

Laserfarbstoffe, VI¹⁾

Untersuchungen zur Spektroskopie und Photostabilität konformativ fixierter Nonamethin-Cyaninfarbstoffe

Gerhard Heilig und Wolfgang Lüttke*

Institut für Organische Chemie der Universität Göttingen,
Tammannstraße 2, D-3400 Göttingen

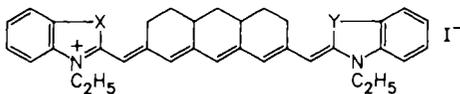
Eingegangen am 24. August 1987

Ein Vergleich der konformativ fixierten Nonamethin-Cyaninfarbstoffe **1** mit analogen nichtfixierten Verbindungen **2** zeigt, daß **1** wie erwartet schärfere Absorptionsbanden, größere Fluoreszenzquantenausbeuten sowie höhere Stabilitäten gegenüber **2** aufweisen.

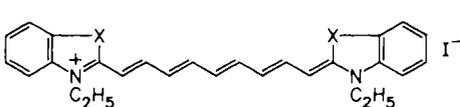
Konformativ fixierte Cyaninsysteme sind von besonderem Interesse, weil sie gegenüber ihren offenkettigen Analoga eine erhöhte Photostabilität und eine Verbesserung ihrer photophysikalischen Eigenschaften erwarten lassen²⁾, was auch in Hinblick auf ihre Anwendung als Laserfarbstoffe von großer Bedeutung ist.

Kürzlich konnten wir ein neues Eintopf-Verfahren zur Darstellung symmetrischer und unsymmetrischer³⁾, konformativ fixierter Nonamethin-Cyaninfarbstoffe vorstellen⁴⁾, das derartige Farbstoffe leicht und mit guten Ausbeuten zugänglich macht und daher den bislang bekannten Verfahren⁵⁾ überlegen ist.

Im folgenden soll über spektroskopische Untersuchungen und Bestrahlungsexperimente an den Nonamethinen **1**⁴⁾ und **2**^{5a)} berichtet werden. Der Vergleich zwischen den fixierten Farbstoffen **1b,c** und ihren analogen nichtfixierten Verbindungen **2b,c** soll zeigen, ob die an die Überbrückung der Methinkette geknüpften Erwartungen erfüllt werden.



	X=Y	X	Y
1a	O	1d	S O
1b	S	1e	S Se
1c	Se	1f	S CMe ₂



	X
2b	S
2c	Se

Absorption

Für die konformativ fixierten Cyaninfarbstoffe **1** sind nicht nur die Einschränkung ihrer innermolekularen Beweglichkeit, sondern auch, durch den Substituenteneffekt

Laser Dyes, VI¹⁾. — Investigations on the Spectroscopy and Photostability of Conformationally Rigidized Nonamethinecyanine Dyes

The comparison of the conformationally rigidized nonamethinecyanine dyes **1** to the analogous nonrigidized compounds **2** shows that **1** as expected have sharper absorption bands, stronger fluorescence yields, and higher stabilities than **2**.

der an die Kette angefügten Alkylgruppen, Veränderungen der spektroskopischen Daten zu erwarten.

1. Substituenteneinflüsse

Die Überbrückung der Methinkette stellt eine Alkylierung des Chromophors dar, die die Elektronendichte an bestimmten Kohlenstoffatomen induktiv erhöht und dessen Gesamtenergie beeinflusst. Dies ist in allen Elektronenzuständen der Fall, wobei der Effekt im S₀- und S₁-Zustand unterschiedlich stark ausgeprägt sein kann. Somit verschiebt sich die Lage der Energieniveaus — auch relativ zueinander. Das Kuhnsche Elektronengasmodell⁶⁾ sagt nun für Nonamethin-Cyaninfarbstoffe, die wie **1** an ungeradzahigen Methinkettenpositionen alkylsubstituiert sind, gegenüber den nichtüberbrückten Analoga **2** eine geringe hypsochrome Verschiebung des Hauptabsorptionsmaximums voraus.

2. Einfluß der konformativen Fixierung der Methinkette

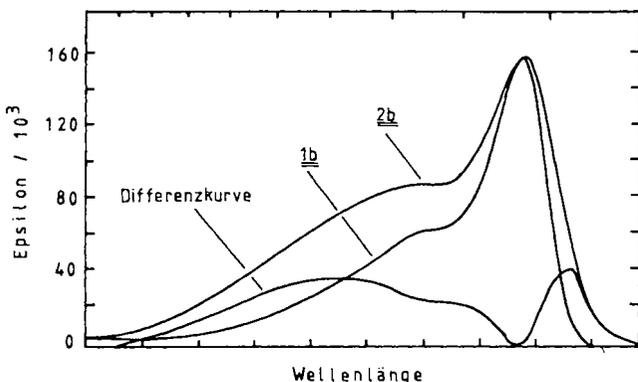
Die konformative Fixierung der Methinkette schränkt die Möglichkeiten eines Moleküls zu Isomerisierungen und inneren Rotationen ein. Damit entfallen die Elektronenübergänge, die aus isomerisierten oder tordierten Formen des Moleküls erfolgen und die nach Brooker⁷⁾ für die starken Absorptionen im kürzerwelligen Bereich verantwortlich sind. Daher sollte sich die Bandenhalbwertsbreite des Hauptabsorptionsmaximums der überbrückten Farbstoffe **1** gegenüber den nichtfixierten Farbstoffen **2** verringern. Zugleich müßte der so entfallene kürzerwellige Absorptionsanteil nun dem Hauptabsorptionsmaximum zugute kommen, so daß dessen Intensität gesteigert würde.

Tab. 1 ist zu entnehmen, daß erwartungsgemäß⁶⁾ die Methinkettensubstitution die hypsochrome Verschiebung der Absorptionsmaxima von **1b,c** gegenüber **2b,c** um 33 bzw. 27 nm bewirkt.

Der Einfluß der konformativen Fixierung der Methinkette entspricht nicht eindeutig den Erwartungen. Abb. 1 zeigt, daß zwar die Halbwertsbreite des Hauptabsorptions-

Tab. 1. Absorptions- und Fluoreszenzdaten der Nonamethin-Cyaninfarbstoffe 1 und 2 in DMSO

	λ_{Abs} [nm] (ϵ)	λ_{Fl} [nm]	Φ_{Fl}
1a	793 (136000)	814	0.0067
1b	855 (155000)	887	0.0036
1c	872 (121000)	894	0.0095
1d	840 (99000)	884	0.0047
1e	863 (61000)	892	0.0076
1f	864 (113000)	890	0.0072
2b	888 (162000)	933	0.0030
2c	899 (145000)	939	0.0017

Abb. 1. Absorptionsspektren von 1b und 2b und deren Differenzkurve⁸⁾

maximums vom fixierten 1b geringer ist als diejenige des nichtfixierten 2b (gleiches gilt für 1c–2c). Ebenso ist klar zu erkennen, daß sich der Anteil der kürzerwelligen Absorptionen an der Gesamtaborption beim fixierten 1b gegenüber 2b verringert hat. Entgegen den Voraussagen aber weist das Hauptabsorptionsmaximum von 1b, c kleinere Extinktionswerte auf als das von 2b, c. Dies kann nur dadurch erklärt werden, daß die Oszillatorenstärke des Übergangs S_0-S_1 von 1 durch den Substituenteneinfluß der Alkylgruppen verringert wird, ein Effekt, der a priori nicht abschätzbar ist.

Fluoreszenz

Über die Fluoreszenzeigenschaften von Nonamethin-Cyaninfarbstoffen ist nur wenig bekannt. Lediglich Mostovnikov et al.⁹⁾ haben bei Messungen einer homologen Reihe von Benzothiazol-Cyaninen auch die Fluoreszenzmaxima und -quantenausbeuten des Nonamethin-Cyanins 1b bestimmt (Tab. 2).

Tab. 2. Absorptions- und Fluoreszenzdaten homologer Benzothiazol-Cyaninfarbstoffe in Ethanol⁹⁾

n	λ_{Abs} [nm]	λ_{Fl} [nm]	Φ_{Fl}
0	422	456	0.006
1	558	577	0.05
2	655	674	0.43
3	768	790	0.34
4	875	910	0.003

Die Reihe der Fluoreszenzquantenausbeuten weist bei $n = 2$ mit $\Phi_{\text{Fl}} = 0.43$ ein Maximum auf; für $n = 0$ und 4 (= 1b) sind Φ_{Fl} mit 0.006 bzw. 0.003 sehr klein. Bei den kurz-kettigen Cyaninen ($n = 0$) wird dies mit der sterischen Hinderung der Endgruppen begründet, die die Planarität des Chromophors stört und so zu derart kleinen Φ_{Fl} -Werten führt¹⁰⁾. Im Fall der langkettigen Cyanine kann die sprunghafte Abnahme von Φ_{Fl} beim Übergang von $n = 3$ zu $n = 4$ mit dem Gesetz der Energielücke nach Siebrand¹¹⁾ erklärt werden: demzufolge ist die Desaktivierung des S_1 -Zustands durch Internal Conversion (IC) um so effektiver, je länger das π -Elektronensystem, d. h. je kleiner der Abstand zwischen S_0 - und S_1 -Zustand wird. Insbesondere im Fall einer vermiedenen Überschneidung¹²⁾ der Potentialkurven von S_0 - und S_1 -Zustand in einem niedrig liegenden S_1 -Schwingungsniveau wäre dieser Desaktivierungskanal besonders effektiv.

Die konformative Fixierung der Methinkette schränkt die innermolekularen Bewegungsmöglichkeiten des Chromophors ein und schaltet so Schwingungen (besonders Torsionen), die eine Kopplung der Elektronenniveaus bewirken, aus. Da so der Desaktivierungsanteil über IC verringert werden sollte, war zu erwarten, daß die Fluoreszenzquantenausbeute der überbrückten Verbindungen 1 gegenüber 2 zunimmt.

Der Vergleich von Φ_{Fl} zwischen 1b, c und 2b, c (Tab. 1) bestätigt diese Annahme: die Quantenausbeuten von 1b, c liegen um die Faktoren 1.2 bzw. 5.6 höher als diejenigen von 2b, c. Die Werte aller übrigen Verbindungen 1, für die keine direkten Vergleichsverbindungen zur Verfügung standen, waren um die Faktoren 1.6–2.5 größer als die des offenkettigen Cyanins 2b.

Obwohl die Tendenz dieser Änderungen in die gewünschte Richtung läuft, bleiben ihre Beträge klein. Wir führen dies auf zwei Ursachen zurück: Zum einen werden zwar 6 der 10 möglichen Drehachsen (Methinkettenbindungen) des Chromophors konformativ fixiert, es verbleiben aber weiterhin 4 tordier- oder isomerisierbare Bindungen, deren Einfluß auf die IC, auch unter dem Aspekt einer möglichen sterischen Hinderung zwischen den Endgruppen und dem Hydroanthracenanteil, nicht abschätzbar ist. Zum anderen gelingt es durch die Fixierung offenbar nicht, die Geometrien des Moleküls im S_0 - und/oder S_1 -Zustand derart zu verändern, daß eine vermiedene Überschneidung¹²⁾ der Energieniveaus entfällt und der damit verbundene Desaktivierungskanal unwirksam wird. Welcher dieser Effekte bei den Nonamethin-Cyaninfarbstoffen die größere Rolle spielt, kann ohne die vollständige Kenntnis der kinetischen und energetischen Parameter des Jablonski-Diagramms nicht entschieden werden.

Photostabilitätsuntersuchungen

An die Photostabilität von Farbstoffen, die im Laserbetrieb der intensiven Pumpstrahlung ausgesetzt sind, werden besonders hohe Anforderungen gestellt, weil dadurch die Handhabbarkeit, Zuverlässigkeit und Nutzungsdauer der Farbstofflösungen bestimmt wird.

Als eine wesentliche Ursache für die Unbeständigkeit langkettiger Cyaninfarbstoffe¹³⁾ gilt die Möglichkeit zu Photo-*trans-cis*-Isomerisierungen und inneren Rotationen der Methinkette¹⁴⁾: dabei treten an den der tordierten Bindung zugehörigen Kohlenstoffatomen stark lokalisierte Ladungen auf, die den Angriff elektrophiler Reagenzien, z. B. von Singulett-Sauerstoff, möglich machen und zur oxidativen Zerstörung des Moleküls führen. Zudem können sich bei einer inneren Rotation um 90°, bei der keine Überlappung der π -Orbitale mehr möglich ist, Biradikale bilden, die zu Wasserstoff-Abstraktionen aus dem Lösungsmittel fähig sind.

Die konformative Fixierung der Methinkette sollte daher durch die Unterbindung der Isomerisierungs- und Torsionsmöglichkeiten die Photostabilität der Nonamethine erhöhen, wie dies schon bei anderen Cyaninfarbstoffen qualitativ beobachtet wurde¹⁵⁾. Die Frage war, wie stark dieser Effekt bei den Nonamethin-Cyaninfarbstoffen ausfallen würde.

Zu diesem Zweck wurden definierte, entgaste Lösungen der Farbstoffe **1** und **2** in Quarzküvetten mit einer Xenon-Lampe bestrahlt und der zeitliche Verlauf der Extinktionsabnahme E/E_0 des Hauptabsorptionsmaximums im UV/VIS-Spektrometer verfolgt. Ein Teil der Lösung wurde während der Bestrahlungsdauer unter Lichtausschluß aufbewahrt, um zu prüfen, wie hoch der Anteil der thermischen Zersetzung an der Gesamtzerersetzung ist (Tab. 3).

Tab. 3. E/E_0 -Werte für die Photolyse- und Dunkelreaktion der Nonamethin-Cyaninfarbstoffe **1** und **2** nach 90 min (Xe-Lampe)

	Photoreaktion		Dunkelreaktion	
	E/E_0	(%) ^{a)}	E/E_0	(%) ^{b)}
1b	0.905	(10)	0.954	(48)
1f	0.895	(11)	0.982	(17)
1d	0.885	(12)	0.951	(43)
1a	0.874	(13)	0.945	(44)
2b	0.739	(26)	0.946	(21)
1e	0.587	(41)	0.897	(25)
1c	0.294	(71)	0.753	(35)
2c	0.181	(82)	0.751	(30)

^{a)} % Gesamtzerersetzung. — ^{b)} % der Gesamtzerersetzung.

Die überbrückten Farbstoffe **1a**, **1b**, **1d** und **1f** besitzen eine ähnliche Photostabilität. Der Vergleich der Extinktionswerte E/E_0 von **1b,c** gegenüber **2b,c** nach 90 min Bestrahlungsdauer zeigt eine Steigerung bei den überbrückten Verbindungen **1** um 22% bzw. 62%.

Gegenüber allen anderen von uns geprüften Nonamethinen ist die starke Ausbleichung der Selen enthaltenden Farbstoffe **1c,e** und **2c** auffallend. Dies verdeutlicht, daß auch der Natur des auxochromen Heterocyclus besondere Bedeutung als stabilitätsbestimmendem Faktor zukommt. In den hier gezeigten Fällen wird die stabilisierende Wirkung der Methinkettenüberbrückung durch die destabilisierende Wirkung des Heteroatoms (Se) überkompensiert.

Der Anteil der thermischen Zersetzung am Gesamtzerfall der Farbstoffe ist nach Tab. 3 (Spalte: Dunkelreaktion) nicht zu unterschätzen; er erreicht im Fall der stabileren Farb-

stoffe **1a,b,d,f** bis zu ca. 50%, während bei den übrigen Verbindungen Werte von 20–35% gefunden werden.

Die vorliegende Arbeit wurde von der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* im Rahmen des Sonderforschungsbereichs 93 (Photochemie mit Lasern) gefördert. Herrn D. Ouw (Max-Planck-Institut für Biophysikalische Chemie, Abt. Laserphysik, Göttingen) sind wir für die technische Hilfe zu Dank verpflichtet.

Experimenteller Teil

UV/VIS- und Fluoreszenzspektren (korrigiert): UV/VIS-Spektrometer Perkin-Elmer/Hitachi 340, Varian Cary 219 und Fluoreszenzspektrometer Perkin-Elmer MPF 44A, kombiniert mit einem Rechner Hewlett Packard 9845 B. Diese Gerätegruppe erlaubt mit Hilfe eines von B. Knieriem¹⁶⁾ entwickelten Rechenprogramms die automatische Aufnahme, Korrektur und Auswertung der Spektren; Lösungsmittel wie angegeben.

Stabilitätsuntersuchungen: Die Konzentration der mit N₂ gespülten Farbstofflösungen wurde auf die Extinktion $E = 1$ im Hauptabsorptionsmaximum des jeweiligen Farbstoffs eingestellt ($c \approx 10^{-5}$ mol/l). Ein Teil der Lösung wurde während der Messung unter Lichtausschluß aufbewahrt, um „Dunkelreaktionen“, die einer thermischen Zersetzung entsprechen, zu ermitteln. Der andere Teil der Lösung wurde in einer auf 20°C thermostatisierten Quarzküvette 1 × 1 cm im Fluoreszenzspektrometer mit einer 150-W-Xenon-Lampe im Absorptionsmaximum des jeweiligen Farbstoffs¹⁷⁾ mit einer Spaltweite von 20 nm bestrahlt. Vor, sowie im Abstand von jeweils 15 min während der Belichtungszeit, erfolgte die Aufnahme von Absorptionsspektren. Die Zersetzung der Farbstoffe wurde anhand des Extinktionsabfalls ΔE im Absorptionsmaximum λ_{\max} verfolgt. Die Darstellung der Ergebnisse erfolgte durch die Auftragung von E/E_0 gegen t .

CAS-Registry-Nummern

1a: 103905-56-2 / **1b:** 55360-44-6 / **1c:** 103905-57-3 / **1d:** 111718-93-5 / **1e:** 103905-59-5 / **1f:** 103905-60-8 / **2b:** 17094-08-5 / **2c:** 111718-94-6

¹⁾ V. Mitteilung: G. Heilig, W. Lüttke, *Chem. Ber.* **120** (1987) 1862.

^{2a)} Vgl. R. Raue, O. Riester, in *Ullmanns Enzyklopädie der Technischen Chemie*, 4. Aufl., Bd. 16, S. 635, Verlag Chemie, Weinheim 1978. — ^{2b)} D. M. Sturmer, in *The Chemistry of Heterocyclic Compounds* (A. Weissberger, Ed.), Bd. 30, S. 441, Interscience Publ., Wiley and Sons, New York 1977.

³⁾ Symmetrisch bzw. unsymmetrisch heißen Cyanine, die gleiche bzw. ungleiche Endgruppen besitzen.

⁴⁾ G. Heilig, W. Lüttke, *Chem. Ber.* **119** (1986) 3102.

^{5a)} W. Dieterle, O. Riester, *Z. Wiss. Photograph.* **36** (1937) 68. — ^{5b)} Y. L. Slominskii, A. L. Skul'bidenko, A. I. Tolmachev, *Zh. Org. Khim.* **11** (1975) 392 [*Chem. Abstr.* **83** (1975) 9876 m].

⁶⁾ H. Kuhn, *Helv. Chim. Acta* **34** (1951) 2371; *Fortschr. Chem. Org. Naturst.* **16** (1958) 169; **17** (1959) 404; *Angew. Chem.* **71** (1959) 93.

⁷⁾ L. G. S. Brooker, in *The Chemistry of Natural and Synthetic Colouring Matters* (T. S. Gore, Ed.), S. 573, Academic Press, New York 1962.

⁸⁾ Aus Gründen der besseren Übersicht wurden die Spektren mit koinzidierenden Absorptionsmaxima geplottet.

⁹⁾ V. A. Mostovnikov et al., *Zh. Prikl. Spektrosk.* **20** (1974) 42 [*Chem. Abstr.* **81** (1974) 43833 p].

¹⁰⁾ L. J. E. Hofer, R. J. Grabenstetter, E. O. Wiig, *J. Am. Chem. Soc.* **72** (1950) 203.

^{11a)} W. G. Robinson, R. P. Frosch, *J. Chem. Phys.* **37** (1962) 1962; **38** (1963) 1187. — ^{11b)} W. Siebrand, *J. Chem. Phys.* **46** (1967) 47; **47** (1967) 2411. — ^{11c)} R. Engleman, J. Jortner, *Mol. Phys.* **18** (1970) 145. — ^{11d)} J. Michl, *Top. Curr. Chem.* **46** (1974) 1.

- ¹²⁾ L. Salem, C. Leforestier, G. Segal, B. Wetmore, *J. Am. Chem. Soc.* **97** (1975) 479.
- ¹³⁾ Zur Instabilität von Cyaninfarbstoffen: ^{13a)} J. Fabian, H. Hartmann, in *Light Absorption of Organic Colorants* (K. Hafner, Ed.), S. 162, Springer, New York 1980. — ^{13b)} S. Dähne, O. Günther, *J. Prakt. Chem.* **315** (1973) 786. — ^{13c)} J. Fabian et al., *J. Signal AM* **4** (1976) 2; **4** (1976) 101.
- ¹⁴⁾ ^{14a)} C. Winther, *Z. Wiss. Photoogr., Photophys., Photochem.* **11** (1911) 92. — ^{14b)} A. M. Timber, E. C. Lingafelter, *J. Am. Chem. Soc.* **71** (1949) 4155. — ^{14c)} G. Scheibe, J. Heiss, K. Feldmann, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **70** (1966) 52. — ^{14d)} G. W. Byers, S. Gross, P. M. Heinrichs, *Photochem. Photobiol.* **23** (1976) 37. — ^{14e)} J. P. Fouassier, D. J. Lougnot, J. Faure, *Nouv. J. Chim.* **3** (1979) 359, und hierin zit. Lit.
- ¹⁵⁾ ^{15a)} Siehe Lit. ^{2,4,5b)}. — ^{15b)} L. G. S. Brooker, D. W. Heselstine, L. L. Lincoln, *Chimia* **20** (1966) 327. — ^{15c)} Eastman Kodak Co. (D. W. Heselstine, Erf.), US-Pat. 2734900 (14.02.1956) [*Chem. Abstr.* **51** (1957) P 913 b]; US-Pat. 2887479 (19.05.1959) [*Chem. Abstr.* **53** (1959) P 18059 a]. — ^{15d)} Y. L. Slominskii, A. L. Skul'bidenko, A. I. Tolmachev, *Ukr. Khim. Zh.* **40** (1974) 1166 [*Chem. Abstr.* **82** (1975) 74421 c]. — ^{15e)} A. I. Tolmachev, Y. L. Slominskii, A. I. Kiprianov, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **117** (1967) 869 [*Chem. Abstr.* **69** (1968) 11406 n].
- ¹⁶⁾ B. Knieriem, Univ. Göttingen.
- ¹⁷⁾ Die Bestrahlung im jeweiligen Hauptabsorptionsmaximum wurde gewählt, weil sie den Bedingungen des Laserbetriebs am nächsten kommt.

[231/87]