

# *J*-Aggregate von 4-Iod-bis(dimethylamino)heptamethinium-triiodid Synthese, Struktur und optische Eigenschaften<sup>☆</sup>

Lars Dähne<sup>a</sup>, Walter Grahn<sup>\*a</sup>, Chizuko Tanaka<sup>b</sup>, Atsushi Kawamoto<sup>b</sup> und Jiro Tanaka<sup>b</sup>

Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Braunschweig<sup>a</sup>,  
Hagenring 30, D-38092 Braunschweig, Germany

Department of Chemistry, Nagoya University<sup>b</sup>,  
Chikusa, Nagoya, 464 Japan

Eingegangen am 8. November 1993

**Key Words:** Iodination / Streptopolymethine / Cyanine dye aggregates

## *J*-Aggregates of 4-Iodo-bis(dimethylamino)heptamethine Triiodide. – Synthesis, Structure, and Optical Properties

Iodination of heptamethincyanine **2a** gives the title compound **3**. Its cations display *all-trans* configuration in solution and in the crystalline state. In contrast to cations of **2a**, those

of **3** form one-dimensional *J* aggregates, as proved by X-ray analysis and optical reflection spectroscopy.

Polymethinfarbstoffe wie **1** bilden in konzentrierten Lösungen und in Kristallen Aggregate<sup>[1,2]</sup>, deren Eigenschaften teilweise stark von denen der Einzelmoleküle abweichen. In Abhängigkeit von der Verschiebung der Absorptionswellenlänge unterscheidet man zwischen *J*- (Bathochromie) und *H*-Aggregaten (Hypsochromie). Die Richtung der Absorptionsänderung hängt von der Aggregatstruktur ab, die durch ihre Dimensionalität, den intermolekularen Abstand *d* und den Versetzungswinkel  $\alpha$  bestimmt wird (Abb. 1)<sup>[3]</sup>.

$\pi$ -Systeme und damit zur Variation der Aggregatstruktur zunehmen und andererseits sich die Aggregationstendenz erhöht<sup>[5]</sup>. Bisher ist eine zweidimensionale Aggregatstruktur von **2a** bekannt, in der ein geringer Abstand *d* zwischen den Farbstoffmolekülen vorliegt<sup>[6]</sup>. Kristalle mit dieser Aggregatstruktur zeigen eine ungewöhnlich hohe Lichtreflexion über den gesamten sichtbaren Wellenlängenbereich<sup>[7]</sup>.

Um den Einfluß der Aggregatstruktur auf die optischen Eigenschaften der Kristalle zu erkunden, versuchten wir, die Geometrie der Aggregate durch den Austausch des Chlorid-Ions gegen Triiodid zu modifizieren. Bei der Behandlung von **2b** mit Iod haben wir neben der beabsichtigten Triiodid-Bildung eine Iodierung der Methinkette beobachtet<sup>[8]</sup>. Wir berichten über die Synthese, Molekül- und Aggregatstruktur sowie über die optischen Eigenschaften von **3**.

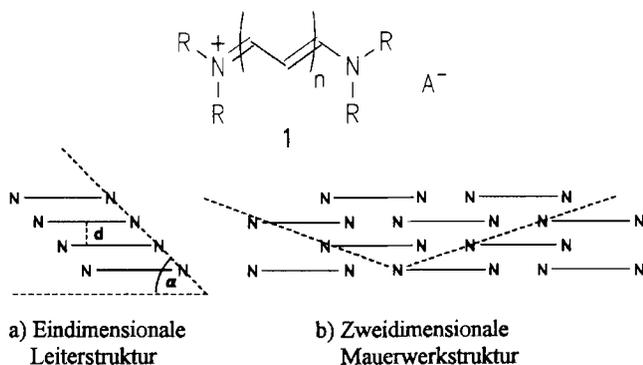


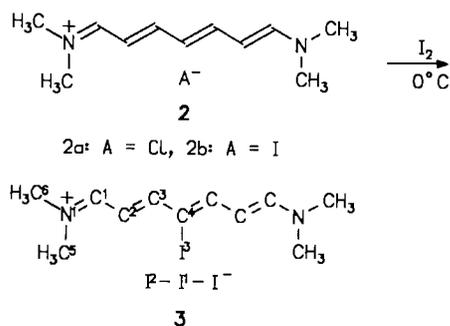
Abb. 1. Aggregatstrukturmodelle von Polymethinen **1**<sup>[2]</sup>

Für die Aufklärung von Struktur-Eigenschaft-Beziehungen bei Aggregaten sind als Untersuchungsobjekte solche Verbindungen besonders geeignet, die unterschiedliche Aggregatstrukturen bei möglichst unveränderter Molekülstruktur einnehmen. Eines der wenigen Beispiele stellt das Pentamethincyanin **1** (*n* = 2) dar, von dem drei verschiedene Aggregatstrukturen bekannt sind<sup>[4]</sup>. Für den vinylogenen Farbstoff **1** (*n* = 3) und **2** werden weitere Aggregatstrukturen erwartet, da bei **1** mit steigender Kettenlänge *n* einerseits die Möglichkeiten zur Wechselwirkung benachbarter

### Synthese und Molekülstruktur von **3**

Bei dem Versuch, das Gegenion Iodid des Heptamethincyanins **2b** durch Einwirken von Iod in Triiodid umzuwandeln, erhielten wir das in Methanol schwerlösliche Farbsalz **3** als metallisch glänzende grüne Nadeln. Im Zuge der Iodierung der Heptamethinkette von **2b** entsteht Iodwasserstoff. Daher sollte **3** auch aus **2a** mit Chlorid als Gegenion und Iod zugänglich sein. Wir konnten das experimentell bestätigen und empfehlen diesen Weg, weil bei ihm der Austausch von Chlorid gegen Iodid entfällt. **3** kann nur dann isoliert werden, wenn weniger als zwei Äquivalente Iod auf **2** einwirken, anderenfalls treten teerartige Produkte auf.

Für die formulierte Struktur von **3** sprechen die folgenden spektroskopischen Befunde. Das FAB(-)-Spektrum weist ein intensives Signal bei 381 auf, der Masse des gewünschten Triiodids. Im FAB(+)-Spektrum erscheint der Basispeak bei 305, der Masse des mono-iodierten Kations von **2b**. Die <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren des neuen Farbsalzes **3** sind nur mit einer symmetrischen Struktur verein-

Schema 1. Synthese von **3** mit verwendeter Numerierung der Atome

bar, d.h. die Iod-Substitution muß an C-4 stattgefunden haben. Im Einklang mit der angegebenen *all-trans*-Konfiguration der Kationen von **3** stehen die Kopplungskonstanten der Methinwasserstoffe. Die durch Iodierung hervorgerufene Hochfeldverschiebung des NMR-Signals für C-4 von 33.8 ppm (s. Tab. 1) tritt auch bei den zugehörigen Cyaninen mit heterocyclischen Endgruppen in ähnlicher Größe auf<sup>[9]</sup>.

Tab. 1. Chemische Verschiebungen ( $\delta$ -Werte) der C-Atome von **2a** und **3**

	C-1/I <sup>1</sup>	C-2/C2'	C-3/3'	C-4	N-CH <sub>3</sub>	Solvens
<b>2a</b> <sup>[a]</sup>	162.1	105.9	161.9	120.1	46.3 38.4	[D <sub>4</sub> ]MeOH
<b>3</b>	162.8	108.6	161.5	86.3	47.1 39.0	[D <sub>6</sub> ]Aceton

<sup>[a]</sup> Vgl. Lit.<sup>[10]</sup>.

Die glatte regioselektive Iodierung von **2a** an C-4 unter Bildung von **3** ist bemerkenswert, da **2a** nach Ausweis seines <sup>13</sup>C-NMR-Spektrums (s. Tab. 1) auch an C-2 und C-2' hohe Elektronendichten besitzt. Bisher konnten Iod-Substituenten nur bei Monomethincyaninen mit heterocyclischen Endgruppen direkt in die Methinkette eingeführt werden<sup>[8c]</sup>.

Tab. 2. Bindungslängen [pm] und -winkel [°] von **3** und **2a**<sup>[6a]</sup>

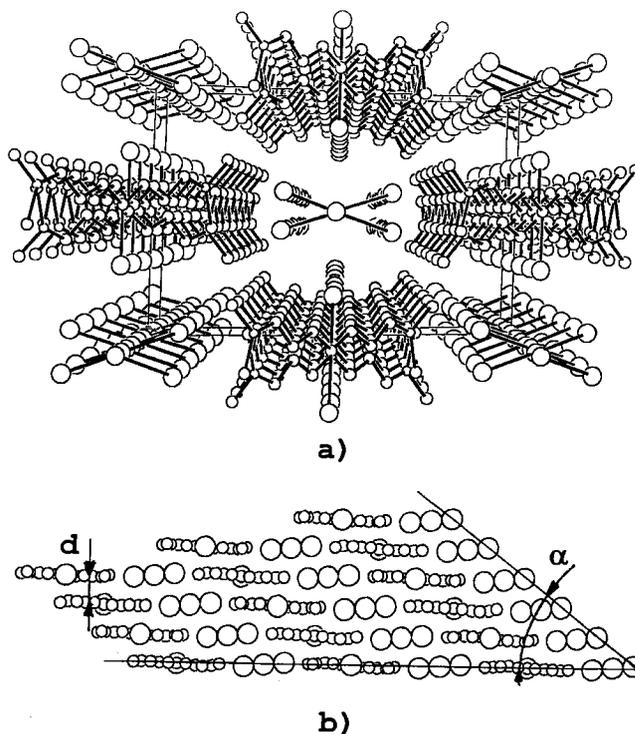
Länge	<b>3</b>	<b>2a</b>	Winkel	<b>3</b>	<b>2a</b>
N1 - C1	132(2)	132	C1 - N1 - C5	123(1)	122.6
N1 - C5	144(1)	146	C1 - N1 - C6	122.3(9)	121.5
N1 - C6	145(2)	150	C5 - N1 - C6	114(1)	113.8
C1 - C2	138(2)	139	N1 - C1 - C2	126.9(8)	128.8
C2 - C3	137(2)	138	C1 - C2 - C3	120.4(6)	120.3
C3 - C4	140(1)	138	C2 - C3 - C4	128.2(7)	127.4
C4 - I3	209(1)	---	C3 - C4 - C3'	121.2(6)	122.2
I1 - I2	291.4(1)	---	C3 - C4 - I3	119.3(5)	---

Die röntgenographisch bestimmten Bindungslängen und -winkel von **3** (Tab. 2) weichen nur wenig von denen der Stammverbindung **2a**<sup>[6a]</sup> ab. Im Gegensatz zu **2a** liegt die Heptamethinkette von **3** im Kristall symmetrisch zum Atom C-4 vor. Sie weist die für symmetrische Polymethine typische Valenzwinkelalternierung<sup>[11]</sup> und einen Bindungslängenausgleich auf. Durch das sperrige Iodatome werden

die vom substituierten Atom C-4 ausgehenden Methinbindungen jedoch aufgeweitet.

### Kristallstruktur von **3**

Während die Molekülstrukturen von **2a** und **3** recht ähnlich sind, unterscheiden sich ihre im kristallinen Zustand auftretenden Aggregatstrukturen grundlegend: Die Stammverbindung **2a** besitzt eine zweidimensionale Mauerwerkstruktur, bei **3** bilden die Cyanin-Kationen eindimensionale Leiteraggregate aus, die durch die Triiodid-Ionen voneinander getrennt sind (Abb. 2). Beim Übergang von **2a** nach **3** steigen der intermolekulare Abstand  $d$  von 348 auf 387 pm und der Versetzungswinkel  $\alpha$  von 24.8 auf 36.4° an.

Abb. 2. Aggregatstruktur von **3** im Kristall, Blick in Richtung der Aggregatachse (a) und senkrecht zu ihr (b)

In den Aggregaten liegen die Moleküle **3** alternierend um einen Winkel von 180° um ihre Längsachse gedreht vor. Bei dem Cyanin **2a** tritt diese Verdrehung statistisch verteilt auf und wird als Fehlordnung analysiert<sup>[6a]</sup>. Offensichtlich hat diese Variation der Lage im Aggregat keinen Einfluß auf dessen Bildung oder Eigenschaften.

Eine aus der Literatur bekannte<sup>[12]</sup> Polyiodidbildung in Kristallen wurde nicht gefunden, die Triiodid-Ionen sind vollständig voneinander getrennt.

### Optische Eigenschaften von **2a** und **3**

Die UV/Vis-Spektren der Verbindungen **2a** und **3** in verdünnter Lösung (Abb. 3a) zeigen, daß durch den Iod-Substituenten die längstwellige  $\pi$ - $\pi^*$ -Bande um 2 nm hypsochrom verschoben und um ca. 10% intensitätsschwächer wird, d.h. daß der „ideale“ Polymethin-Chromophor von **2a** durch den Iod-Substituenten nur wenig gestört wird.

Dagegen weisen die Kristalle von **2a** und **3** sehr unterschiedliche optische Eigenschaften auf. An dieser Stelle werden nur die (001)-Fläche von **2a** sowie die (010)-Fläche von **3** diskutiert, da in beiden Fällen die Richtung der Molekülachse parallel zur Oberfläche liegt. Daher muß die Richtungsdispersion des Lichts in den Kristallen<sup>[13]</sup> nicht berücksichtigt werden, und die Spektren sind direkt miteinander vergleichbar.

Das breite Reflexionsband von **2a** wird bei **3** nicht mehr gefunden (Abb. 3b). Verantwortlich sind dafür in erster Linie die zusätzliche Absorption der Triiodid-Ionen und die im Vergleich zu **2a** geringere Oszillatorstärke von **3**.

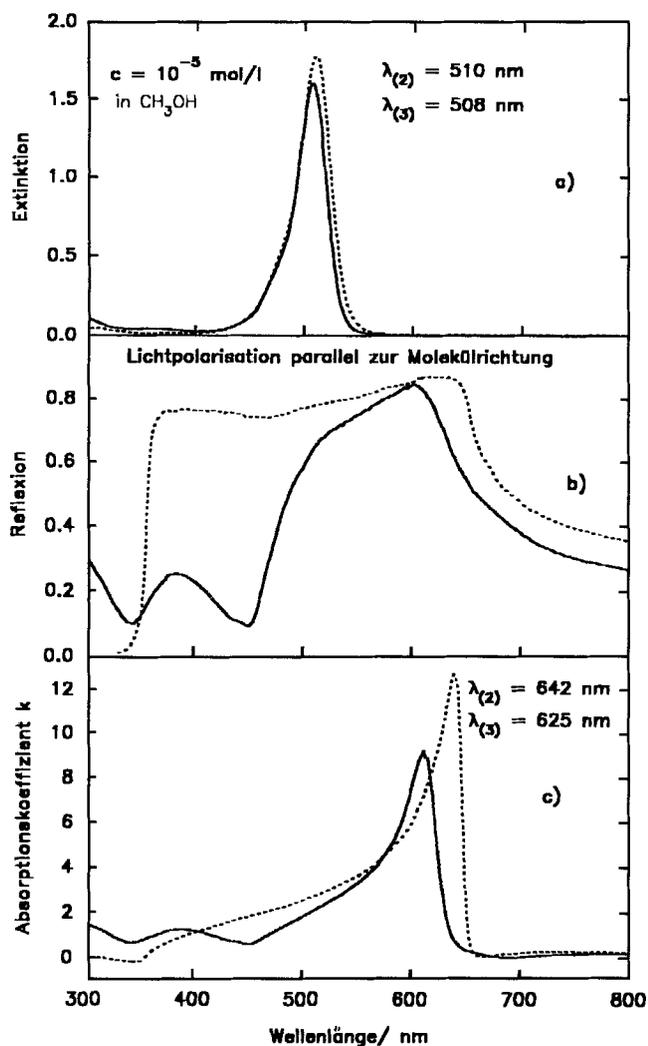


Abb. 3. a) UV/Vis-Spektren in Lösung, b) Reflexionsspektren der Kristalle und c) der aus den Reflexionsspektren berechneten Absorptionsspektren von **3** (—) und **2a** (···)

Das durch Kramers-Kronig-Transformation<sup>[14]</sup> berechnete Absorptionsspektrum (Abb. 3c) von **3** zeigt ein Maximum bei 625 nm, was die röntgenographisch ermittelten Aggregate als Vertreter des J-Typs ausweist. Im Vergleich zur Kristallabsorption von **2a** ( $\lambda_{\text{max}} = 642$  nm) ist die bathochrome Verschiebung der Absorptionswellenlänge je-

doch geringer. Dieser Befund stimmt qualitativ gut mit theoretischen Voraussagen überein: Bei größerem Versetzungswinkel  $\alpha$  oder größerem intermolekularem Abstand  $d$  wird die Resonanzwechselwirkungsenergie in J-Aggregaten und damit die Bathochromie geringer<sup>[3]</sup>. Die Untersuchungsergebnisse bei zwei weiteren Flächen des Kristalls von **3** stimmen gut mit denen bei der (010)-Fläche überein.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Ciba-Geigy-Foundation Japan für die Förderung dieser Arbeit.

## Experimenteller Teil

UV/Vis: Hitachi 4010. — <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR: Bruker AM 400, Lösungsmittel und Standard: [D<sub>6</sub>]Aceton: <sup>1</sup>H:  $\delta = 2.05$ ; <sup>13</sup>C:  $\delta = 29.80$ ; der Protonierungsgrad der C-Atome wurde mit Hilfe der DEPT-135°-Technik bestimmt. — FAB-MS: Finnigan MAT 8430, Matrix: 3-Nitrobenzylalkohol. — Elementaranalyse: Analytisches Laboratorium des Instituts für Pharmazeutische Chemie der Technischen Universität Braunschweig.

**4-Iod-bis(dimethylamino)heptamethinium-triiodid 3:** Zu einer Lösung von 6.0 g (21 mmol) Bis(dimethylamino)heptamethiniumchlorid (**2**) in 30 ml Methanol tropft man bei 0°C eine Lösung von 7.1 g (28 mmol) Iod in ca. 30 ml Methanol. Innerhalb von 2 h fallen schwarzgrüne Kristalle aus, die abfiltriert, mit 100 ml Wasser und 20 ml Methanol gewaschen und mehrfach aus Dichlormethan mit Diethylether umgefällt werden. Nach Umkristallisieren aus Dichlormethan erhält man 5.9 g (62%) stark reflektierende grüne Nadeln von **3** mit Schmp. 138–142°C. Durch langsames Verdunsten einer Lösung von **3** in Dichlormethan gewinnt man bis zu 12 mm lange Eiskristalle. — UV/Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ) = 297 nm (4.613), 364.5 (4.398), 519 (5.217). — <sup>1</sup>H-NMR:  $\delta = 3.32$  (s, 6H; CH<sub>3</sub>), 3.49 (s, 6H; CH<sub>3</sub>), 5.94 (s, t<sup>4</sup>,  $J = 12$  Hz, 2H; 2,2'-H), 7.45 (d,  $J = 12$  Hz, 2H; 3,3'-H), 7.99 (d,  $J = 11.5$  Hz, 2H; 1,1'-H). — <sup>13</sup>C-NMR: s. Tab. 1. — MS: FAB (+):  $m/z$  (%) = 305 (100) [Kation]; FAB (–): 381 (90) [I<sub>3</sub><sup>–</sup>], 254 (40) [I<sub>2</sub><sup>–</sup>], 127 (100) [I<sup>–</sup>]. — C<sub>11</sub>H<sub>18</sub>I<sub>4</sub>N<sub>2</sub> (685.9): ber. C 19.26, H 2.65, N 4.08; gef. C 19.22, H 2.62, N 4.04.

**Röntgenstrukturanalyse<sup>[15]</sup> von 3:** Kristalldaten: C<sub>11</sub>H<sub>18</sub>I<sub>4</sub>N<sub>2</sub>, Kristallgröße 0.3 × 0.3 × 0.4 mm,  $M_r = 685.9$ , Kristallsystem monoklin, Raumgruppe C2/c (Nr. 15),  $a = 1946.9(9)$ ,  $b = 985.4(3)$ ,  $c = 1304.3(6)$  pm,  $\beta = 131.27(2)^\circ$ ,  $V = 1.881$  nm<sup>3</sup>,  $D_{\text{gem}} = 2.41$ ,  $D_c = 2.422$  gcm<sup>–3</sup> für  $Z = 4$ , Mo-K $\alpha$ -Strahlung,  $\lambda = 71.068$  pm,  $\mu = 61.9$  cm<sup>–1</sup>,  $T = 295$  K,  $F(000) = 1240$ . — Meßparameter: Vierkreisdiffraktometer Rigakudenki AFC5R, 3113 gemessene Reflexe bis  $2\theta = 60^\circ$ , 2752 unabhängige Reflexe ( $R_{\text{int}} = 0.04$ ), davon 1789 beobachtet [ $I > 2.5\sigma(I)$ ]. — Strukturlösung und -verfeinerung: Direkte Methoden, anisotrope Vollmatrix-Verfeinerung an F<sup>2</sup> mit dem Programm Crystan 90 (C. Katayama, M. Honda, A. Kawamoto, Nagoya-Universität), 117 verfeinerte Parameter,  $R = 0.049$ ,  $R_w = 0.06$  [ $w = 1/\sigma^2(F_o)$ ],  $\text{Goof} = 1.42$ , größtes Maximum und Minimum 990 und –730 e<sup>–</sup> · nm<sup>–3</sup>.

**Reflexionsspektren:** Mikroreflexionsspektrophotometer (Eigenbau von J. T., Nagoya-Universität, Japan). Die Kramers-Kronig-Analyse erfolgte mit einem Computerprogramm nach der Methode von Ahrenkiel<sup>[14]</sup>.

- \* Herrn Professor *Reinhard Schmutzler* zum 60. Geburtstag gewidmet.
- [1] N. Tyutyulkov, J. Fabian, A. Mehlhorn, F. Dietz, A. Tadjer, *Polymethine Dyes – Structure and Properties*, St. Kliment Ohridski University Press, Sofia, **1991**, S. 107–123.
- [2] K. Nakatsu, H. Yoshioka, S. Nishigaki, *J. Photogr. Sci. Technol. Jpn.* **1983**, *46*, 89–98.
- [3] <sup>[3a]</sup> E. G. McRae, M. Kasha, *J. Chem. Phys.* **1958**, *28*, 721–722. – <sup>[3b]</sup> V. Csikkely, H. D. Försterling, H. Kuhn, *Chem. Phys. Lett.* **1970**, *6*, 11–14 und 207–210.
- [4] S. Kulpe, S. Dähne, B. Ziemer, B. Schulz, *Photogr. Sci. Eng.* **1976**, *20*, 205–213.
- [5] H. Kobischke, S. Dähne, *Photogr. Sci. Eng.* **1972**, *16*, 173–180.
- [6] <sup>[6a]</sup> P. Groth, *Acta Chem. Scand., Ser. B*, **1987**, *41*, 547–550. – <sup>[6b]</sup> L. Dähne, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1992**, *216*, 55–60.
- [7] L. Dähne, K. Kamiya, J. Tanaka, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1992**, *65*, 2328–2334.
- [8] Zur Halogenierung von Polymethinen: <sup>[8a]</sup> Lit.<sup>[1]</sup>, S. 43. – <sup>[8b]</sup> J. Dale, S. Krüger, C. Rømming, *Acta Chem. Scand., Ser. B*, **1984**, *38*, 117–124. – <sup>[8c]</sup> R. Steiger, *Photogr. Sci. Eng.* **1981**, *25*, 10–20.
- [9] W. Grahn, C. Reichardt, *Tetrahedron* **1976**, *32*, 125–134.
- [10] R. Radeaglia, *J. Prakt. Chem.* **1973**, *315*, 1121–1130.
- [11] S. Kulpe, A. Zedler, S. Dähne, K.-D. Nolte, *J. Prakt. Chem.* **1973**, *315*, 865–872.
- [12] M. Mizuno, J. Tanaka, I. Harada, *J. Phys. Chem.* **1981**, *85*, 1789–1794.
- [13] H. J. Hesse, W. Fuhs, G. Weiser, L. von Szentpaly, *Phys. Stat. Sol. B* **1976**, *B76*, 817–826.
- [14] R. K. Ahrenkiel, *J. Opt. Soc. Am.* **1971**, *61*, 1651–1655.
- [15] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-58116, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[365/93]