

Diss. ETH NO. 19398

Structure Property Relations of Coupled Squaraine Dyes

A dissertation submitted to

ETH ZURICH

for the degree of

Doctor of Sciences

presented by

SIMON KUSTER

Master of Science ETH in Chemie and dipl. Chemiker FH

born on the 24th of December 1980

citizen of Diepoldsau (SG) - Switzerland

accepted on the recommendation of

Prof. Dr. A. Dieter Schlüter, examiner

Dr. Thomas Geiger, co-examiner

Prof. Dr. Paul Smith, co-examiner

Prof. Dr. Peter Walde, co-examiner

2010

Summary

The investigation of different structure-property relations of some squaraines dyes was the objective of this thesis. The synthesized squaraines consisted of one, two or three chromophore units. For all the dyes the indole end grouped squaraine dye (4-((3,3-dimethyl-1-octyl-3*H*-indolium-2-yl)methylene)-2-((3,3-dimethyl-1-octylindolin-2-ylidene)methyl)-3-oxocyclobut-1-enolate) was chosen as a reference system. This Monosquaraine (MSQ) was chemically modified with one and two phenyl or benzo[*e*]indole, respectively, in order to determine their influence on the properties of the chromophore. The unsymmetrical introduction of a single modification thereof were made according to the synthesis method of Terpetschnig et al. (*Analytica Chimica Acta*, 282(3):633–641, 1993). The symmetric implementation was performed according to Treibs and Jacob (*Justus Liebig's Annalen der Chemie*, 712:123–137, 1968). The value of the absorption maximum (λ_{max}), measured in chloroform, could thereby be shifted from 637.5 nm of the reference MSQs to 665.5 nm of the double benzo[*e*]indole modification. The molar absorption coefficient of the MSQs remained practically unchangeably giant at about 350000 L·mol⁻¹·cm⁻¹. A linear structure-property relation was found: for each additional π -electron pair outside the chromophore unit the λ_{max} value is bathochromically shifted by 7 nm.

For a better understanding of the interaction of two squaraine chromophores in one molecule, the dye units were linked together over various conjugated aromatic bridges. These bridges were selected in a way that the distance dependence (phenylene versus fluorene; naphthalene vs. anthracene), the donor or acceptor properties (phenylene vs. alkoxy-phenylene vs. perfluoro-phenylene) and the torsion angular dependence of the bridge relative to the dye system could be correlated with the optical and electrochemical properties. In order to synthesize the said Bissquaraines (BSQs) individually, the synthesis strategy of Terpetschnig et al. was adopted. As a result of the dye-dye interaction the λ_{max} values of these BSQs were red shifted and they were in the range of 670 to 730 nm.

Some Trissquaraine (TSQs) were synthesized upon polymerization with the same bridges as the BSQs (phenylene, fluorene, alkoxy-phenylene and perfluoro-phenylene). Those λ_{max} values were in the range of 674–688 nm, which was a few nano meters further red shifted than the absorption of the BSQs. However, the naphthalene bridged TSQ was synthesized regio-selectively to the trimer, which showed a λ_{max} value of 760

nm in chloroform which corresponded to a 100 nm shift compared with the MSQ and a 30 nm shift compared with the BSQ.

The λ_{max} values were then related with the number of repeat units in a plot from which the bridge-dependent saturation curves were developed. Depending on the kind of the bridge, the saturation of the λ_{max} value will be reached after five to eight repeating units which is in the range between 700 and 800 nm. This data was used to describe a multi dimensional saturation formula to determine the absorption maximum of any structurally related dye. The parameters for this formula were given by the molecular structure of the dye. For this formula, the torsion angle between the dye system and the bridge, the distance between the individual chromophores and the number of π -electron pairs in conjugation were balanced. Thus, the influence of the donor or acceptor properties of the bridges on the λ_{max} value is negligible. Furthermore, the therewith calculated absorption maximum had an accuracy of a few nanometers.

The electrochemical properties of the squaraine dyes were effect by their molecular structure in similar way as the optical ones. Concluding, a linear relation between the optical band gap (ΔE_{opt}) and the first electrochemical oxidation or reduction potential (E_{ox}^1 and E_{red}^1 , respectively) was found. The developed structure-property relations from the optical and the electrochemical measurements were confirmed with molecular modeling. The geometry optimized molecular structures and the picture of the frontier orbitals were calculated using Density Functional Theory (DFT) with B3LYP functional and 6-31G* as basis set. The molecular modeling additionally showed that an unsymmetrically constructed, naphthalene bridged dimeric squaraine dye shows a directional charge transfer during optical excitation. This unsymmetric BSQ was synthesized, immobilized on titanium dioxide nano-particles and to get a proof-of-concept a first dye sensitized solar cell (DSC) was made therewith having an energy conversion efficiency (η) of 1.3%.

In addition to all the indole-based dyes, a 1,5-diaza anthrazene bridge was synthesized over a double Doebner-Miller-Reaction wherewith then the corresponding BSQ was synthesized. This BSQ shows a λ_{max} value of 805 nm in chloroform which was unexpectedly far red shifted. According to molecular modeling, the two squaraine dye units were fused together, which exceeds the chromophore-chromophore interactions of the other BSQs.

Zusammenfassung

Die Untersuchung verschiedener Struktur-Eigenschafts-Beziehungen von einigen Squaraine Farbstoffen sind die Zielsetzungen dieser Dissertation. Die dafür synthetisierten Squaraine bestehen aus einer, zwei oder drei Chromophor-Einheiten. Als Referenzsystem wurde der Indol-Endgruppen-Squaraine-Farbstoff gewählt (4-((3,3-Dimethyl-1-octyl-3*H*-indolium-2-yl)methylen)-2-((3,3-dimethyl-1-octylindolin-2-yliden)methyl)-3-oxocyclobut-1-enolat). Dieses Monosquaraine (MSQ) wurde mit einer bzw. zwei Phenylsubstituenten oder Benzo[*e*]indolsysteme modifiziert, um deren Einfluss auf die Chromophor-Eigenschaften zu bestimmen. Die unsymmetrische, also einfache Einführung dieser Modifikationen erfolgte gemäss der Synthesemethode von Terpetschnig et al. (*Analytica Chimica Acta*, 282(3):633–641, 1993). Die symmetrische, also zweifache Einführung wurde gemäss Treibs und Jacob (*Justus Liebig's Annalen der Chemie*, 712:123–137, 1968) durchgeführt. Das Absorptionsmaximum (λ_{max}), gemessen in Chloroform, konnte dabei von 637.5 nm des Referenz MSQs bis 665.5 nm mit der zweifachen Benzo[*e*]indole Modifikation verschoben werden. Der molare Absorptionskoeffizient der MSQs blieb dabei praktisch unverändert riesig bei etwa 350000 L·mol⁻¹·cm⁻¹. Eine lineare Struktur-Eigenschafts-Beziehung wurde gefunden, welche für jedes weitere Elektronenpaar ausserhalb der Chromophoreinheit das λ_{max} um 7 nm bathochromisch verschiebt.

Um das Zusammenspiel zweier squaraine Chromophore in einem Molekül besser zu verstehen, wurden diese Systeme über verschiedene konjugierte aromatische Brücken miteinander verbunden. Diese Brücken wurden so gewählt, dass die Distanzabhängigkeit (Phenylen versus Fluoren; Naphthalen vs. Anthrazen), die Donor oder Akzeptor Eigenschaften (Phenylen vs. Alkoxy-phenylen vs. Perfluoro-phenylen) und die Torsionswinkelabhängigkeit der Brücke relativ zum Farbstoffsystem mit den optischen und elektrochemischen Eigenschaften in Korrelation gebracht werden konnten. Um die jeweiligen Bissquaraine (BSQs) individuell zu synthetisieren, wurde die Synthesestrategie von Terpetschnig et al. angewendet. Als Resultat der Farbstoff-Farbstoff-Wechselwirkung sind die λ_{max} Werte dieser BSQs rot-verschoben und liegen im Bereich zwischen 670 und 730 nm.

Einige Trissquaraine (TSQs) wurden durch Polymerisation mit den gleichen Brücken wie die BSQs synthetisiert (Phenylen, Fluorene, Alkoxy-phenylen und Perfluoro-phenylen). Die λ_{max} Werte dieser TSQs lagen im Bereich von 674 bis 688 nm, was

im Vergleich mit den BSQs nur ein paar Nanometer weiter rot verschoben ist. Im Gegensatz dazu steht das Naphthalen verbrückte TSQ, welches über regioselektive Synthese zum Trimer aufgebaut wurde und ein λ_{max} Wert von 760 nm in Chloroform aufwies. Dieser Wert ist im Vergleich zum entsprechenden MSQ um 100 nm und zum BSQ um 30 nm rot verschoben.

Die λ_{max} -Werte wurden dann als Funktion von der Anzahl Wiederholungseinheiten in einem Graphen korreliert, aus welchem die brückenabhängige Sättigungskurven entwickelt werden konnten. Je nach Art der Brücke wird die Sättigung von λ_{max} nach fünf bis acht Wiederholungseinheiten erreicht und liegt im Bereich zwischen 700 und 800 nm. Mit diesen Daten konnte eine multidimensionale Sättigungsformel zur Bestimmung des Absorptionsmaximums eines beliebigen strukturverwandten Farbstoffes beschrieben werden, dessen Parameter durch die molekulare Struktur des Farbstoffes gegeben sind. Für diese Formel wurden der Torsionswinkel zwischen Farbstoffsystem und der Brücke, die Distanz zwischen den einzelnen Chromophoren und die Anzahl an in Konjugation stehenden π -Elektronenpaare miteinander gewichtet. Somit kann der Einfluss auf den λ_{max} Wert der Donor- oder Akzeptorgruppen an der Brücken vernachlässigt werden. Des Weiteren, stimmten die damit berechneten Absorptionsmaxima bis auf wenige Nanometer mit den gemessenen überein.

Die elektrochemischen Eigenschaften der Squaraine-Farbstoffe werden durch deren molekulare Struktur gleichermassen wie die optischen beeinflusst. Daraus ergab sich ein linearer Zusammenhang zwischen der optischen Bandlücke (ΔE_{opt}) und dem ersten elektrochemischen Oxidationspotenzial (E_{ox}^1); sowie dem ersten elektrochemischen Reduktionspotenzial (E_{red}^1). Die mittels optischen und elektrochemischen Messungen hergeleiteten Struktur-Eigenschafts-Beziehungen konnten mit Molekular Modelling bestätigt werden. Sowohl die geometrie-optimierte Molekülstruktur als auch die Bilder der Grenzorbitale wurden mit Density Functional Theory (DFT) mit B3LYP Functional und 6-31G* als Basis Set berechnet. Des weiteren zeigte das Molekular Modelling, dass ein unsymmetrisch aufgebautes, naphthalen verbrücktes Squarain Dimer eine gerichtete Ladungsverschiebung während der optischen Anregung zeigt. Dieses BSQ wurde synthetisiert, auf Titandioxid-Nanopartikeln immobilisiert und als proof-of-concept wurde damit eine Hybridsolarzelle (dye sensitized solar cell, DSC) hergestellt, welche einen Wirkungsgrad der Energieübertragung (η) von 1.3% aufwies.

Zusätzlich zu diesen Indol-basierten Farbstoffen wurde eine 1,5-Diazaanthrazene-Brücke über eine doppelte Doebner-Miller-Reaktion synthetisiert, mit welchem dann ein BSQ Farbstoff aufgebaut wurde. Dieser BSQ zeigte in Chloroform ein λ_{max}

Wert von 805 nm. Diese unerwartet grosse Rotverschiebung stammt gemäss Molekular Modelling von einer Fusion der Farbstoffsysteme, was über die Chromophor-Chromophor Interaktionen der anderen BSQs hinausgeht.