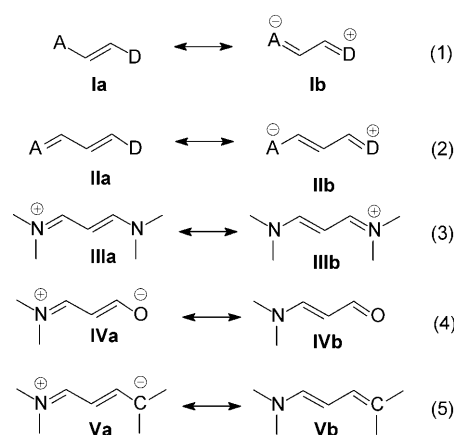


Zur Beziehung zwischen der Molekülstruktur von Merocyanin-Farbstoffen und der Schwingungsfeinstruktur ihrer Elektronenabsorptionsspektren

Heinz Mustroph,* Jürgen Mistol, Bianca Senns, Dietmar Keil, Matthias Findeisen und Lothar Hennig

Merocyanine sind für verschiedene praktische Anwendungen,^[1–5] aber auch für theoretische Untersuchungen wegen ihrer intensiven Absorptionsbanden und des außergewöhnlichen Lösungsmiteleinflusses auf die Absorptionsspektren von großem Interesse. Die Lösungsmitelemplfindlichkeit der Absorptionsbande wird dabei mit einer stark vereinfachten Valenzbindungs(VB)-Theorie erklärt, die annimmt, dass der elektronische Grundzustand (S_0) und der angeregte Zustand (S_1) von Merocyaninen näherungsweise als Linearkombination einer nicht-ladungstrennten Polyen-ähnlichen und einer ladungstrennten polyen-ähnlichen Grenzform beschrieben werden können.^[1–6] Demnach beeinflusst das Lösungsmittel den Beitrag beider Grenzformen zum Grundzustand bis zum Überschreiten des „Cyaninlimits“. Um den Beitrag der Grenzformen zur Gleichgewichtsstruktur des Grundzustands zu bestimmen, wurden verschiedene Parameter vorgeschlagen. Davon sind zwei Modelle, die einerseits auf der durchschnittlichen Differenz der Längen von benachbarten Bindungen (average bond-length alternation; BLA)^[7] und andererseits auf dem analogen quantenchemischen Parameter, dem Durchschnitt der π -Bindungsordnungen (average π -bond order alternation; BOA),^[8] beruhen, sehr populär.^[4,6,9–12] Überraschenderweise werden innerhalb der gleichen Konzepte Merocyanine mit zwei grundsätzlich unterschiedlichen Modellen beschrieben, nämlich mit den Gleichungen (1)^[7a,c,8b,c] und (2),^[7b,8a] darin stellen A eine Elektronenakzeptor- und D eine Elektronendonorguppe dar, die zum Ladungsaustausch fähig sind. Polymethine sind definiert durch eine Kette konjugierter Doppelbindungen mit einer ungeraden Zahl n an π -Zentren und mit $(n+1)$ π -Elektronen, Polyene jedoch durch eine gerade Zahl an π -Zentren und die gleiche Zahl an π -Elektronen. Durch diese Spezifik der Elektronenverteilung unterscheiden sich Polyene

und Polymethine signifikant in der elektronischen Struktur und der Lichtabsorption,^[1–6] weshalb Polymethine nicht mit akzeptor-/donorsubstituierten Polyenen gleichzusetzen sind. Gleichung (1) beschreibt zwei mögliche Grenzformen akzeptor-/donorsubstituierter Polyene und kann deshalb nicht für Merocyanine verwendet werden. Stark vereinfacht steht Gleichung (2) für Polymethine, wobei mit $A = N^{(+)}$ und $D = N$ Cyanine [Gl. (3)], mit $A = O$ und $D = O^{(-)}$ Oxonole und mit $A = N^{(+)}$ und $D = O^{(-)}$ oder $A = N^{(+)}$ und $D = C^{(-)}$ Merocyanine beschrieben werden [Gl. (4) und (5)]. Die Formeln **b** in den Gleichungen (4) und (5) stellen nicht, wie oft behauptet wird, Polyen-ähnliche Grenzformen dar,^[4,6,9–12] sondern sie sind, äquivalent zu Form **b** der Cyanine in Gleichung (3), eine mögliche Grenzform der Polymethine.



Kürzlich haben wir gezeigt, dass das VB-Modell mit zwei Grenzformen eine zu starke Vereinfachung ist, selbst für die Beschreibung symmetrischer Cyanine.^[13] Um unser theoretisches Verständnis dieser konjugierten Systeme weiter zu testen, ist es wichtig zu prüfen, ob die elektronische Struktur der Merocyanine hinreichend mit zwei Grenzformen beschrieben werden kann.

Vor kurzem wurde berichtet, dass alle fünf Spin-Spin-Kopplungskonstanten $^3J(H,H)$ entlang der Kohlenwasserstoffkette von **1a** in $[D_6]DMSO$ gleich sind, während sie sich in $CDCl_3$ signifikant unterscheiden.^[12] Aus diesen Ergebnissen und den Lösungsmiteffeekten auf die Elektronenspektren wurde gefolgert, dass in polaren Lösungsmitteln ein „Polymethin-Zustand“ und in wenig polaren ein „Polyen-Zustand“ vorherrscht. Da sich Polyene und Polymethine

[*] Dr. H. Mustroph, Dr. J. Mistol, Dr. B. Senns, Dr. D. Keil
FEW Chemicals GmbH
Technikumstraße 1, 06756 Bitterfeld-Wolfen (Deutschland)
Fax: (+49) 3494-638-099
E-Mail: mustroph@few.de
Homepage: <http://www.few.de>

Dr. M. Findeisen
Universität Leipzig, Institut für Analytische Chemie
Linnestraße 3, 04103 Leipzig (Deutschland)

Dr. L. Hennig
Universität Leipzig, Institut für Organische Chemie
Johannisallee 29, 04103 Leipzig (Deutschland)

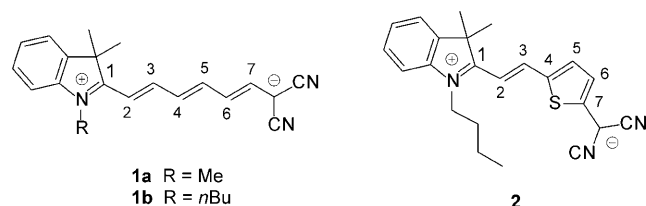
Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.200902687> zu finden.

deutlich in der elektronischen Struktur unterscheiden, und es damit keinen Wechsel von einem „Zustand“ in den anderen geben kann, kann diese Schlussfolgerung nicht korrekt sein. In eigenen Messungen an **1a** in $[D_6]DMSO$ konnten wir nicht bestätigen, dass die $^3J(H,H)$ -Werte gleich sind.^[14] Aufgrund der geringen Löslichkeit von **1a** in wenig polaren Lösungsmitteln ist es schwierig, NMR-Spektren in Abhängigkeit von der Lösungsmittelpolarität aufzunehmen. Deshalb synthetisierten wir den besser löslichen Farbstoff **1b**, mit dem es möglich ist, NMR-Spektren sowohl in $[D_6]DMSO$ als auch in CD_2Cl_2 und $[D_8]-1,4$ -Dioxan zu messen. Die Kopplungskonstanten $^3J(H,H)$ in diesen Lösungsmitteln sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Tabelle 1: $^3J(H,H)$ -Kopplungskonstanten für die H-Atome entlang der Polymethinkette von **1b** und **2**.

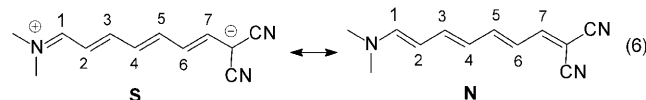
Bindung	$^3J(H,H)$ [Hz] $[D_6]DMSO$ 1b	$^3J(H,H)$ [Hz] CD_2Cl_2 1b	$^3J(H,H)$ [Hz] $[D_8]-1,4$ -Dioxan 1b	$^3J(H,H)$ [Hz] $[D_8]-1,4$ -Dioxan 2 ^[a]
2-3	12.9	14.0	12.8	13.3
3-4	13.1	–	13.3	–
4-5	12.6	–	12.0	–
5-6	13.1	–	13.4	–
6-7	12.4	–	12.3	–

[a] Nicht genügend löslich für NMR-Messungen.

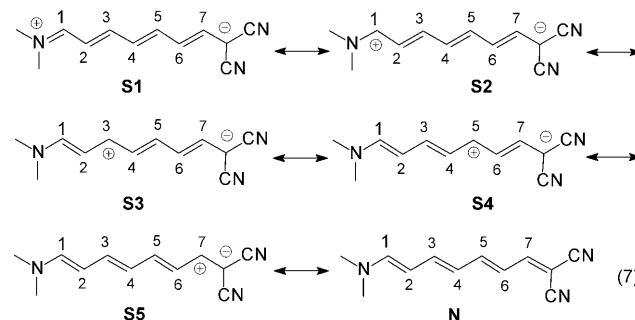


Nach dem einfachen VB-Modell kann die elektronische Struktur des Grundzustands von **1** durch unterschiedliche Beiträge der ladungsgetrennten Grenzform **S** und der nicht-ladungsgetrennten Grenzform **N** beschrieben werden [Gl. (6)]. Allgemein wird angenommen, dass polare Lösungsmittel die Ladungstrennung stabilisieren und somit den Beitrag von **S** zum Grundzustand erhöhen. Alle fünf Kopplungskonstanten $^3J(H,H)$ entlang der Kohlenwasserstoffkette sprechen anscheinend für dieses Modell. Mit zunehmender Polarität des Lösungsmittels nehmen die $^3J(H,H)$ -Werte für die Bindungen 2-3, 4-5 und 6-7 zu, während jene für die Bindungen 3-4 und 5-6 abnehmen.

Der generelle Schwachpunkt dieser Näherung besteht darin, dass nur Änderungen der Bindungslängen betrachtet werden. Nicht beachtet wird dabei, dass für Cyanine und Merocyanine auch alternierende π -Ladungsdichten entlang der Polymethinkette charakteristisch sind, was experimentell



durch Unterschiede in den chemischen Verschiebungen δ in ihren ^{13}C -NMR-Spektren belegt wird.^[1-6] Das einfache VB-Modell kann die alternierenden π -Ladungsdichten entlang der Kette nicht wiedergeben! In eine vollständige VB-Rechnung müssten alle Grenzformen einbezogen werden. Deshalb entwickelten Pauling, Herzfeld und Sklar ein Modell mit einem Minimum an relevanten Grenzformen, das nur die Resonanz einer positiven Ladung innerhalb der gesamten Kette zwischen A und D berücksichtigt, d. h., alle Grenzformen mit einem positiv geladenen Kohlenstoffatom in der Kette werden einbezogen [Gl. (7)].^[15]



Nach diesem Modell erhöhen polare Lösungsmittel den Beitrag aller ladungsgetrennten Grenzformen **S1–S5** zu **S**, während der Beitrag von **N** zurückgeht, d. h. die verschiedenen Grenzformen tendieren in Richtung zunehmend gleicher Beiträge zu **S**. NMR-spektroskopische Experimente bestätigen diese Voraussagen. Die Verschiebung des ^{13}C -Signals für das Methanidcarbanion von $\delta = 74.5$ ppm in $[D_8]-1,4$ -Dioxan nach $\delta = 66.2$ ppm in $[D_6]DMSO$ weist auf einen verringerten Beitrag von **N** in polaren Lösungsmitteln hin. Die δ -Werte von **1b** in der Kette (Tabelle S1 in den Hintergrundinformationen) können durch unterschiedliche Beiträge der Grenzformen **S1–S5** und **N** erklärt werden. Der Absolutwert der Differenzen von δ zwischen benachbarten C-Atomen in der Kohlenwasserstoffkette ($\Delta\delta = |\delta_i - \delta_{i+1}|$) ist ein Maß für die π -Ladungsdichte-Alternierung. Mit zunehmender Polarität des Lösungsmittels nimmt $\Delta\delta$ zu (Tabelle S2). Für die Ermittlung der BLA in Lösung wurde die Differenz zwischen dem Durchschnitt der $CH=CH$ - und $CH-CH$ -Kopplungskonstanten (ΔJ) vorgeschlagen.^[7a] So wurden für das alternierende Dien *trans*-Butadien mit einer geraden Zahl an Kohlenstoffatomen $^3J(H,H)$ -Werte von 17.1 Hz ($CH=CH$) und 10.4 Hz ($CH-CH$) bestimmt,^[16] sodass $\Delta J = 6.7$ Hz resultiert. Für **1b** reduziert sich ΔJ von 1.6 Hz in 1,4-Dioxan auf 1.0 Hz in CH_2Cl_2 und auf 0.5 Hz in DMSO, d. h., in **1b** verringert sich die Bindungslängenalternierung mit zunehmender Lösungsmittelpolarität, aber es gibt keinen Wechsel von einer „polyenischen“ zu einer „polymethinischen“ Struktur.

Die VB-Näherung mit zwei Grenzformen wird zudem sehr häufig zur Interpretation des Lösungsmiteinflusses auf die Elektronenspektren der Merocyanine verwendet.^[1-12] Der Schwachpunkt dieser Diskussion besteht darin, dass der leicht zu messende Lösungsmiteinfluss auf das Absorptionsmaximum λ_{max} zugrundegelegt wird, während sich theoretische

Betrachtungen zu elektronischen Energiezuständen auf die 0-0-Bande beziehen sollten, die nicht notwendigerweise in gleicher Weise beeinflusst wird wie λ_{\max} . Es ist nicht korrekt, λ_{\max} zu verwenden, um den Lösungsmiteleinfluss bei Verbindungen zu analysieren, die unter bestimmten Umständen eine strukturierte Absorptionsbande aufweisen. Zuerst muss der Lösungsmiteleinfluss auf die Struktur der Absorptionsbande betrachtet werden. Die Elektronenabsorptionsspektren der Cyanine und einiger Merocyanine weisen ausgeprägte Teilbanden an der kürzerwelligen Flanke auf, die auf die totalsymmetrische C=C-Valenzschwingung der Polymethinkette in S_1 zurückgeführt werden (siehe Lit. [13], zit. Lit.). Nach der Lichtabsorption lockert das Elektron, das in S_1 ein antibindendes Orbital besetzt, diese Bindungen, wodurch die Gleichgewichtsbindungsabstände im elektronisch angeregten Zustand $R_e(S_1)$ größer sind als die im Grundzustand $R_e(S_0)$. Eine verringerte Bindungsalternierung im Grundzustand führt zu kleineren Änderungen bei $R_e(S_1)$ gegenüber $R_e(S_0)$, d.h. zu einer geringeren Verschiebung der Minima der Morse-Kurven des Grund- und Anregungszustands. Aus dem Franck-Condon-Prinzip folgt, dass die relative Intensität des 0-0-Übergangs gewinnt und die höheren vibronischen Übergänge 0- ν' verliert. Umgekehrt sollte eine lösungsmittelinduzierte zunehmende Bindungsalternierung in S_0 bei **1b** die Intensität der 0- ν' -Übergänge zu Ungunsten von 0-0 erhöhen. Der Farbstoff **1b** weist den kleinsten Wert für ΔJ in $[D_6]DMSO$ auf, was dafür spricht, dass er dort die geringste Bindungsalternierung in S_0 hat, und dass die Absorptionsbande eine gut aufgelöste Schwingungsstruktur zeigt (Abbildung 1). Die Schwingungsstruktur verliert sich jedoch in weniger polaren Lösungsmitteln, und eine hypsochrome Verschiebung von λ_{\max} (relativ zur Absorption in DMSO) wird in diesen Lösungsmitteln beobachtet, was auf höhere 0- ν' -Übergänge zurückgeführt werden kann. Hier ist jedoch der experimentelle Nachweis nicht eindeutig.

Um dieses Problem zu überwinden, haben wir das neue Merocyanin **2** entwickelt, dessen Absorptionsspektren die Schwingungsfeinstruktur auch in einer weiten Palette von Lösungsmitteln nicht verlieren. Wie die δ -Werte (Tabelle S1) zeigen, erhöht die zunehmende Lösungsmittelpolarität den Beitrag der ladungsgetrennten Grenzformen zum Grundzustand, was zu einer stärkeren Alternierung der π -Ladungsdichten führt (Tabelle S2). Analog zu **1b** weisen die $^3J(H,H)$ -Kopplungen für die Bindung 2-3 in **2** auf eine verringerte Bindungsalternierung in polaren Lösungsmitteln hin (Tabelle 1). Entsprechend hat die 0-0-Teilbande des Farbstoffs **2** die höchste relative Intensität in DMSO und die niedrigste in 1,4-Dioxan. Damit konnten wir mit **2** veranschaulichen, dass das Intensitätsverhältnis der 0-1- zur 0-0-Teilbande die lösungsmittelinduzierte Bindungsabstandsalternierung im Grundzustand widerspiegelt, und die These unterstützen, dass die hypsochrome Verschiebung der Absorptionsbande von **1b** in polaren Lösungsmitteln durch höhere 0- ν' -Übergänge verursacht wird.

Wir konnten zeigen, dass die elektronische Struktur der Merocyanine nicht zutreffend durch eine Linearkombination der beiden Grenzformen **N** und **S** beschrieben werden kann. Die alternierenden π -Ladungsdichten in der Kette können nur wiedergegeben werden, wenn alle Grenzformen mit einem

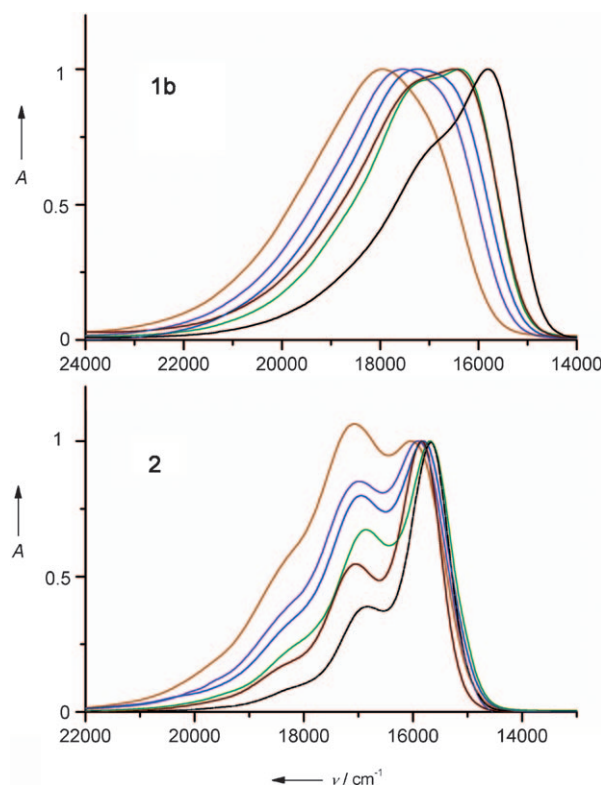


Abbildung 1. Normierte Absorptionsspektren der Merocyanine **1b** und **2** in DMSO (schwarz), Aceton (rot), CH_2Cl_2 (grün), THF (hellblau), Ethylacetat (dunkelblau) und 1,4-Dioxan (orange).

positiv geladenen Kohlenstoffatom entlang der Polymethinkette einbezogen werden. Darüber hinaus haben wir ein neues theoretisches Modell für den Lösungsmiteleinfluss auf die elektronischen Absorptionsspektren der Merocyanine vorgeschlagen.

Eingegangen am 20. Mai 2009,
veränderte Fassung am 7. September 2009
Online veröffentlicht am 14. Oktober 2009

Stichwörter: Chromophore · Merocyanine · NMR-Spektroskopie · UV/Vis-Spektroskopie · Vibronische Übergänge

- [1] B. Strehmel, V. Strehmel in *Advances in Photochemistry*, Vol. 29 (Hrsg.: D. C. Neckers, W. S. Jenks, T. Wolff), Wiley, Hoboken, **2007**, S. 111–341.
- [2] H. Zollinger, *Color Chemistry*, 3. Aufl., Verlag Helvetica Chimica Acta, Zürich, **2003**.
- [3] A. Mishra, R. T. Behera, P. K. Behera, B. K. Mishra, G. B. Behera, *Chem. Rev.* **2000**, 100, 1973–2011.
- [4] G. Bach, S. Daehne in *Second Supplements to the 2nd revised ed. of Rodd's Chemistry of Carbon Compounds*, Vol. IV B (Hrsg.: M. Sainsbury), Elsevier, Amsterdam, **1997**, S. 383–481.
- [5] a) J. Griffiths, *Chimia* **1991**, 45, 304–307; b) J. Griffiths, *Colour and Constitution of Organic Molecules*, Academic Press, London, **1976**.
- [6] C. Reichardt, *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*, 3. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, **2003**.

- [7] a) M. Blanchard-Desce, V. Alain, P. V. Bedworth, S. R. Marder, A. Fort, C. Runser, M. Barzoukas, S. Lebus, R. Wortmann, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 1091–1104; b) G. Bourhill, J.-L. Brédas, L.-T. Cheng, S. R. Marder, F. Meyers, J. W. Perry, B. Tiemann, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 2619–2620; c) S. R. Marder, C. B. Gorman, B. G. Tiemann, L.-T. Cheng, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 3006–3007.
- [8] a) G. U. Bublitz, R. Ortritz, S. R. Marder, S. G. Boxer, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 3365–3376; b) S. R. Marder, C. B. Gorman, F. Meyers, J. W. Perry, G. Bourhill, J.-L. Brédas, B. M. Pierce, *Science* **1994**, *265*, 632–635; c) F. Meyers, S. R. Marder, B. M. Pierce, J. L. Brédas, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 10703–10714.
- [9] U. Lawrentz, W. Grahn, K. Lukaszuk, C. Klein, R. Wortmann, A. Feldner, D. Scherer, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 1573–1590.
- [10] A. Abboto, L. Beverina, S. Bradamante, A. Facchetti, C. Klein, G. A. Pagani, M. Redi-Abshiro, R. Wortmann, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 1991–2007.
- [11] H. Kang, A. Facchetti, H. Jiang, E. Cariati, S. Righetto, R. Ugo, C. Zuccaccia, A. Macchioni, C. L. Stern, Z. Liu, S.-T. Ho, E. C. Brown, M. A. Ratner, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 3267–3286.
- [12] A. V. Kulinich, A. A. Ishchenko, U. M. Groth, *Spectrochim. Acta Part A* **2007**, *68*, 6–14.
- [13] H. Mustroph, K. Reiner, J. Mistol, S. Ernst, D. Keil, L. Hennig, *ChemPhysChem* **2009**, *10*, 835–840.
- [14] Bei **1a** wurden für die Protonen der Polymethinkette bei 300 K in [D₆]DMSO unterschiedliche Kopplungskonstanten beobachtet und diese sowohl durch Messungen bei 600 und 700 MHz als auch durch Spinsimulation bestätigt. Infolge dynamischer Prozesse ist die Linienbreite der Methinprotonensignale von der Temperatur abhängig.
- [15] a) L. Pauling, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1939**, *25*, 577–582; b) K. F. Herzfeld, *J. Chem. Phys.* **1942**, *10*, 508–520; c) A. L. Sklar, *J. Chem. Phys.* **1942**, *10*, 521–531; d) K. F. Herzfeld, A. L. Sklar, *Rev. Mod. Phys.* **1942**, *14*, 294–302.
- [16] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, 6. Aufl., Thieme, Stuttgart, **2002**, S. 113.