

## Selektive Nah-Infrarot-Chromophore: Bis(pyrrolopyrrol)-Cyanine\*\*

Georg M. Fischer, Ewald Daltrozzo und Andreas Zumbusch\*

Eine Vielzahl neuer Anwendungen hat in jüngster Zeit zu einem verstärkten Interesse an Farbstoffen für den Nah-Infrarot(NIR)-Bereich geführt. Dabei sind, je nach Anwendung, intensive Absorption und Fluoreszenzemission wichtig. Während Fluoreszenz vor allem zur Markierung in der Mikroskopie genutzt wird,<sup>[1]</sup> ist NIR-Absorption für ein breites Anwendungsspektrum, vor allem in den Materialwissenschaften, bedeutsam.<sup>[2]</sup> Wichtige Felder sind hier NIR-Leuchtdioden<sup>[3]</sup> und die Verwendung von NIR-Photosensibilisatoren in farbstoffsensibilisierten Solarzellen.<sup>[4]</sup> Das Ziel ist dabei, den NIR-Bereich des Sonnenspektrums zur Erzeugung von elektrischer Energie zu nutzen. Für viele Anwendungen werden selektive NIR-Absorber gesucht, die im NIR intensiv absorbieren, während sie im sichtbaren Bereich eine vernachlässigbare Absorption zeigen.<sup>[2]</sup> Farbstoffe mit diesen Eigenschaften finden Anwendung in Lacken und Wärmeschutzfenstern, in Laserschutzgläsern, als Absorber beim Laserschweißen transparenter Polymere<sup>[5]</sup> oder in fälschungssicheren Markierungen.<sup>[6]</sup> In all diesen Beispielen ist es nötig, dass der Farbstoff die spektralen Eigenschaften der Komponenten im sichtbaren Bereich nicht beeinflusst. Dies erfordert photostabile Farbstoffe mit intensiver schmalbandiger Absorption im NIR und vernachlässigbarer Absorption im sichtbaren Spektralbereich.

Allgemeine Strategien zur bathochromen Verschiebung der Absorptionsmaxima von Farbstoffen sind die Ausdehnung des chromophoren Systems oder die Einführung von Donor- und Akzeptorgruppen.<sup>[2,7]</sup> Cyanin-<sup>[8]</sup> und Rylene-farbstoffe<sup>[9]</sup> sind die bekanntesten Farbstoffklassen, die bei Ausdehnung des  $\pi$ -Systems eine ausgeprägte bathochrome Verschiebung zeigen. Während die Stabilität der Cyaninfarbstoffe mit der Ausdehnung abnimmt, sind Rylene-farbstoffe außerordentlich stabil. Wegen der relativ großen Bindungslängenänderung, die dem  $S_0 \rightarrow S_1$ -Übergang folgt, zeigen sie aber vergleichsweise intensive 01- und 02-Schwingungsbanden (Franck-Condon-Prinzip). Daher erstreckt sich ihre  $S_0 \rightarrow S_1$ -Absorption in den sichtbaren Bereich. Weitere wichtige NIR-Farbstoffklassen, die intensive schmalbandige NIR-Absorption zeigen, sind Squaraine,<sup>[10]</sup> Bodipys<sup>[11]</sup> und einige Aza[18]annulenederivate wie Porphyrine,<sup>[12]</sup> Phthalocyanine<sup>[13]</sup> und vor allem Naphthalocyanine.<sup>[7,14]</sup>

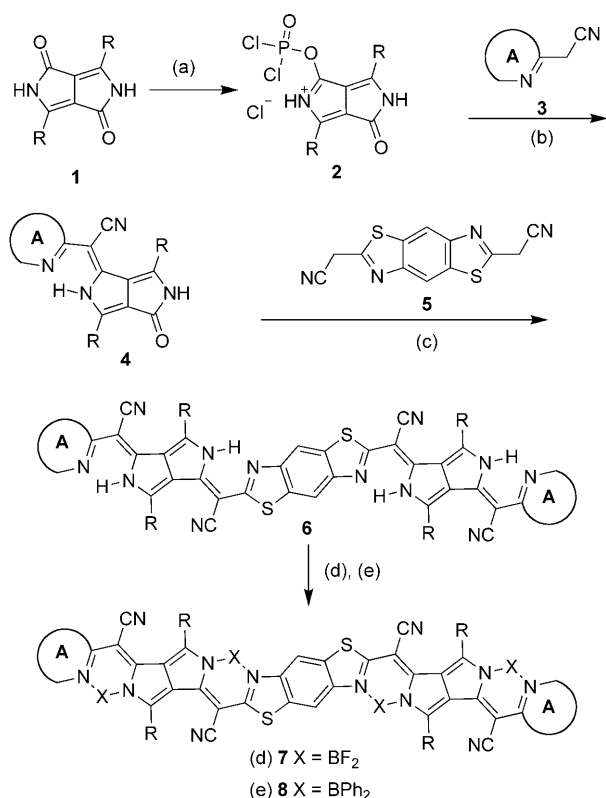
Vor kurzem stellten wir Pyrrolopyrrol-Cyanine (PPCy) als eine neue Klasse von NIR-Farbstoffen und Fluorophoren vor.<sup>[15]</sup> PPCys werden durch eine Kondensationsreaktion von Diketopyrrolopyrrol (DPP) **1** und heteroaromatischen Acetonitrilen (HAA) **3** hergestellt. Komplexierung mit  $\text{BF}_2$ - oder  $\text{BPh}_2$ -Gruppen liefert Fluorophore, die sich durch eine schmalbandige Absorption zwischen 650 und 900 nm sowie Fluoreszenz mit hohen Quantenausbeuten auszeichnen. Durch Isolierung des monoaktivierten DPP **2** kann die selektive Reaktion einer der beiden Carbonylgruppen mit einem HAA **3** zu halbunagesetzten DPPs **4** erreicht werden. Weitere Umsetzung mit einem anderen Acetonitrilderivat **3** führt zu PPCys mit einem unsymmetrischen Substitutionsmuster. Dieses stufenweise Reaktionsschema ermöglicht die Einführung nur einer funktionellen Gruppe.<sup>[16]</sup>

Hier berichten wir über die Synthese einer neuen Klasse von NIR-Chromophoren mit bemerkenswerten spektroskopischen Eigenschaften, nämlich einer außerordentlich intensiven schmalbandigen NIR-Absorption bei gleichzeitig vernachlässigbarer Absorption im sichtbaren Bereich. Die Absorptionskoeffizienten der Farbstoffe gehören zu den höchsten für organische Farbstoffe beschriebenen und sind doppelt so hoch wie die der kürzlich vorgestellten Rylene-farbstoffe.<sup>[9]</sup> Unser bisheriger Ansatz, die Absorption der PPCys langwellig zu verschieben, bestand darin, die heteroaromatischen Endgruppen (**A**) und/oder das Komplexierungsreagens zu variieren.<sup>[15,16]</sup> Die selektive Herstellung von halbunagesetzten DPPs **4** eröffnet nun eine Möglichkeit, den Chromophor der PPCys zu verlängern, indem zwei Äquivalente von **4** mit einem difunktionellen, verbrückenden, heteroaromatischen Acetonitril wie **5** umgesetzt werden (Schema 1.) Die resultierenden Kondensationsprodukte enthalten zwei Pyrrolopyrroleinheiten; wir bezeichnen sie daher als Bis(pyrrolopyrrol)-Cyaninfarbstoffe.

Um einen ausgedehnten Chromophor mit hoher Symmetrie zu erhalten, muss die difunktionelle Brückengruppe symmetrisch sein. Als ein erstes geeignetes Beispiel wurde das Dicyanomethylbisbenzothiazol **5** durch Kondensation von zwei Äquivalenten Malonsäuredinitril mit 2,5-Diaminobenzol-1,4-dithiol in 86 % Ausbeute synthetisiert. Für die meisten von uns bisher beschriebenen PPCy-Synthesen wurde ein *para*-octyloxysubstituiertes DPP verwendet, um die Löslichkeit für Reaktion und Reinigung zu verbessern.<sup>[15,16]</sup> Bis(PPCys), die ausgehend von diesem DPP hergestellt wurden, lösen sich in keinem herkömmlichen Lösungsmittel. Daher wurde das 3,4,5-Tridodecyloxy-DPP **1** synthetisiert. Die aus **1** synthetisierten Bis(H-PPCys) sind in Lösungsmitteln wie Chloroform und Toluol gut löslich und konnten nach säulenchromatographischer Reinigung in 53 (**6a**), 86 (**6b**) und 32 % Ausbeute (**6c**) erhalten werden. Eine Versteifung der H-Chelate **6** ist durch Substitution der Wasserstoffatome gegen  $\text{BF}_2$  (**7**) oder  $\text{BPh}_2$  (**8**) möglich. Die op-

[\*] Dr. G. M. Fischer, Prof. Dr. E. Daltrozzo, Prof. Dr. A. Zumbusch  
Fachbereich Chemie, Universität Konstanz  
78457 Konstanz (Deutschland)  
Fax: (+49) 7531-883-870  
E-Mail: andreas.zumbusch@uni-konstanz.de  
Homepage: <http://cms.uni-konstanz.de/zumbusch/>

[\*\*] Für die finanzielle Unterstützung durch den SFB 767 danken wir.  
Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201004829> zu finden.



**Scheme 1.** Reagentien und Bedingungen: a)  $\text{POCl}_3$ , Rückfluss; b) abs. THF, Rückfluss; c)  $\text{POCl}_3$ , Toluol, Rückfluss; d) *N,N*-Diisopropylethylamin,  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ , Methylenchlorid, Rückfluss; e) *N,N*-Diisopropylethylamin, Chlordiphenylboran, Toluol, Rückfluss.  $\text{R} = 3,4,5$ -Tris(dodecyloxy)phenyl; **3**: (6-*tert*-Butylbenzothiazol-2-yl)acetonitril (**3a**), (6-*tert*-Butylchinolin-2-yl)acetonitril (**3b**), (Chinoxalin-2-yl)acetonitril (**3c**). **A**: aromatischer Ring.

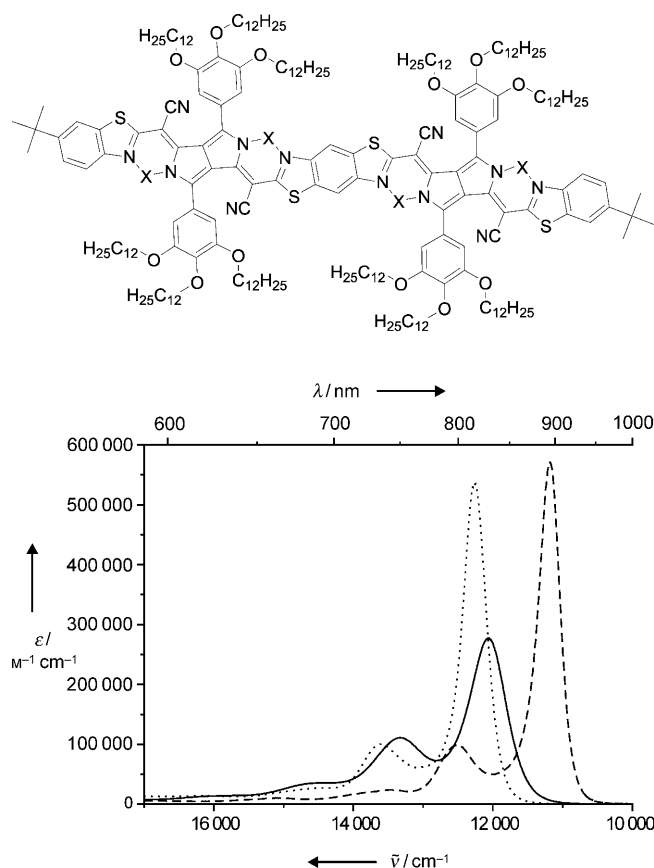
tischen Daten der synthetisierten Bis(PPCys) sind in Tabelle 1 zusammengefasst. Der langwelligste Übergang ( $\text{S}_0 \rightarrow \text{S}_1$ ) von **6a**, **7a** und **8a** ist in Abbildung 1 dargestellt (die Absorptionsspektren aller Verbindungen sind in den Hintergrundinformationen abgebildet).

Die Bis(H-PPCys) **6** zeigen eine intensive langwellige Absorption mit Maxima zwischen 827 und 834 nm. Bei allen

**Tabelle 1:** Daten des ersten Elektronenübergangs der Bis(H-PPCys) **6**, Bis( $\text{BF}_2$ -PPCys) **7** und Bis( $\text{BPh}_2$ -PPCys) **8**.<sup>[a]</sup>

	$\lambda_{00}^{\text{A}}$ [nm]	$\varepsilon_{00}$ [ $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$ ]	$\Delta\tilde{\nu}_{1/2}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$f$	$\lambda_{00}^{\text{F}}$ [nm]	$\Delta\tilde{\nu}_{\text{A-F}}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]
<b>6a</b>	829	277 000	660	1.63	–	–
<b>6b</b>	827	255 000	700	1.61	–	–
<b>6c</b>	834	277 000	620	1.60	–	–
<b>7a</b>	815	535 000	400	1.67	827	180
<b>7b</b>	823	548 000	420	1.73	838	220
<b>7c</b>	849	574 000	400	1.72	867	240
<b>8a</b>	894	571 000	370	1.58	912	220
<b>8b</b>	905	556 000	400	1.61	924	230
<b>8c</b>	941	531 000	380	1.57	966	280

[a] In Chloroform bei Raumtemperatur,  $\lambda_{00}^{\text{A}}$ : Absorptionswellenlänge,  $\varepsilon_{00}$ : molarer dekadischer Absorptionskoeffizient,  $\Delta\tilde{\nu}_{1/2}$ : Halbwertsbreite,  $f$ : Oszillatorstärke,  $\lambda_{00}^{\text{F}}$ : Fluoreszenzwellenlänge,  $\Delta\tilde{\nu}_{\text{A-F}}$ : Stokes-Verschiebung.



**Abbildung 1.**  $\text{S}_0 \rightarrow \text{S}_1$ -Absorption der Benzothiazolderivate in Chloroform bei Raumtemperatur: —:  $\text{X} = \text{H}$  (**6a**), .....:  $\text{X} = \text{BF}_2$  (**7a**), ----:  $\text{X} = \text{BPh}_2$  (**8a**).

Derivaten unterscheiden sich Bandenform, -intensität und -position des ersten elektronischen Übergangs kaum. Wie bei den PPCys führt die Komplexbildung von **6** zu **7** oder **8** zu einer Verschmälerung der Schwingungsbanden, einem Anstieg des Absorptionskoeffizienten und einer Verschiebung der Franck-Condon-Faktoren zugunsten des 00-Übergangs. Abhängig vom Heterocyclus (**A**) wird das Absorptionsmaximum in gleicher Weise wie bei den PPCys verschoben. Dagegen sind Bandenform und Intensität des  $\text{S}_0 \rightarrow \text{S}_1$ -Übergangs innerhalb der Serien der Verbindungen **6**, **7** oder **8** annähernd identisch. Diese Befunde können damit erklärt werden, dass die intramolekulare Flexibilität der heteroaromatischen Endgruppen im Fall der Serie **6** höher als die in den borsubstituierten Verbindungen ist. Deshalb ist der Einfluss des Substituenten **A** im versteiften  $\pi$ -System der Komplexe **7** und **8** größer.

Wie bei den PPCys fluoreszieren Lösungen der H-Chelates **6** bei Raumtemperatur nicht. Auch für diese Verbindungen führen wir dies auf schnelle strahlungslose Desaktivierung durch Torsionsschwingungen zurück.<sup>[15]</sup> Nach Versteifung der Chromophore mit der  $\text{BF}_2$ - oder  $\text{BPh}_2$ -Gruppe zeigen die Farbstoffe intensive Fluoreszenz bei Raumtemperatur. Alle beobachteten Stokes-Verschiebungen sind annähernd gleich gering. Die Bestimmung der Fluoreszenzquantenausbeute im spektralen Bereich über 900 nm hinaus

ist wegen fehlender Standards schwierig. Aus den gemessenen Emissionsspektren konnten wir die Quantenausbeuten abschätzen; sie liegen zwischen 20 (**7b**) und 5 % (**8c**). Dies sind sehr hohe Werte für Emissionen bei diesen Wellenlängen. Der letzte Wert wird bei einem Fluoreszenzmaximum von 966 nm erhalten.

Wie bei den PPCys<sup>[15,16]</sup> nimmt die Halbwertsbreite der Schwingungsbanden in der Reihenfolge  $H > BF_2 > BPh_2$  ab. Bemerkenswerterweise ist die Halbwertsbreite  $\Delta\tilde{\nu}_{1/2}$  der Bis-(PPCys) mehr als  $100\text{ cm}^{-1}$  schmaler als jene der zugehörigen PPCys. Eine zusätzliche Erhöhung der  $\epsilon_{00}$ -Werte der Bis-(PPCys) resultiert aus Unterschieden in den  $\epsilon_{01}/\epsilon_{00}$ -Verhältnissen. Diese Verhältnisse sind für die Bis(PPCys) immer kleiner als für die zugehörigen PPCys (siehe Hintergrundinformationen). Zusammen führen diese Effekte zu  $\epsilon_{00}$ -Werten, die bei den Bis(PPCys) mehr als doppelt so hoch sind und Werte von  $550\,000\text{ M}^{-1}\text{ cm}^{-1}$  erreichen. Aus den Daten folgt, dass sich der Chromophor der Bis(PPCys) über elf aromatische Ringe und vier  $BR_2$ -verbrückte Ringe erstreckt. Somit kann der Chromophor als aus zwei PPCys, die über einen terminalen Benzolring verbrückt sind, verstanden werden. Die hier vorgestellten Synthesestrategien eröffnen die Möglichkeit zur Synthese von linearen konjugierten Systemen, z. B. durch Polykondensation von **1** und **5**. Erste Versuche in diese Richtung führten zu Produkten, deren spektroskopische Daten auf die Bildung oligomerer Spezies schließen lassen.

Wegen der geringen Intensität der Schwingungsübergänge (kleine  $\epsilon_{01}/\epsilon_{00}$ -Werte) der Borkomplexe **7** und vor allem **8** liegt der erste elektronische Übergang fast vollständig im NIR-Bereich. Die Farbstoffe zeigen im sichtbaren Spektralbereich keine höheren Übergänge mit nennenswerter Intensität. Daher kommen die Farbstoffe **7** und **8** dem Ideal eines selektiven NIR-Absorbers sehr nahe. Um die Anwendbarkeit der Farbstoffe zu demonstrieren, wurde eine Lösung von **8a** ( $1.3\text{ }\mu\text{m}$ ) in Methylmethacrylat (MMA) in einem Reagenzglas polymerisiert. Nach dem Aushärten wurde ein Quader ausgefräst. Der so erhaltene PMMA-Block war farblos, während die Absorption von **8a** ( $A_{00}=1.2$ ) im Vergleich zu einer Lösung in Chloroform annähernd unverändert bleibt (Abbildung 2.). Die Absorption bleibt auch nach einem halben Jahr mit Beleuchtung durch diffuses Tageslicht fast unverändert. Die Photostabilität von Lösungen von **7a** und **8a** in Toluol wurde außerdem mit der eines kommerziell erhältlichen Naphthalocyanin-NIR-Farbstoffs verglichen. Es zeigte sich, dass **7a** und **8a** unter diesen Bedingungen erheblich stabiler sind (siehe Hintergrundinformationen).

Zusammenfassend wurde hier über die Synthese eines neuen Chromophorentyps mit ausgedehntem, quasi-linearem  $\pi$ -System berichtet. Die Verbindungen zeichnen sich durch außerordentlich schmale Absorptionsbanden, sehr hohe Absorptionskoeffizienten und große photochemische Stabilität aus. Durch das Fehlen von intensiven Absorptionen im sichtbaren Spektralbereich kommen die Verbindungen dem Ideal eines selektiven NIR-Absorbers sehr nahe. Sowohl die  $BF_2$ - als auch die  $BPh_2$ -Derivate zeigen intensive Fluoreszenz im Bereich von  $1\text{ }\mu\text{m}$ . Diese außergewöhnlichen optischen Eigenschaften machen die Verbindungen zu vielversprechenden Kandidaten für eine Vielzahl technischer Anwendungen.

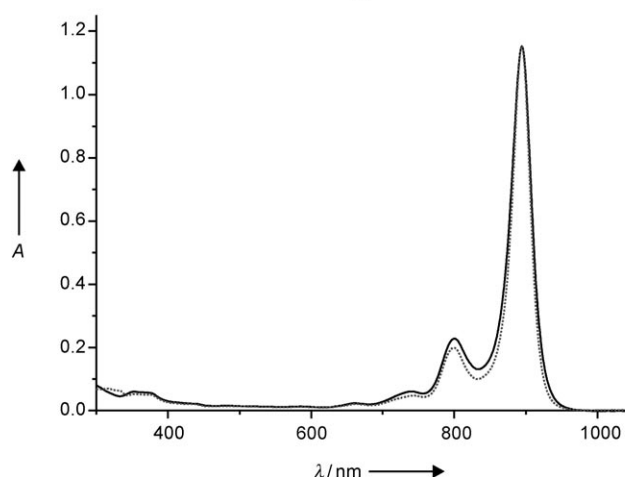
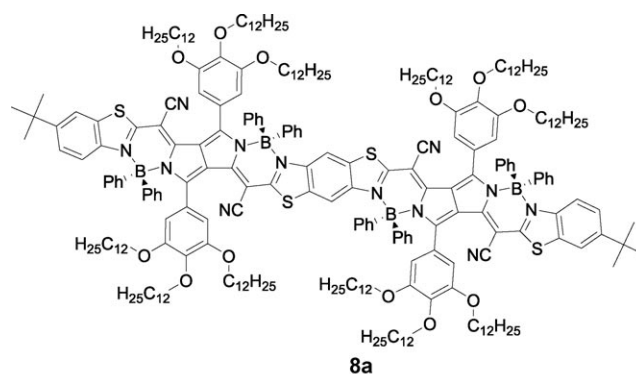


Abbildung 2. Absorption von **8a** in Chloroform (.....) und in PMMA (—).

Eingegangen am 3. August 2010,  
veränderte Fassung am 15. Oktober 2010  
Online veröffentlicht am 5. Januar 2011

**Stichwörter:** Chromophore · Farbstoffe/Pigmente · Heterocyclen · Kondensierte Ringsysteme · Nahes Infrarot

- [1] a) R. Weissleder, *Nat. Biotechnol.* **2001**, *19*, 316–317; b) S. A. Hilderbrand, R. Weissleder, *Curr. Opin. Chem. Biol.* **2010**, *14*, 71–79; c) J. O. Escobedo, O. Rusin, S. Lim, R. M. Strongin, *Curr. Opin. Chem. Biol.* **2010**, *14*, 64–70.
- [2] a) G. Qian, Z. Y. Wang, *Chem. Asian J.* **2010**, *5*, 1006–1029; b) J. Fabian, H. Nakazumi, M. Matsuoka, *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 1197–1226.
- [3] a) E. L. Williams, J. Li, G. E. Jabbour, *Appl. Phys. Lett.* **2006**, *89*, 083506; b) C. Borek, K. Hanson, P. I. Djurovich, M. E. Thompson, K. Aznavour, R. Bau, Y. Sun, S. R. Forrest, J. Brooks, L. Michalski, J. Brown, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 1127–1130; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 1109–1112.
- [4] a) A. Burke, L. Schmidt-Mende, S. Ito, M. Grätzel, *Chem. Commun.* **2007**, 234–236; b) P. Y. Reddy, L. Giribabu, C. Lyness, H. J. Snaith, C. Vijaykumar, M. Chandrasekharan, M. Lakshminikantam, J.-H. Yum, K. Kalyanasundaram, M. Grätzel, M. K. Nazeeruddin, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 377–380; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 373–376.
- [5] F. G. Bachmann, U. A. Russek, *SPIE* **2002**, *4637*, 505–518.
- [6] M. Yousaf, M. Lazzouni, *Dyes Pigm.* **1995**, *27*, 297–303.

- [7] a) M. Klessinger, *Chem. Unserer Zeit* **1978**, *12*, 1–10; b) J. Fabian, R. Zahradnik, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 693–710; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 677–694.
- [8] a) J. Fabian, *J. Prakt. Chem.* **1991**, *333*, 197–222; b) *Near-Infrared Dyes for high Technology Applications, NATO Series 3, Vol. 52* (Hrsg.: S. Dähne, U. Resch-Genger, O. S. Wolfbeis), Kluwer, Dordrecht, **1998**.
- [9] N. G. Pschirer, C. Kohl, F. Nolde, J. Qu, K. Müllen, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 1429–1432; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 1401–1404.
- [10] a) E. Arunkumar, C. C. Forbes, B. C. Noll, B. D. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 3288–3289; b) E. Arunkumar, N. Fu, B. D. Smith, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 4684–4690; c) K. Umezawa, D. Citterio, K. Suzuki, *Chem. Lett.* **2007**, *36*, 1424–1425.
- [11] a) A. Loudet, K. Burgess, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 4891–4932; b) G. Ulrich, R. Ziessel, A. Harriman, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 1202–1219; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 1184–1201; c) A. B. Descalzo, H.-J. Xu, Z. Shen, K. Rurack, *Ann. N. Y. Acad. Sci.* **2008**, *1130*, 164–171.
- [12] N. K. S. Davis, A. L. Thompson, H. L. Anderson, *Org. Lett.* **2010**, *12*, 2124–2127.
- [13] a) C. G. Claessens, U. Hahn, T. Torres, *Chem. Rec.* **2008**, *8*, 75–97; b) *Structure and Bonding, Vol. 135* (Hrsg.: J. Jiang), Springer, Berlin, **2010**.
- [14] a) B. Wheeler, G. Nagasubramanian, A. Bard, L. Schechtman, D. Dininny, M. Kenney, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 7404–7410; b) L. Macor, F. Fungo, T. Tempesti, E. N. Durantini, L. Otero, E. M. Barea, F. Fabregat-Santiago, J. Bisquert, *Energy Environ. Sci.* **2009**, *2*, 529–534.
- [15] a) G. M. Fischer, A. P. Ehlers, A. Zumbusch, E. Daltrozzo, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 3824–3827; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 3750–3753; b) G. M. Fischer, M. Isomäki-Krondahl, I. Göttker-Schnetmann, E. Daltrozzo, A. Zumbusch, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 4857–4864.
- [16] G. M. Fischer, C. Jüngst, D. Gauss, M. Isomäki-Krondahl, H. M. Möller, E. Daltrozzo, A. Zumbusch, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 5289–5291.