werden, der die Besetzung eines tiefliegenden angeregten Triplettzustandes, und eine entsprechende Phosphoreszenz, begünstigt.<sup>[44]</sup> Für die beiden in Abbildung 13 dargestellten Systeme ist bei

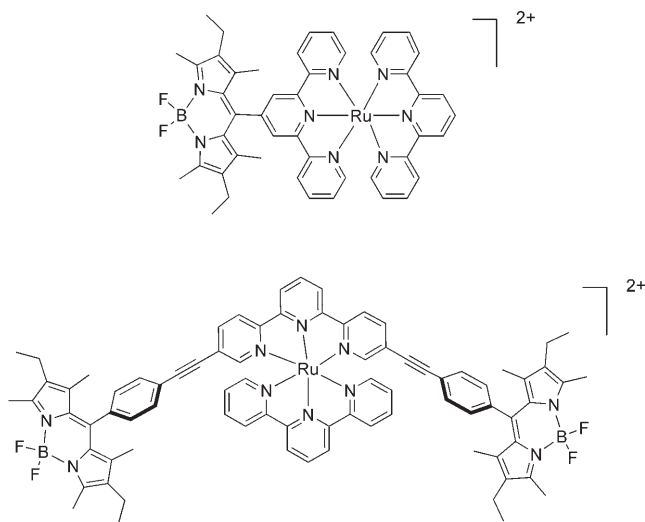
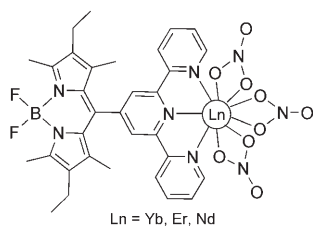


Abbildung 13. Konjugate von F-Bodipy-Farbstoffen mit Ruthenium(II)-poly(pyridin)-Komplexen, die als Triplett-Sensibilisatoren fungieren.

niedriger Temperatur eine sehr schwache Emission des Bodipy-Triplets zwischen 770 und 800 nm zu beobachten.<sup>[59]</sup> Dies ist beachtlich, wenn man bedenkt, dass Phosphoreszenz bei Bodipy-Farbstoffen selten vorkommt.<sup>[43]</sup> Der Mechanismus für die Besetzung des Bodipy-Triplettzustands hängt von

der Art der Verbindung und der Anregungswellenlänge ab. Mehrere Energietransferschritte sind möglich, darunter auch ein Triplett-Triplett-Energietransfer vom Metallkomplex zum Farbstoff.

Eine Lumineszenz im NIR-Bereich (900–1600 nm) wurde durch die Verknüpfung eines Bodipy-Kerns mit Yb-, Nd- oder Er-Komplexen erreicht (Abbildung 14). Die Anregung in den am Bodipy lokalisierten  $S_1$ -Zustand verursacht einen Energietransfer, der zur Besetzung angeregter Zustände am Lanthanoidion führt. Die Effizienz dieses Energietransferschritts hängt stark von der relativen Lage der beteiligten Energieniveaus ab.<sup>[60]</sup>

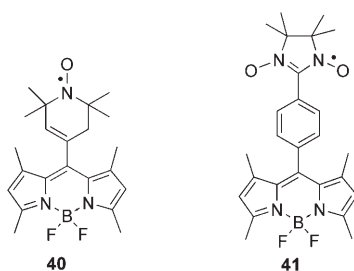


**Abbildung 14.** Eine Diade auf Bodipy-Basis mit sensibilisierter NIR-Emission des Lanthanoidkations.

### 3.5. Bodipy-Farbstoffe mit Radikalzentren

Die Kombination eines Fluoreszenzmoduls – insbesondere eines Bodipy-Farbstoffs – mit einem kovalent gebundenen Radikal ergibt Sensoren, die ESR-, NMR- und fluoreszenzspektroskopisch nachweisbar sind.<sup>[61]</sup> In diesen Hybrid-systemen löscht das paramagnetische Radikal (z.B. ein stabiles Nitroxid-Radikal) die Fluoreszenz des Bodipy-Farbstoffs. Die Fluoreszenz kann wiederhergestellt werden, indem das Nitroxid zum entsprechenden Hydroxylamin reduziert wird. Die wichtigste Anwendung dieser Systeme ist der In-situ-Nachweis von Sauerstoffradikalen, die mit der Nitroxid-Vorstufe reagieren und das stabilere Nitroxid-Radikal bilden. Diese Reaktion wird von einer Abnahme der Fluoreszenz des angeknüpften Bodipy-Farbstoffs begleitet, solange sich das Radikalzentrum in angemessener Nähe zum Farbstoff befindet. Zwei bekannte spinmarkierte Systeme sind in Abbildung 15 gezeigt.<sup>[62]</sup> Ferner können die Bodipy-Radikal-Hybride mit Kationen oder Elektronen wechselwirken, und sie gelten als aussichtsreich für Anwendungen in Logikgattern.

Die magnetischen Eigenschaften sind durch äußere Stimuli zu beeinflussen; insbesondere die Anwendung von



**Abbildung 15.** F-Bodipy-Farbstoffe mit Spinmarkierung.

Photonen kann entscheidend zur Kontrolle des Molekülspins beitragen. Die Kopplung von Spinausrichtung mit photoinduziertem Elektronen- oder Energietransfer ist ein neues Forschungsziel. Durch die Verknüpfung eines Bodipy-Farbstoffs, der als lichtaktivierter Elektronenakzeptor fungiert, mit einer photoaktiven Anthraceneinheit, die als Elektronendonator wirkt, und einem Verdazyl- $\pi$ -Radikal lässt sich beispielsweise nach Ladungstrennung ein spinpolarisierter Quartettzustand erzeugen (**42**, Abbildung 16).<sup>[63]</sup>

Ein lokales elektrisches Feld wurde genutzt, um in Mehrkomponentensystemen wie **43** mit Bodipy-Einheiten die Geschwindigkeitskonstanten des photoinduzierten Elektrontransfers und der nachfolgenden Ladungsrekombination im entstehenden Ionenpaar zu beeinflussen. Schaltprozesse in solchen molekularen Architekturen werden durch schnelle optische Pulse gesteuert, wodurch sich viele interessante Entwicklungsmöglichkeiten für molekulare elektronische Funktionseinheiten bieten.<sup>[64]</sup>

## 4. Chemische Sensoren

Die Entwicklung leistungsfähiger Fluoreszenzsensoren ist für die analytische, klinische und medizinische Chemie sowie für die Umweltwissenschaften von großer Bedeutung.<sup>[65]</sup> Bei all diese Anwendungen wird ein Analyt an einer dafür vorgesehenen Position abgefangen – etwa im Hohlraum eines Makrocyclus oder an einer hydrophoben Stelle –, was eine ausgeprägte Fluoreszenzänderung bewirkt. Ein auf diese Weise erkannter Analyt kann die Fluoreszenz des Sensors verstärken oder abschwächen, für analytische Verfahren ist es jedoch günstiger, wenn die Fluoreszenz in Anwesenheit des Analyten auftritt. Die Empfindlichkeit lässt sich in vielen Fällen verbessern, wenn der Auslösevorgang einen angeregten Ladungstransfer-Zustand stört oder einen intramolekularen Elektronentransfer unterbricht.<sup>[66]</sup> Als erste demonstrierten Daub und Rurack<sup>[67]</sup> die Leistungsfähigkeit der Bodipy-Farbstoffe auf diesem Gebiet, ihren ersten Arbeiten folgten dann zahllose Beispiele von molekularen Fluoreszenzsensoren auf Bodipy-Basis. Einen kurzen Überblick hierzu geben die Abschnitte 4.1–4.5.

### 4.1. pH-Sensoren

Zahlreiche Fluoreszenzfarbstoffe finden als pH-Indikatoren und als chemische Sensoren für Protonen in organischen Medien Verwendung. Eine nähere Betrachtung der Verbindung **33** (Abbildung 9) verdeutlicht die Funktionsweise. Der starke Elektronendonator in der Nähe des Bodipy-Chromophors gewährleistet, dass nach der Bestrahlung mit sichtbarem Licht ein wirksamer intramolekularer Ladungstransfer vom Dimethylamino-Stickstoffatom zum angeregten Singulettzustand des Bodipy-Farbstoffs stattfinden kann. Die normale Bodipy-Fluoreszenz wird zugunsten der Ladungsrekombinationsfluoreszenz gelöscht. Der Stickstoffdonor kann bei niedrigem pH-Wert oder nach Zugabe von Säure in einem organischen Solvens protoniert vorliegen, sodass der lichtinduzierte Elektronentransfer eingeschränkt ist. Durch

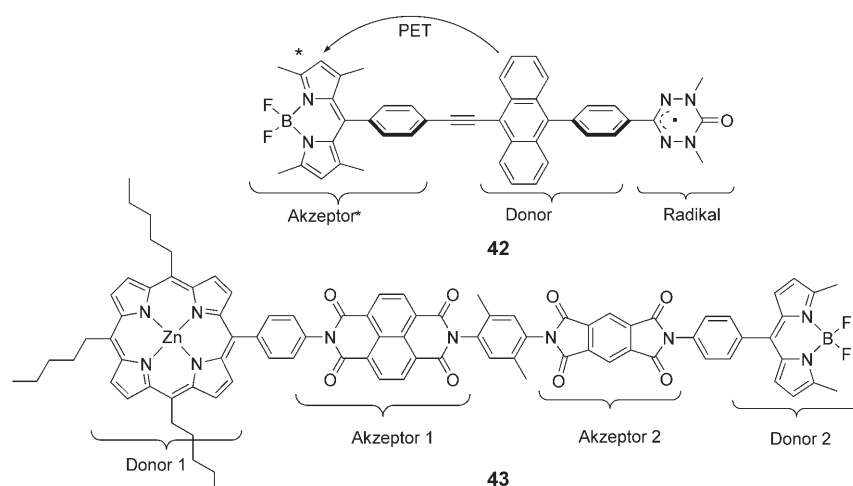


Abbildung 16. Mehrkomponenten-Donor-Akzeptor-Moleküle mit F-Bodipy-Einheiten.

diese Protonierung wird die normale Bodipy-Fluoreszenz wiederhergestellt.<sup>[67]</sup> Der pH-Bereich, in dem die Fluoreszenzmodulation auftritt, ist durch die Änderung des Donors oder die systematische Modifizierung seines Reduktionspotentials einstellbar. Wie am Beispiel des NIR-Emitters **44** gezeigt ist, kann der Wellenlängenbereich durch den Einsatz unterschiedlicher Bodipy-Farbstoffe verändert werden (Abbildung 17).<sup>[68]</sup> Weitere ähnliche Systeme sind bekannt, beispielsweise die Verbindung **45**, die bei hohen pH-Werten am Phenolrest deprotoniert wird. Die thermodynamische Triebkraft für den lichtinduzierten Elektronentransfer vom Phenol zum Bodipy-Farbstoff ist stark vom Protonierungszustand des Phenols abhängig, sodass pH-Messungen in alkalischer Lösung möglich werden.<sup>[69]</sup> Weitere molekulare Strukturen, in denen verschiedene phenolische Funktionen an einen Bodipy-Kern gekuppelt sind, haben den pH-Bereich erweitert. Verwandte Verbindungen tragen Calixaren- (**46**)<sup>[70]</sup> oder

Naphtholgruppen<sup>[71]</sup> an der *meso*-Position des Bodipy-Gerüsts. Wiederum eröffnet der Aufbau einer Styrylbrücke an der 3-Position einen einfachen Weg zu Systemen, die bei langen Wellenlängen arbeiten und hohe pH-Werte (z.B. **47**)<sup>[72]</sup> oder die Gegenwart einer Säure anzeigen können (z.B. **48**, Abbildung 17).<sup>[73]</sup> Ähnliche Systeme können auch als chemische Sensoren für einfache Kationen in Lösung dienen (siehe Abschnitt 4.2–4.4).

#### 4.2. Sensoren auf Kronenetherbasis

Die bevorzugte Strategie beim Nachweis von Kationen durch Fluoreszenzfarbstoffe beruht auf einem funktionalisierten Makrocyclus, der das Zielion einfängt. Die Selektivität wird hierbei durch die Größe und die Koordinationseigenschaften des Makrocyclus bestimmt. Um einen intramolekularen Ladungstransfer nach der Substraterkennung auszuschalten, wird üblicherweise eine geeignete Stickstoff-Donorgruppe in die makrocyclische Struktur eingebaut, die jedoch genügend nahe zum Bodipy liegen muss, um den lichtinduzierten Elektronentransfer zu unterstützen. Typisch für diese Klasse chemischer Sensoren ist die Verbindung **34** (Abbildung 9). Kationen, die in den Hohlraum des Kronenethers aufgenommen werden, koordinieren an das freie Elektronenpaar des Stickstoffatoms, erhöhen somit dessen Reduktionspotential und beseitigen dadurch die thermodynamische Triebkraft für die intramolekulare Elektronenübertragung zum angeregten Singulettzustand des Bodipy-Farbstoffs. Das Ergebnis ist die Wiederherstellung der normalen Bodipy-Fluoreszenz, die nur mit solchen Kationen gelingt, die im Makrocyclus binden. Die Konzentration des Kations ergibt sich aus den relativen Veränderungen der Fluoreszenzausbeute, wenn das System mithilfe von fluoreszenzspektroskopischen Titrationen kalibriert wird. Verbesserungen lassen sich durch die Erfassung von Emissionslebensdauern mithilfe von zeitauflösender Fluoreszenzspektroskopie erzielen, da die Abklingraten für freie und gebundene Spezies normalerweise recht unterschiedlich sind.

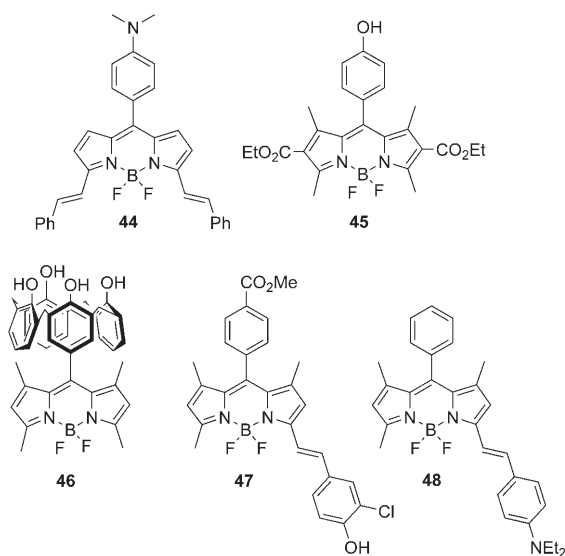
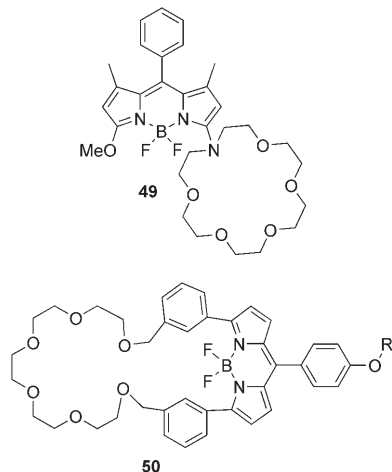


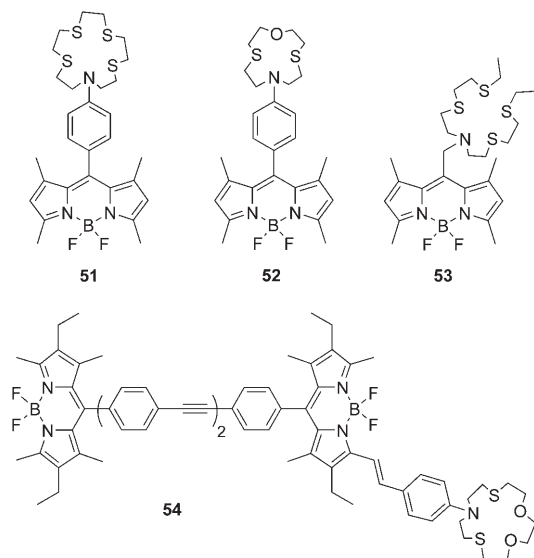
Abbildung 17. Funktionalisierte F-Bodipy-Farbstoffe mit sekundären Gruppen, die pH-induzierte Übergänge eingehen.

Durch Veränderungen der Art und/oder der Anknüpfungsstelle des Makrocyclus ist es möglich, passende chemische Sensoren für die meisten einfachen Kationen zu entwickeln.<sup>[74]</sup> Es wurden auch einige höchst ungewöhnliche makrocyclische Strukturen beschrieben, wie etwa die Verbindungen **49**<sup>[75]</sup> zum Nachweis von Kaliumkationen oder **50** zum Nachweis von Natriumkationen<sup>[76]</sup> (Abbildung 18).



**Abbildung 18.** F-Bodipy-Farbstoffe mit angehängten Makrocyclen zur Bindung von Kationen.

Mit schwefelhaltigen Makrocyclen oder offenkettigen Systemen gelingt auch die Detektion von Übergangsmetall- und Quecksilbersalzen. Beispielsweise erwies sich der Bodipy-Farbstoff **51** mit einer Aminotetrathio-[15]Krone-5-Gruppe in *meso*-Position (Abbildung 19) als guter Sensor für



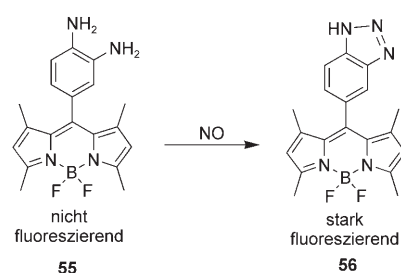
**Abbildung 19.** F-Bodipy-Farbstoffe mit schwefelhaltigen Chelatliganden.

Quecksilber(II)-Salze.<sup>[77]</sup> Eine Verkleinerung des Rings (in **52**)<sup>[78]</sup> oder eine Ringöffnung (in **53**)<sup>[79]</sup> führten zu leistungs-

fähigen Sensoren für Eisen(III)- oder Kupfer(I)-Salze, die sogar in lebenden Zellen einsetzbar waren (Abbildung 19). Konstrukte aus zwei Bodipy-Farbstoffen mit äußerst verschiedenartigen optischen Eigenschaften und einem Kronenether eignen sich als elegante und empfindliche ratiometrische Fluoreszenz-Chemosensoren für Quecksilber(II) (z. B. **54**)<sup>[80]</sup>, Abbildung 19) oder Silber(I).<sup>[81]</sup>

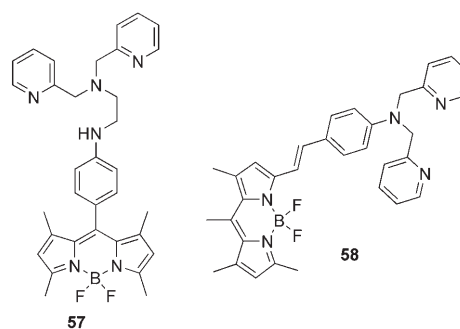
### 4.3. Systeme mit Anilinen als Erkennungsstellen

Einige besonders interessante chemische Sensoren wurden durch Anfügen von Anilinderivaten an F-Bodipy aufgebaut. Nagano et al.<sup>[82]</sup> sowie Zhang und Mitarbeiter<sup>[83]</sup> beobachteten eine Regeneration der Bodipy-Fluoreszenz nach Reaktion des Arylaminrests mit NO oder NO<sub>2</sub><sup>-</sup> (Schema 12).<sup>[84]</sup> Diese Systeme könnten als Sensoren zur biomedizinischen Detektion von NO in situ eingesetzt werden.



**Schema 12.** Ein chemischer NO-Sensor auf Bodipy-Basis.

Anilinderivate mit flexiblen koordinierenden Gruppen sind zur Erkennung bestimmter Übergangsmetalle verwendbar. Die Verbindungen **57**<sup>[85]</sup> und **58**<sup>[86]</sup> (Abbildung 20) detektieren beispielsweise Zink(II)- bzw. Cadmium(II)-Ionen in lebenden Zellen.<sup>[87]</sup> Alkohol- oder Esterfunktionen erscheinen geeigneter zur Detektion von Blei(II)- oder Kupfer(II)-Salzen.<sup>[88]</sup> Häufig tragen mehrere Mechanismen zur Fluoreszenzmodulation bei, und es ist nicht möglich, die zugrundeliegenden Prozesse eindeutig zu beschreiben. Durch ihre Vielseitigkeit sind Bodipy-Farbstoffe aussichtsreiche Kandidaten für den Einsatz in solchen Systemen.

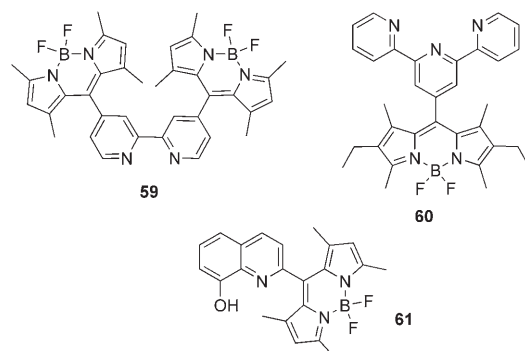


**Abbildung 20.** F-Bodipy-Farbstoffe mit Anilingruppen.



#### 4.4. Chemische Sensoren auf Pyridinbasis

Ersetzt ein Pyridin oder ein Oligopyridin<sup>[89]</sup> wie 2,2'-Bipyridin **59**<sup>[90]</sup> oder 2,2':6',2''-Terpyridin **60** (Abbildung 21)<sup>[91]</sup> die Anilineinheit in den chemischen Sensoren aus Abbil-



**Abbildung 21.** F-Bodipy-Farbstoffe mit Oligopyridinfunktionen zur Koordination von Kationen.

dung 20, so wird die Bodipy-Fluoreszenz nicht inhärent gelöscht, da die Pyridineinheiten bei gewöhnlichen Potentialen nicht elektrochemisch aktiv sind. Dennoch induziert die Koordination eines Kations an die freien Stickstoffatome in vielen Fällen einen intramolekularen Ladungstransfer, der zur Löschung der Bodipy-Fluoreszenz führt. Ein solches Verhalten tritt auf, wenn Zinkkationen zu einer Lösung des Terpyridinderivats **60** hinzugefügt werden<sup>[91]</sup> (Abbildung 21); in den Absorptions- und Fluoreszenzspektren herrschen die Beiträge der Bodipy-Einheit vor. Die Zinkkationen binden an den freien Terpy-Liganden unter Bildung von 1:1- und 1:2-Komplexen (Kation/Ligand), wie es Röntgenstrukturdaten, NMR-Spektroskopie und spektrophotometrische Titrations erkennen lassen. Die Aufnahme der Kationen ist von einer erheblichen Abnahme der Fluoreszenz des Bodipy-Chromophors begleitet, weil ein intramolekularer Elektronentransfer über die orthogonale Struktur stattfindet. Bei niedriger Temperatur tritt ein Tunneln von Kernen ein, sodass der Elektronentransfer im Grunde ohne Aktivierungsbarriere abläuft. Ein aktivierter Elektronentransfer ist jedoch bei höheren Temperaturen zu beobachten, was die Berechnung der entsprechenden Reorganisationsenergie und des elektronischen Kopplungsmatrixelements ermöglicht. In beiden Fällen ist die Ladungsrekombination schneller als die Ladungstrennung.<sup>[43]</sup> Der entsprechende Hydroxychinolin-substituierte Bodipy-Farbstoff **61** (Abbildung 21) ist ein leistungsfähiger Fluoreszenzsensor für Quecksilber(II)-<sup>[92]</sup> und Kupfer(II)-Ionen<sup>[93]</sup> in Lösung.

#### 4.5. Verwandte Systeme

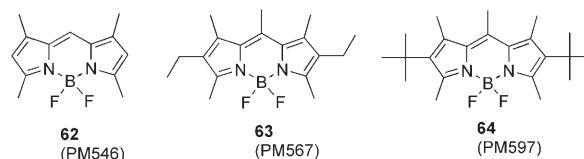
Viele weitere Bodipy-Fluoreszenzsensoren wurde beschrieben. Bemerkenswert unter diesen Reagentien sind ein optisch aktives Binaphtholderivat, das eine Chiralitätserkennung ermöglicht,<sup>[94]</sup> sowie ein mit einem Arylboronsäurerest ausgestatteter Bodipy-Farbstoff für den Nachweis

von Fructose.<sup>[95]</sup> Die Fluoreszenzlöschung nach Intercalierung in den Duplex verdeutlicht die hohe DNA-Affinität von Bodipy-Pyren-Konstrukten.<sup>[96]</sup> Überdies wurde ein Anionennachweis beschrieben: Freies **59** (Abbildung 21) und der entsprechende Zinkkomplex erkennen Fluoridionen<sup>[97]</sup> bzw. Phosphat.<sup>[98]</sup>

### 5. Lumineszenzeinheiten

#### 5.1. Elektrolumineszenzeinheiten

Wie Porphyrine und verschiedene andere Fluoreszenzfarbstoffe können auch die meisten Bodipy-Farbstoffe bei zugänglichen Potentialen reversible Oxidations- und Reduktionsvorgänge eingehen.<sup>[89]</sup> Daher wurde Bodipy als Oxidations- und Reduktionssensibilisator eingesetzt (siehe Abschnitt 4). Darüber hinaus können auch verschiedenartige Substituenten an beliebigen Positionen an elektrochemischen Reaktionen teilnehmen, sodass Elektrolumineszenzmaterialien für die Anwendung in organischen Leuchtdioden (OLEDs) zugänglich sind. Durch Anlegen eines wechselnden Potentials können in schneller Abfolge die Radikalkationen und -anionen funktionalisierter Bodipy-Farbstoffe erzeugt werden, was in einer elektrochemischen Lumineszenz (ECL) resultierte. Die Überprüfung vieler Farbstoffe führte zu einer Korrelation zwischen Elektrodenaktivität und Molekülstruktur.<sup>[67]</sup> Kaum substituierte Farbstoffe zeigen im Allgemeinen höhere Fluoreszenzleistungen, während das Fehlen von Elektronen abgebenden Substituenten an den Positionen 2, 6 und 8 die Radikationen destabilisiert und zu irreversiblen elektrochemischen Vorgängen führt (Abbildung 22), durch die sich eine Schicht auf der Elektrode bildet, sodass das ECL-Verhalten verschlechtert wird. Eine geeignete Substitution mit Donorgruppen sorgt für mäßig starke ECL-Signale, die gut mit den entsprechenden Fluoreszenzleistungen in Lösung korrelieren.<sup>[99]</sup> Die Dotierung von Poly(*N*-vinylcarbazol), einem Lochleiter, mit einem Bodipy-Farbstoff kann eine Elektrolumineszenz mit einem ungewöhnlich breiten Farbbereich ergeben.<sup>[100]</sup>

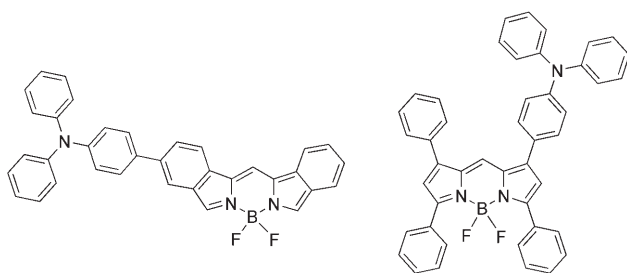


**Abbildung 22.** F-Bodipy-Farbstoffe mit Alkylgruppen, die als Laserfarbstoffe eingesetzt werden (Namen in Klammern).<sup>[102]</sup>

Eine hellgrüne Emission ist zu beobachten, wenn weniger als 1 % **60** (Abbildung 21) als Dotierungsmittel in eine Doppelschicht-OLED integriert wird, die eine Metallverbindung ( $\text{Alq}_3$ ) als Elektronentransportmatrix verwendet. Innerhalb dieser Einheit erfolgt eine vollständige Löschung der Emission von  $\text{Alq}_3$  wegen des effizienten Energietransfers zur Bodipy-Einheit. Obwohl das Dotierungsmittel nur in geringer Konzentration vorliegt, ist es die Ursache der beobachteten

Emission. Die freie Terpyridingruppe steigert die Löslichkeit in der Matrix und hemmt die Aggregation des Farbstoffs.<sup>[101]</sup>

Die Bodipy-Einheit in **60** wirkt lediglich als Exzitonenfalle, und ihr Wert beruht auf seiner starken Emission im grünen Bereich. Weitere Arten von Bodipy-Farbstoffen wurden sowohl als Lichtemitter wie auch zum Lochtransfer entwickelt. Für hocheffiziente OLEDs mit guter Stabilität im Langzeitbetrieb erwies es sich als notwendig, sämtliche Alkylsubstituenten durch kondensierte Arenringe zu ersetzen (Abbildung 23). Dadurch wird das konjugierte  $\pi$ -System

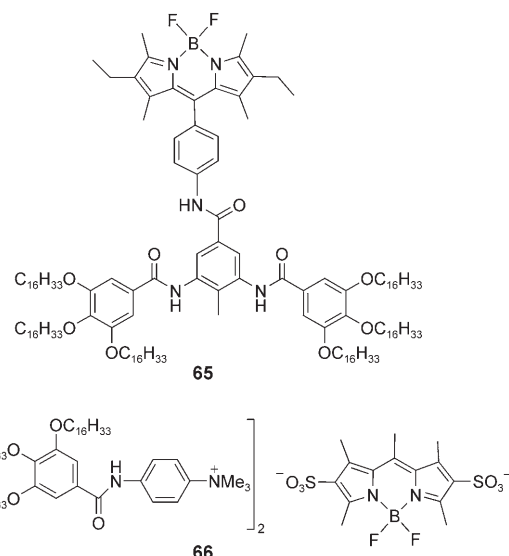


**Abbildung 23.** Ausgewählte F-Bodipy-Farbstoffe, die zur Verbesserung der optischen Eigenschaften kondensierte aromatische Ringe tragen (links) und die mit sekundären Einheiten ausgestattet sind (rechts), um den Lochtransport zu verbessern.

ausgedehnt, und infolgedessen verschiebt sich die Emissionswellenlänge in den roten Bereich, wobei die Quantenausbeute ziemlich hoch bleibt. Der Lochtransport wird durch das angefügte Arylamin gewährleistet. Sowohl symmetrische als auch unsymmetrische Vertreter dieser Verbindungsklasse sind verfügbar.<sup>[103]</sup>

## 5.2. Mesomorphe Materialien

Das Design segmentierter Bodipy-Farbstoffe mit günstigen chemischen, optischen, elektrochemischen oder biologischen Funktionen, die selbstorganisiert supramolekulare Anordnungen wie Micellen, Liposomen, Mikroapseln, Dendrimere, Gele und Flüssigkristalle aufbauen, ist ein aufstrebendes Forschungsgebiet. Dabei sollen neue Materialien identifiziert werden, die in großen Mengen einfach herzustellen sind und über vorteilhafte Eigenschaften in Bezug auf Farbe und Stabilität verfügen. In dieser Hinsicht haben weiche Materialien, wie Flüssigkristalle und widerstandsfähige Organogele, viel Aufmerksamkeit erregt. Daher wurde die der Bodipy-Struktur systematisch abgewandelt, um die Einlagerung in derartige supramolekulare Anordnungen zu ermöglichen.<sup>[104,105]</sup> So wurden dreidimensionale Netzwerke aus umschlingenden Fasern mit eingelagerten Solvensmolekülen erzeugt, indem Paraffinketten über Amidfunktionen am Grundkörper befestigt wurden (Abbildung 24). Bei einem ausgewogenen Verhältnis zwischen Paraffinketten und starrem aromatischem Kern entstehen kolumnare Mesophasen, deren Symmetrie stark von schwachen intermolekularen Wechselwirkungen abhängt.<sup>[105]</sup> Das in Abbildung 24 gezeigte ionische System erzeugt kolumnare flüssigkristalline Mate-



**Abbildung 24.** Funktionalisierte Bodipy-Farbstoffe, die kolumnare Flüssigkristalle bilden.

rialien und dünne Filme, die über einen großen Temperaturbereich stabil sind. Die ionischen Komponenten lassen sich leicht austauschen, und der Einsatz von stark fluoreszierenden Templaten, z. B. sulfonierten Bodipy-Farbstoffen, gestattet die Kontrolle der erzeugten mesomorphen Texturen durch Fluoreszenzmikroskopie, ohne dass gekreuzte Polarisatoren notwendig sind.<sup>[106]</sup>

## 6. Biomarkierung

Viele Arbeiten zu Bodipy-Fluorophoren konzentrierten sich auf die Anwendung als Markierungsreagentien für Biomaterialien. Durch ihre günstigen photophysikalischen Eigenschaften erscheinen diese Farbstoffe hinsichtlich einer Kommerzialisierung aussichtsreich. Als Vorteile sind zu nennen: große Absorptionskoeffizienten, hohe Fluoreszenzquantenausbeuten, geringe Empfindlichkeit gegenüber Änderungen der Polarität und des pH-Werts,<sup>[107]</sup> schmale Emissionsprofile, eine Lebensdauer des angeregten Zustands im Nanosekundenbereich, ein weiter Farbbereich sowie eine bessere Photostabilität als Fluorescein.<sup>[108]</sup> Mit Ausnahme der jüngsten Entwicklungen bei „Cascatelle“-Farbstoffen<sup>[29]</sup> wurden in den meisten Markierungsstudien kommerzielle Farbstoffe verwendet, die über eine Ankergruppe an den biologischen Wirt binden. Seit den bahnbrechenden Arbeiten von Haughland, Kang, Pagano und Mitarbeitern<sup>[3,109]</sup> wurde die Chemie des Boradiazainacen-Kerns zu diesem Zweck nur wenig weiterentwickelt. Eine Beschreibung dieser wichtigen Anwendungen der Bodipy-Farbstoffe geht über den Umfang dieses Kurzaufsatzes hinaus.

## 7. Abschließende Bemerkungen

In Hinblick auf die Entwicklung von Fluoreszenzmarkern zur In-situ-Analyse bieten Bodipy-Farbstoffe bedeutende

Vorteile gegenüber anderen Farbstoffen. Die Anbindung von Bodipy-Farbstoffen an Antikörper sollte biologische Marker mit beispielloser Sensibilität und Selektivität liefern. Ihre hohe Fluoreszenzausbeute gewährleistet zudem, dass die Farbstoffe wichtige Anwendungen in den Bereichen Analytik, OLEDs, Solarkonzentratoren und molekulare Elektronik finden werden. Der Erfolg der Bodipy-Farbstoffe hängt auch mit den äußerst niedrigen Triplettausbeuten zusammen, die dazu beitragen, die Bildung von Singulett-Sauerstoff zu minimieren, und dadurch den photochemischen Abbau des Farbstoffs verhindern. Der Triplettzustand kann durch Sensibilisierung<sup>[44]</sup> oder durch Ladungsrekombination bei bestimmten Donor-Akzeptor-Diaden<sup>[110]</sup> erreicht werden. Durch Anbringen zusätzlicher Bindungsstellen an verschiedenen Positionen des Bodipy-Farbstoffgerüsts ist eine enorme Auswahl chemischer Sensoren zugänglich, und die Entdeckung, dass die Fluoratome durch organische Einheiten ersetzt werden können, ist als bedeutender Fortschritt anzusehen, da sich die Auswahl an Derivaten zusätzlich erweitert und das Anfügen weiterer Chromophore einfacher wird.<sup>[111]</sup> Diesen Aspekt veranschaulicht das Bodipy-Terpyridin-Konjugat **60** (Abbildung 21), in dem ein Chelatligand an die *meso*-Position angefügt ist. Nach Addition der entsprechenden Kationen an **60** ergeben sich lineare Koordinationsstrukturen. Der Austausch von Fluoratomen gegen Terpyridin-Einheiten führt dagegen zur Bildung komplexerer supramolekularer Strukturen oder gar Netzwerke.<sup>[112]</sup>

Der Weg ist nunmehr frei, Bodipy-Farbstoffe in interessante molekulare Funktionseinheiten wie Logikgatter<sup>[113]</sup> und photochrome Schalter<sup>[114]</sup> einzubauen. Ferner werden Bodipy-Einheiten häufig als Signalgeber in optoelektronischen Geräten eingesetzt.<sup>[115]</sup> Es ist interessant, in welcher Weise die Verknüpfung dabei die Eigenschaften des Bodipy-Farbstoffs beeinflusst. Bodipy-Terpyridin-Konjugate können in supramolekulare Strukturen und Polymere eingebaut werden, ungewöhnliche Eigenschaften sind jedoch schon für verschiedene Bodipy-Pyren-Diaden zu beobachten, da die Solvationsanforderungen der beiden Einheiten gänzlich ungleich sind. Zur Minimierung der Kontaktfläche mit der Umgebung bilden Pyrenguppen häufig  $\pi$ -Stapel; neuere Untersuchungen zeigten auch, dass Diaden zu solvophoben Effekten neigen. Ein derartiges Verhalten, das bis zur Selbstassoziation führen kann, beeinträchtigt die photophysikalischen Eigenschaften des Bodipy-Kerns.<sup>[112]</sup> In weiteren Fällen wurde der Bodipy-Farbstoff in Organogele eingebaut oder in Kunststoffschichten eingeschlossen, um die Temperaturbeständigkeit zu erhöhen und die Weiterverarbeitung zu erleichtern.

In naher Zukunft sollte eine weit größere Vielfalt von Diaden, Triaden usw. auf Bodipy-Basis für optoelektronische Anwendungen bereitstehen. Neben dem lichtinduzierten Elektronentransfer kann Bodipy als Chromophor in Lichtsammelsystemen fungieren. Der entscheidende Aspekt betrifft in diesem Fall die hohe Photostabilität der Farbstoffe, da Lichtkollektoren und Solarkonzentratoren der Materialermüdung und Photokorrosion unterliegen. Derartige Probleme könnten durch das schwach ausgeprägte Intersystem Crossing in Bodipy aufgewogen und durch Anfügen von Hilfsgruppen gelöst werden. Es sollte hervorgehoben werden,

dass jedes praxistaugliche organische System zur Umwandlung oder Speicherung von Sonnenenergie mit einem Lichtsammelsystem ausgestattet sein muss, wofür Bodipy die Lösung sein könnte.

Zum Abschluss verweisen wir auf die Vielseitigkeit der Bodipy-Farbstoffe und ihrer Synthese. Es ist nun möglich, das Grundgerüst an der *meso*-Position, den Pyrrolringen oder dem Boratom zu derivatisieren. Jedes dieser Verfahren hat seine Vorteile: Das Anfügen aromatischer Gruppen an die *meso*-Position begünstigt orthogonale Konformationen, in denen die elektronische Kopplung minimiert ist, Substitution an den Pyrrolringen führt zu coplanaren Strukturen, in denen die elektronische Kopplung zwischen den Untereinheiten maximiert ist, und für Substituenten am Borzentrum ist die Rotation nicht gehindert. Somit kann das Anhängen der gleichen Gruppe an unterschiedlichen Stellen verschiedene Eigenschaften hervorrufen. Die Vielfalt der Verbindungen wird dadurch noch vergrößert, dass durch die Bindung unterschiedlicher Substituenten an das Borzentrum unsymmetrische Farbstoffe zugänglich werden. Es ist überdies einfach, die elektronische Gesamtladung zu verändern. Die photophysikalischen Eigenschaften des Bodipy-Kerns sind relativ unempfindlich gegenüber Veränderungen der Temperatur und der Umgebung, und die elektrochemischen Eigenschaften sind eindeutig interpretierbar. Unter dem Strich erhält man eine Klasse universeller Fluoreszenzfarbstoffe, die weiteren interessanten Anwendungen entgehen.<sup>[116]</sup>

*Wir danken CNRS, EPSRC, ANR (JC-0542228), der Universität Louis Pasteur de Strasbourg und der University of Newcastle für die finanzielle Unterstützung.*

Eingegangen am 10. Mai 2007

Online veröffentlicht am 18. Dezember 2007

Übersetzt von Dr. Klaus Rabe, Kiel

- [1] A. Treibs, F.-H. Kreuzer, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1968**, 718, 208–223.
- [2] H. Falk, O. Hofer, H. Lehner, *Monatsh. Chem.* **1974**, 105, 169–178; E. VosdeWael, J. A. Pardoën, J. A. Vankoevinge, J. Lugtenburg, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1977**, 96, 306–309; H. J. Wories, J. H. Koek, G. Lodder, J. Lugtenburg, R. Fokkens, O. Driessen, G. R. Mohn, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1985**, 104, 288–291.
- [3] R. P. Haughland, H. C. Kang, US Patent US4774339, **1988**; F. J. Monsma, A. C. Barton, H. C. Kang, D. L. Brassard, R. P. Haughland, D. R. Sibley, *J. Neurochem.* **1989**, 52, 1641–1644.
- [4] Gesetzlich geschütztes Warenzeichen von Molecular Probes; <http://probes.invitrogen.com>.
- [5] M. Shah, K. Thangraj, M. L. Soong, L. Wolford, J. H. Boyer, I. R. Politzer, T. G. Pavlopoulos, *Heteroat. Chem.* **1990**, 1, 389–399.
- [6] Quelle: CAS SciFinder.
- [7] B. J. Littler, M. A. Miller, C.-H. Hung, R. W. Wagner, D. F. O'Shea, P. D. Boyle, J. S. Lindsey, *J. Org. Chem.* **1999**, 64, 1391–1396.
- [8] M. Baruah, W. Qin, N. Basaric, W. M. De Borggraeve, N. Boens, *J. Org. Chem.* **2005**, 70, 4152–4157.
- [9] A. Burghart, H. Kim, M. B. Welch, L. H. Thorensen, J. Reibenspies, K. Burgess, *J. Org. Chem.* **1999**, 64, 7813–7819.
- [10] H. C. Kang, R. P. Haughland, US Patent 5187288, **1993**.

- [11] G. Ulrich, R. Ziessel, *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 2070–2083.
- [12] L. R. Morgan, J. H. Boyer, US Patent 5446157, **1993**.
- [13] J. H. Boyer, A. M. Haag, G. Sathyamoorthi, M. L. Soong, K. Thangaraj, *Heteroat. Chem.* **1993**, *4*, 39–49.
- [14] T. Yogo, Y. Urano, Y. Ishitsuka, F. Maniwa, T. Nagano, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 12162–12163.
- [15] K. Rurack, M. Kollmannsberger, J. Daub, *New J. Chem.* **2001**, *25*, 289.
- [16] N. Saki, T. Dinc, E. U. Akkaya, *Tetrahedron* **2006**, *62*, 2721–2725.
- [17] G. Sathyamoorthi, L. T. Wolford, A. M. Haag, J. H. Boyer, *Heteroat. Chem.* **1994**, *5*, 245–249.
- [18] E. Negishi, *Handbook of Organopalladium Chemistry for Organic Synthesis*, Wiley, New York, **2002**.
- [19] C.-W. Wan, A. Burghart, J. Chen, F. Bergström, L. B.-A. Johansson, M. F. Wolford, T. G. Kim, M. R. Topp, R. M. Hochstrasser, K. Burgess, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 4430–4431.
- [20] T. Rohand, W. Qin, N. Boens, W. Dehaen, *Eur. J. Org. Chem.* **2006**, 4658–4663.
- [21] F. Li, S. I. Yang, Y. Ciringh, J. Seth, C. H. Martin III, D. L. Singh, D. Kim, R. R. Birge, D. F. Bocian, D. Holten, J. S. Lindsey, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 10001–10017.
- [22] W. Qin, T. Rohand, M. Baruah, A. Stefan, M. van der Auwer, W. Dehaen, N. Boens, *Chem. Phys. Lett.* **2006**, *420*, 562–568; T. Rohand, M. Baruah, W. Qin, N. Boens, W. Dehaen, *Chem. Commun.* **2006**, 266–268; M. Baruah, W. Qin, R. A. L. Vallée, D. Beljonne, T. Rohand, W. Dehaen, N. Boens, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 4377–4380.
- [23] T. V. Goud, A. Tutar, J.-F. Biellmann, *Tetrahedron* **2006**, *62*, 5084–5091.
- [24] H. C. Kang, R. P. Haughland, US Patent 5451663, **1993**.
- [25] L. H. Thoresen, H. Kim, M. B. Welch, A. Burghart, K. Burgess, *Synlett* **1998**, 1276–1278; J. Chen, A. Burghart, A. Derecskei-Kovacs, K. Burgess, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 2900–2906.
- [26] a) M. Wada, S. Ito, H. Uno, T. Murashima, N. Ono, T. Urano, Y. Urano, *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 6711–6713; b) Z. Shen, H. Rohr, K. Rurack, H. Uno, M. Spieles, B. Schulz, G. Reck, N. Ono, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 4853–4871.
- [27] H. C. Kang, R. P. Haughland, US Patent 5433896, **1995**; Y. Wu, D. H. Klaubert, H. C. Kang, Y.-Z. Zhang, US Patent 6005113, **1999**.
- [28] S. Murase, T. Tominaga, A. Kohama, Eur. Pat. 1253151a, **2002**.
- [29] G. Ulrich, C. Goze, M. Guardigli, A. Roda, R. Ziessel, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 3760–3764; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 3694–3398.
- [30] C. Goze, G. Ulrich, L. J. Mallon, B. D. Allen, A. Harriman, R. Ziessel, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 10231–10239.
- [31] C. Goze, G. Ulrich, R. Ziessel, *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 313–322.
- [32] C. Goze, G. Ulrich, R. Ziessel, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 4445–4448.
- [33] H. Kim, A. Burghart, M. B. Welch, J. Reibenspies, K. Burgess, *Chem. Commun.* **1999**, 1889–1890.
- [34] S. Hiroyuki, K. Yojiro, M. Tsutayoshi, T. Keisuke, JP 11043491, **1999**.
- [35] Y. Gabe, T. Ueno, Y. Urano, H. Kojima, T. Nagano, *Anal. Bioanal. Chem.* **2006**, *386*, 621–626.
- [36] C. Tahtaoui, C. Thomas, F. Rohmer, P. Klotz, G. Duportail, Y. Mély, D. Bonnet, M. Hibert, *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 269–272.
- [37] L. R. Morgan, J. H. Boyer, US Patent 5446157, **1993**.
- [38] H. Stetter, H. Kuhlmann, G. Lorentz, *Org. Synth.* **1979**, *59*, 53–55.
- [39] E. Carreira, W. Zhao, PCT Patent WO 2006/058448, **2006**.
- [40] A. Gorman, J. Killoran, C. O'Shea, T. Kenna, W. M. Gallagher, D. F. O'Shea, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 10619–10631; M. J. Hall, S. O. McDonnell, J. Killoran, D. F. O'Shea, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 5571–5578; S. O. McDonnell, M. J. Hall, L. T. Allen, A. Byrne, W. M. Gallagher, D. F. O'Shea, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 16360–16361; M. J. Hall, L. T. Allen, D. F. O'Shea, *Org. Biomol. Chem.* **2006**, *4*, 776–780.
- [41] J. Killoran, D. F. O'Shea, *Chem. Commun.* **2006**, 1503–1505.
- [42] W. Zhao, E. M. Carreira, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 7254–7263.
- [43] A. Harriman, J. P. Rostron, M. Cesario, G. Ulrich, R. Ziessel, *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 7994–8002.
- [44] M. Galletta, F. Puntoriero, S. Campagna, C. Chiorboli, M. Quesada, S. Goeb, R. Ziessel, *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 4348–4358.
- [45] R. Ziessel, C. Goze, G. Ulrich, M. Cesario, P. Retailleau, A. Harriman, J. P. Rostron, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 7366–7378.
- [46] C. Goze, G. Ulrich, L. J. Mallon, B. D. Allen, A. Harriman, R. Ziessel, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 10231–10239.
- [47] A. Harriman, G. Izzet, R. Ziessel, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 10868–10875.
- [48] T. G. Kim, J. C. Castro, A. Loudet, J. G.-S. Jiao, R. M. Hochstrasser, K. Burgess, M. R. Topp, *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 20–27.
- [49] T. Förster, *Discuss. Faraday Soc.* **1959**, *27*, 7–17.
- [50] R. Bandichhor, A. D. Petrescu, A. Vespa, A. B. Kier, F. Schroeder, K. Burgess, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 10688–10689.
- [51] R. Ziessel, L. Bonardi, P. Retailleau, G. Ulrich, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 3093–3102.
- [52] T. Ueno, Y. Urano, H. Kojima, T. Nagano, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 10640–10641.
- [53] K. Rurack, M. Kollmannsberger, U. Resch-Genger, J. Daub, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 968–969.
- [54] M. Kollmannsberger, K. Rurack, U. Resch-Genger, J. Daub, *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 10211–10220.
- [55] Z. Dost, S. Atilgan, E. U. Akkaya, *Tetrahedron* **2006**, *62*, 8484–8488; 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.
- [56] S. Atilgan, Z. Ekmekci, A. Lale Dogan, D. Guc, E. U. Akkaya, *Chem. Commun.* **2006**, 4398–4400.
- [57] T. Yogo, Y. Urano, Y. Ishitsuka, F. Maniwa, T. Nagano, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 12162–12163.
- [58] G. Ulrich, S. Goeb, A. De Nicola, P. Retailleau, R. Ziessel, *Synlett* **2007**, 1517–1520.
- [59] M. Galletta, S. Campagna, M. Quesada, G. Ulrich, R. Ziessel, *Chem. Commun.* **2005**, 4222–4223.
- [60] R. F. Ziessel, G. Ulrich, L. Charbonnière, D. Imbert, R. Scopelliti, J.-C. G. Bünzli, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 5060–5067.
- [61] T. Kalai, E. Hideg, J. Jekö, K. Hideg, *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 8497–8499.
- [62] T. Kalai, K. Hideg, *Tetrahedron* **2006**, *62*, 10352–10360.
- [63] Y. Teki, H. Tamekuni, J. Takeuchi, Y. Miura, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 4782–4786; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 4666–4670.
- [64] M. P. Debreczeny, W. A. Svec, M. R. Wasielewski, *Science* **1996**, *274*, 584–587.
- [65] A. P. de Silva, H. Q. N. Gunaratne, T. Gunlaugsson, A. J. M. Huxley, C. P. McCoy, J. T. Rademacher, T. E. Rice, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 1515–1566.
- [66] B. Valeur, *Molecular Fluorescence*, Wiley-VCH, Weinheim, **2002**; K. Rurack, U. Resch-Genger, *Chem. Soc. Rev.* **2002**, *31*, 116–127.
- [67] M. Kollmannsberger, T. Gareis, S. Heintz, J. Breu, J. Daub, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1391–1393; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1333–1335.
- [68] K. Rurack, M. Kollmannsberger, J. Daub, *New J. Chem.* **2001**, *25*, 289–292.
- [69] T. Gareis, C. Huber, O. S. Wolfbeis, J. Daub, *Chem. Commun.* **1997**, 1717–1718.
- [70] C. N. Baki, E. U. Akkaya, *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 1512–1513.



- [71] M. Baruah, W. Qin, N. Basaric, W. M. De Borggraeve, N. Boens, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 4152–4157.
- [72] W. Qin, M. Baruah, W. M. De Borggraeve, N. Boens, *J. Photochem. Photobiol. A* **2006**, *183*, 190–197.
- [73] K. Rurack, M. Kollmannsberger, J. Daub, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 396–399; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 385–387.
- [74] M. Kollmannsberger, S. Heinl, T. Werner, C. Huber, A. Boila-Göckel, M. J. P. Leiner, US Patent 6001999, **1999**.
- [75] M. Baruah, W. Qin, R. A. L. Vallée, D. Beljonne, T. Rohand, W. Dehaen, N. Boens, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 4377–4380.
- [76] K. Yamada, Y. Nomura, D. Citterio, N. Iwasawa, K. Suzuki, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 6956–6957; V. V. Matin, A. Rothe, Z. Diwu, K. R. Gee, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2004**, *14*, 5313–5316.
- [77] K. Rurack, M. Kollmannsberger, U. Resch-Genger, J. Daub, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 968–969.
- [78] J. L. Bricks, A. Kovalchuk, C. Trieflinger, M. Nofz, M. Büsche, A. I. Tolmachev, J. Daub, K. Rurack, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 13522–13529.
- [79] L. Zeng, E. W. Miller, A. Pralle, E. Y. Isacoff, C. J. Chang, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 10–11.
- [80] A. Coskun, E. U. Akkaya, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 14474–14475.
- [81] A. Coskun, E. U. Akkaya, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 10464–10465.
- [82] T. Kabu, Y. Urano, T. Nagano, JP 2003277385A, **2003**; Y. Gabe, Y. Urano, K. Kikuchi, H. Kojima, T. Nagano, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 3357–3367.
- [83] X. Zhang, R. Chi, J. Zou, H.-S. Zhang, *Spectrochimica Acta A* **2004**, *60*, 3129–3134.
- [84] M. Li, H. Wang, X. Zhang, H.-S. Zhang, *Spectrochimica Acta A* **2004**, *60*, 987–993.
- [85] H. Koutaka, J. Kosuge, N. Fukasaku, T. Hirano, K. Kikuchi, Y. Urano, H. Kojima, T. Nagano, *Chem. Pharm. Bull.* **2004**, *52*, 700–703.
- [86] X. Peng, J. Du, J. Fan, J. Wang, Y. Wu, J. Zhao, S. Sun, T. Xu, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 1500–1501.
- [87] Y. Wu, X. Peng, B. Guo, J. Fan, Z. Zhang, J. Wang, A. Cui, Y. Gao, *Org. Biomol. Chem.* **2005**, *3*, 1387–1392.
- [88] X. Qi, E. J. Jun, L. Xu, S.-J. Kim, J. S. J. Hong, Y. J. Yoon, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 2881–2884.
- [89] G. Ulrich, R. Ziessel, *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 2070–2083.
- [90] A. Coskun, B. T. Baytekin, E. U. Akkaya, *Org. Lett.* **2002**, *4*, 2857–2859.
- [91] C. Goze, G. Ulrich, L. Charbonnière, M. Cesario, T. Prangé, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 3748–3755.
- [92] S. Y. Moon, N. R. Cha, Y. H. Kim, S.-K. Chang, *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 181–183.
- [93] Y. Mei, P. A. Bentley, W. Wang, *Tetrahedron Lett.* **2006**, *47*, 2447–2449.
- [94] G. Beer, K. Rurack, J. Daub, *Chem. Commun.* **2001**, 1138–1139.
- [95] N. DiCesare, J. R. Lakowicz, *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 9105–9108.
- [96] J. P. Rostron, G. Ulrich, P. Retailleau, A. Harriman, R. Ziessel, *New J. Chem.* **2005**, *29*, 1241–1244.
- [97] A. Coskun, E. U. Akkaya, *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45*, 4947–4949.
- [98] A. Coskun, B. T. Baytekin, E. U. Akkaya, *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 5649–5651.
- [99] R. Y. Lai, A. J. Bard, *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 5036–5042.
- [100] J. M. Brom, J. L. Langer, *J. Alloys Compd.* **2002**, *338*, 112–115.
- [101] A. Hepp, G. Ulrich, R. Schmechel, H. von Seggern, R. Ziessel, *Synth. Met.* **2004**, *146*, 11–15.
- [102] F. Lopez Arbeloa, J. Banuelos Prieto, V. Martinez Martinez, T. Arbeloa Lopez, I. Lopez Arbeloa, *ChemPhysChem* **2004**, *5*, 1762–1771.
- [103] Z. R. Owczarczyk, C. T. Brown, V. V. Jarikov, US Patent 2005/0221120, **2005**.
- [104] F. Camerel, L. Bonardi, M. Schmutz, R. Ziessel, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 4548–4549.
- [105] F. Camerel, L. Bonardi, G. Ulrich, L. Charbonnière, B. Donnio, C. Bourgogne, D. Guillon, P. Retailleau, R. Ziessel, *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 5009–5021.
- [106] F. Camerel, G. Ulrich, J. Barbera, R. Ziessel, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 2189–2200.
- [107] J. Karolin, L. B.-A. Johansson, L. Strandberg, T. Ny, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 7801–7806.
- [108] *The Handbook: A Guide to Fluorescent Probes and Labeling Technologies*, 10. Aufl., R. P. Haughland, **2005**, Invitrogen <http://www.probes.invitrogen.com>.
- [109] R. E. Pagano, O. C. Martin, H. C. Kang, R. P. Haughland, *J. Cell Biol.* **1991**, *113*, 1267–1279; H.-G. Knaus, T. Moshhammer, K. Friedrich, H. C. Kang, R. P. Haughland, H. Glossmann, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1992**, *89*, 3586–3590.
- [110] A. Harriman, L. J. Mallon, G. Ulrich, R. Ziessel, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, *8*, 1207–1214.
- [111] C. Goze, G. Ulrich, R. Ziessel, *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 313–322.
- [112] A. Harriman, L. J. Mallon, B. Stewart, G. Ulrich, R. Ziessel, *Eur. J. Org. Chem.* **2007**, 3191–3198.
- [113] T. A. Golovkova, D. V. Kozlov, D. C. Neckers, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 5545–5549.
- [114] V. A. Azov, F. Diederich, Y. Lill, B. Hecht, *Helv. Chim. Acta* **2003**, *86*, 2149–2155.
- [115] D. Holten, D. F. Bocian, J. S. Lindsey, *Acc. Chem. Res.* **2002**, *35*, 57–69.
- [116] Die Beliebtheit dieser außergewöhnlichen Farbstoffklasse belegen auch zwei unlängst veröffentlichte Übersichten zu Dipyrinen und Bodipy-Derivaten: a) T. E. Wood, A. Thompson, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 1831–1861; b) A. Loudet, K. Burgess, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 4891–4932.