

Study on the mechanism of spin-orbit charge transfer and inter-system crossing in the orthogonal conformation of anthracene-boron-dipyrromethene

Badanie mechanizmu transferu ładunku ze sprzężeniem spinowo-orbitalnym oraz przejścia międzysystemowego w ortogonalnej konformacji kompleksu antracenu-borodipirometenu



DOI: 10.15199/62.2026.2.2

Cztery fotosensybilizatory oparte na borodipirometenu (BODIPY) zostały zsyntetyzowane poprzez wprowadzenie grup antrylowych (An) w różnych pozycjach (*meso* i α) do rdzenia BODIPY metodą kondensacji katalizowanej kwasem oraz reakcji sprzęgania Suzuki, a następnie zostały zbadane pod kątem selektywnej modulacji efektywności przejścia międzysystemowego (ISC). An i BODIPY, działające jako pary donor/akceptor elektronów, umożliwiły wewnątrzcząsteczkowe przeniesienie ładunku. Pozycje *meso* oraz α rdzenia BODIPY aktywnie zwiększały efektywność przejścia ISC. Stałe sprzężenia spinowo-orbitalnego (SOC) dla układów An-BDP oraz Mes-BDP-An wynosiły odpowiednio $0,83\text{ cm}^{-1}$ i $0,25\text{ cm}^{-1}$, przy odpowiadających im wartościach wydajności kwantowej tlenu singletowego równych 39,1% oraz 18,6%. Jednoczesne wprowadzenie An zarówno w pozycjach *meso*, jak i α prowadziło jednak do osłabienia zdolności donacji elektronów przez An w pozycji *meso*, co skutkowało obniżeniem efektywności ISC, czego dowodem są stała SOC równa $0,22\text{ cm}^{-1}$ oraz wydajność kwantowa tlenu singletowego 19,7% dla An-BDP-An. Wartości ISC badanych fotosensybilizatorów zostały dodatkowo potwierdzone za pomocą pomiarów fotoluminescencji oraz konwersji fototermicznej.

Słowa kluczowe: przejście międzysystemowe, fotosensybilizator, separacja ładunków, sprzężenie spinowo-orbitalne, wydajność kwantowa tlenu singletowego

Four photosensitizers based on boron-dipyrromethene (BODIPY) were synthesized by incorporating anthracene (An) units at various positions into the BODIPY core by acid-catalyzed condensation and Suzuki coupling reaction and then studied for selective modulation of intersystem crossing (ISC) efficiency. The An and BODIPY units, acting as electron donor/acceptor pairs, enabled intramol. charge sepn. The *meso* and α -positions of the BODIPY core enhanced actively the ISC efficiency. The spin-orbit coupling (SOC) consts. for An-BDP and Mes-BDP-An species were 0.83 cm^{-1} and 0.25 cm^{-1} , resp., with corresponding singlet oxygen quantum yields of 39.1% and 18.6%, resp. The simultaneous introduction of An at both *meso*- and α -positions suppressed, however, the electron-donating ability of the *meso*-position of the An unit, resulting in a decrease in ISC efficiency, as evidenced by an SOC const. of 0.22 cm^{-1} and a singlet oxygen quantum yield of 19.7% for An-BDP-An. The ISC capabilities of the photosensitizers studied were further confirmed by photoluminescence and photothermal conversion measurements.

Keywords: intersystem crossing, photosensitizers, charge separation, spin-orbit coupling, singlet oxygen quantum yield

Regulacja selektywności przejścia międzysystemowego ISC (*intersystem crossing*) jest kluczowym procesem w badaniach fotochemii oraz dynamiki rozpadu stanów wzbudzonych fotosensybilizatorów. Związki oparte na borodipirometenu (BODIPY) zyskały duże zainteresowanie badaczy ze względu na silną absorpcję światła widzialnego, dużą stabilność fototermiczną oraz znakomite wydajności kwantowe fluorescencji, co zapewnia im wszechstronność w szerokim zakresie zastosowań¹⁻³. Prostota syntezy materiałów w połączeniu z dużą modyfikowalnością strukturalną oraz regulowanymi właściwościami fotofizycznymi pochod-

Intersystem crossing (ISC) selectivity regulation is a key process in the study of fundamental photochemistry and the excited-state decay dynamics of photosensitizers. Boron-dipyrromethene (BODIPY)-based compounds have garnered significant attention due to their strong visible-light absorption, high photothermal stability, and excellent fluorescence quantum yields, which confer versatility across a range of applications¹⁻³. The simplicity of material synthesis, along with the strong structural modifiability and tunable photophysical properties of BODIPY derivatives, further enhance their competitiveness in various fields^{4, 5}. Initially, the applications primarily leveraged the strong fluorescence properties of BODIPY for biological labeling and tracing⁶⁻⁸. However, driven by

* Address for correspondence/ Adres do korespondencji:

Department of Chemistry, Xinzhou Normal University, Xinzhou, Shanxi, 034000, P.R. China; e-mail: wwb@xznu.edu.cn.

nych BODIPY dodatkowo zwiększają ich konkurencyjność w różnych dziedzinach^{4, 5}). Początkowo zastosowania opierały się przede wszystkim na silnych właściwościach fluorescencyjnych BODIPY, które wykorzystywano w celu znakowania biologicznego i śledzenia procesów⁶⁻⁸). Jednak w miarę rosnącego zrozumienia właściwości fotofizycznych fotosensybilizatorów opartych na BODIPY oraz poszerzania zakresu ich zastosowań, badania nad chemiczną modyfikacją rdzenia BODIPY coraz częściej koncentrują się na opracowywaniu wydajnych fotosensybilizatorów w stanie tripletowym. W tym kontekście proces rozpadu stanu wzbudzonego staje się kluczowy, przy czym przejścia elektronowe z pierwszego wzbudzonego stanu singletowego zachodzą głównie poprzez przejście ISC do pierwszego wzbudzonego stanu tripletowego, co prowadzi do nieradiacyjnej dezaktywacji^{2, 5}). Proces ISC odgrywa kluczową rolę w określaniu czasu życia stanu tripletowego, ponieważ przejście z pierwszego wzbudzonego stanu tripletowego do stanu podstawowego jest zazwyczaj zabronione spinowo. Dlatego efektywność ISC jest kluczowym czynnikiem determinującym właściwości stanu tripletowego fotosensybilizatorów opartych na BODIPY.

W ostatnich latach opracowano kilka strategii mających na celu zwiększenie efektywności ISC pochodnych BODIPY. Efekt ciężkiego atomu, osiągany poprzez wprowadzenie atomów ciężkich (np. Pt lub Os) lub halogenów (np. I lub Br), znacząco zwiększa efektywność ISC. Efekt ten działa poprzez zmianę struktury elektronowej na skutek zwiększonego sprzężenia spinowo-orbitalnego (SOC), co sprzyja przebiegowi procesu ISC^{9, 10}). Badania wskazują, że wprowadzenie cięższych atomów halogenów do rdzenia BODIPY jest szczególnie skuteczne w zwiększaniu efektywności ISC¹¹⁻¹³). Ponadto zniekształcenie układu π -sprzężenia prowadzi do naruszenia symetrii strukturalnej rdzenia BODIPY. Ta zmiana modyfikuje moment pędu orbitalnego, co zwiększa SOC między stanami singletowymi i tripletowymi, a tym samym ułatwia przebieg ISC^{2, 14-16}). Co istotne, dzięki tej strategii unika się toksyczności związanej z obecnością atomów metali ciężkich, ale zazwyczaj wymaga ona wprowadzenia dużych aromatycznych grup

a growing understanding of the photophysical properties of BODIPY-based photosensitizers and the expansion of their applications, research efforts on chemical modification of the BODIPY core have increasingly shifted toward developing efficient triplet-state photosensitizers. In this context, the excitation-state decay process becomes crucial, where electronic transitions from the first excited singlet state predominantly occur via intersystem crossing (ISC) to the first excited triplet state, leading to non-radiative deactivation^{2, 5}). The ISC process plays a pivotal role in determining the triplet-state lifetime, as the transition from the first excited triplet state to the ground state is typically spin-forbidden. Therefore, ISC efficiency is a key factor that governs the triplet-state properties of BODIPY-based photosensitizers.

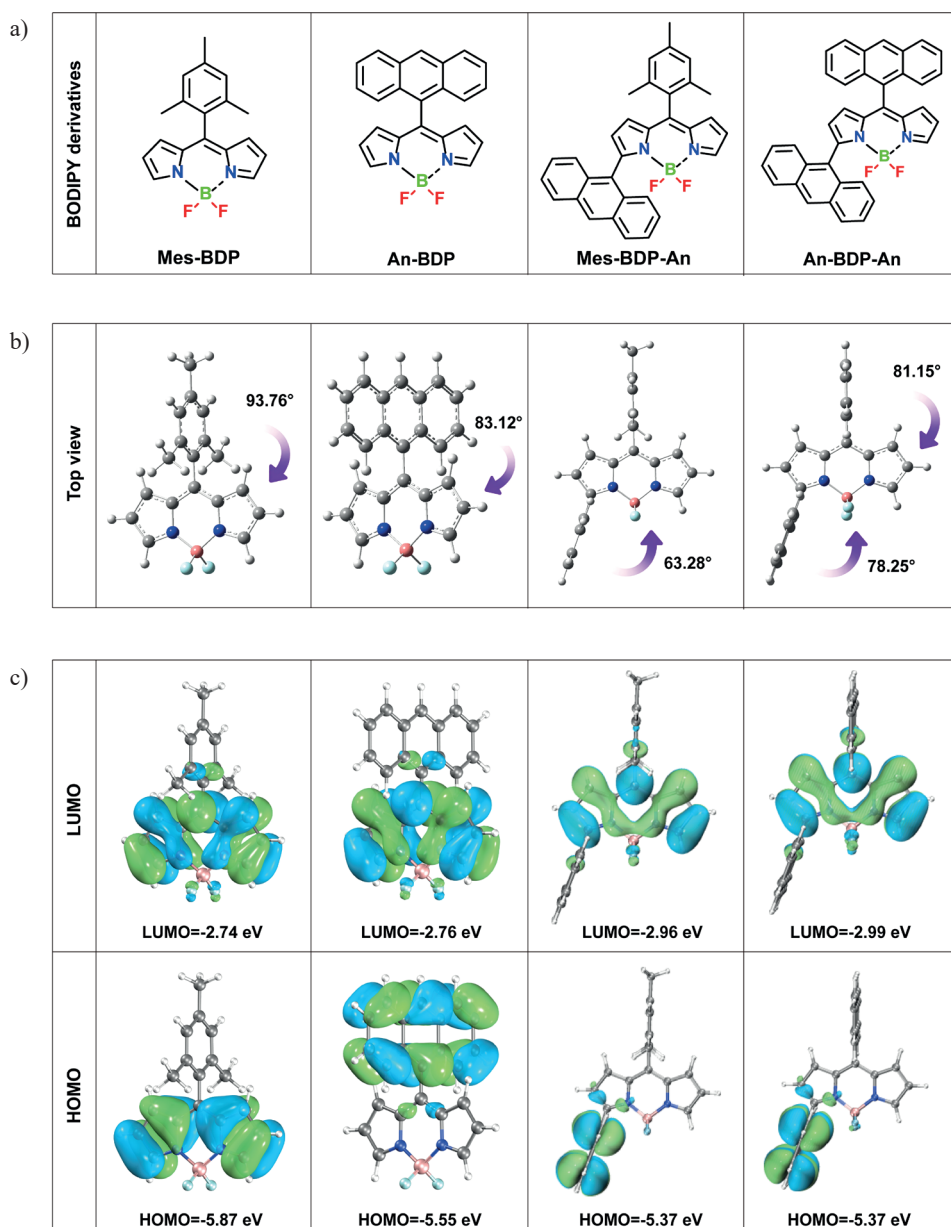


Fig. 1. (a) Schematic diagrams of the molecular structures; (b) ground-state structure optimization results; (c) frontier orbital calculation results of BODIPY derivatives

Rys. 1. (a) Schematyczne diagramy struktur molekularnych; (b) wyniki optymalizacji struktur w stanie podstawowym; (c) wyniki obliczeń granicznych orbitali molekularnych pochodnych BODIPY

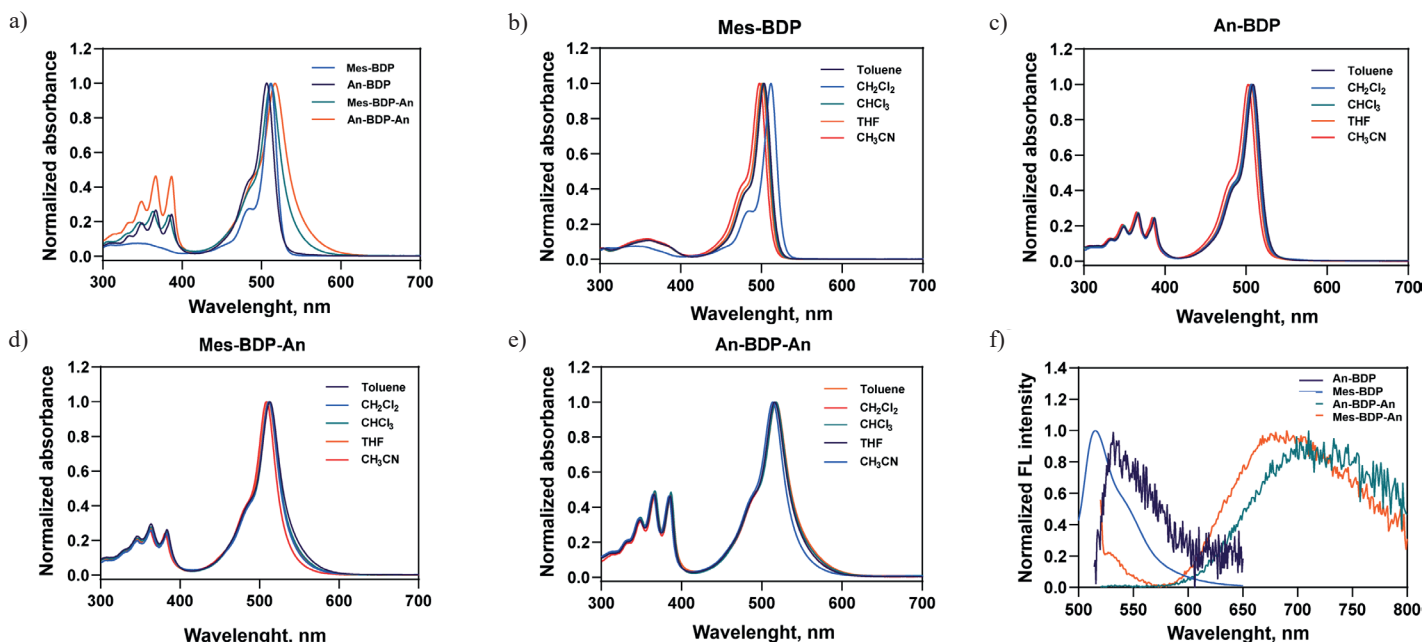


Fig. 2. (a) Absorption spectra of Mes-BDP, An-BDP, Mes-BDP-An, and An-BDP-An (solvent: dichloromethane); (b–e) absorption spectra of Mes-BDP, An-BDP, Mes-BDP-An, and An-BDP-An in different solvents, respectively; (f) emission spectra of Mes-BDP, An-BDP, Mes-BDP-An, and An-BDP-An (solvent: dichloromethane)

Rys. 2. (a) Widma absorpcyjne Mes-BDP, An-BDP, Mes-BDP-An oraz An-BDP-An (rozpuszczalnik: dichlorometan); (b–e) widma absorpcyjne Mes-BDP, An-BDP, Mes-BDP-An oraz An-BDP-An w różnych rozpuszczalnikach; (f) widma emisji Mes-BDP, An-BDP, Mes-BDP-An oraz An-BDP-An (rozpuszczalnik: dichlorometan)

heterocyklicznych na obwodzie rdzenia BODIPY, co stanowi wyzwanie podczas syntezy. Innym podejściem jest przeniesienie elektronowe z naruszeniem symetrii, które polega na tworzeniu dimerów poprzez połączenie dwóch jednostek BODIPY, co umożliwia efektywną redystrybucję wzbudzeń stanu tripletowego. Ta strategia okazuje się najskuteczniejsza, gdy dwie jednostki BODIPY przyjmują konformację ortogonalną, co maksymalizuje efektywność przeniesienia elektronowego z naruszeniem symetrii^{17–19}). Jednak rozwój tej klasy fotosensybilizatorów BODIPY jest stosunkowo ograniczony, więc i ich praktyczne zastosowanie jest niewielkie.

Przenoszenie ładunku spin-orbita (SOCT) to nowa strategia, w której bezpośrednie, ortogonalne połączenie donorów i akceptorów elektronów w ramach struktury BODIPY może wywołać przejście ISC poprzez zmianę momentu pędu orbitalnego stanów elektronowych. Podejście SOCT oferuje szereg korzyści, takich jak: uniknięcie dużej toksyczności związanej z obecnością ciężkich atomów, prostota syntezy oraz możliwość stworzenia szerokiej gamy fotosensybilizatorów BODIPY w stanie tripletowym dzięki dużej liczbie miejsc modyfikacji w rdzeniu BODIPY^{20–23}). Pomimo tych zalet, niewielu badaczy zajmowało się wpływem ortogonalnej modyfikacji rdzenia BODIPY w wielu miejscach cząsteczki na efektywność ISC w kontekście fotosensybilizatorów w stanie tripletowym opartych na SOCT.

Niemodyfikowane monomery BODIPY zazwyczaj wykazują silne przejścia radiacyjne, przy czym procesy przejścia międzysystemowego są znikome lub nie występują wcale²). Rdzeń BODIPY jest doskonałym akceptorem elektronów, co czyni go idealną platformą do opracowywa-

In recent years, several strategies have been developed to enhance the ISC efficiency of BODIPY derivatives. The heavy atom effect, achieved by incorporating heavy atoms (e.g. Pt or Os) or halogens (e.g. I or Br), significantly enhances ISC efficiency. This effect operates by altering the electronic structure through increased spin-orbit coupling (SOC), which promotes the ISC process^{9,10}. Studies indicate that the introduction of heavier halogen atoms onto the BODIPY core is particularly effective in enhancing ISC^{11–13}. Furthermore, distortion of the π -conjugation system breaks the structural symmetry of the BODIPY core. This alteration modifies the orbital angular momentum, which enhances spin-orbit coupling (SOC) between singlet and triplet states and thereby facilitates ISC^{2,14–16}. Notably, this strategy avoids the toxicity associated with heavy atoms, but typically requires the incorporation of bulky aromatic heterocyclic groups at the periphery of the BODIPY core, presenting challenges in synthesis. Another approach, symmetry-breaking electronic transfer, involves the formation of dimers by linking two BODIPY units, which facilitates the effective redistribution of triplet-state excitations. This strategy proves most effective when the two BODIPY units adopt an orthogonal configuration, which maximizes the efficiency of symmetry-breaking transfer^{17–19}. However, the development of this class of BODIPY photosensitizers is relatively limited, which restricts their practical applicability.

Spin-orbit charge transfer (SOCT) is an emerging strategy in which direct orthogonal linkage of electron donors and acceptors within the BODIPY framework can induce ISC by altering the orbital angular momentum of

nia fotosensybilizatorów w stanie tripletowym za pomocą strategii SOCT. Sztywna, planarna grupa antrylowa (An) pełni funkcję dobrego donora elektronów i w naturalny sposób wykazuje pewną zdolność do ISC²⁴.

W pracy zbadano wpływ wprowadzenia An do rdzenia BODIPY na właściwości stanu tripletowego pochodnych BODIPY poprzez modyfikację położenia i liczby An w rdzeniu BODIPY. Wychodząc z niemodyfikowanego monomeru BODIPY, zsyntetyzowano Mes-DIP metodą kondensacji katalizowanej kwasem, z użyciem aldehydu mezytylowego i pirolu jako substratów. Powstały Mes-DIP został następnie poddany utleniającemu przegrupowaniu oraz fluoroborowaniu w celu otrzymania monomeru BODIPY z podstawieniem *meta*-mezytylowym (Mes-BDP). Aby wzmocnić interakcje donor-akceptor elektronów między podstawioną w pozycji *meta* grupą a rdzeniem BODIPY, wprowadzono An w pozycji *meta*, w wyniku czego otrzymano pochodną antracen-BODIPY (An-BDP). Aby zbadać wpływ obecności An w różnych pozycjach rdzenia BODIPY, wprowadzono atom bromu w pozycji α do monomeru Mes-BDP. Następnie zsyntetyzowano pochodną Mes-BDP-An metodą sprzęgania Suzuki. W celu zbadania wpływu zmiany liczby An na właściwości stanu tripletowego, wprowadzono dodatkową grupę An w pozycji α do monomeru An-BDP, otrzymując związek An-BDP-An.

Synteza pochodnych BODIPY, zarówno bez An, jak i z An w różnych pozycjach rdzenia BODIPY, została przeprowadzona za pomocą kondensacji katalizowanej kwasem oraz reakcji sprzęgania Suzuki. Zbadano zależność między strukturą molekularną a właściwościami fotofizycznymi otrzymanych fotosensybilizatorów, łącząc obliczenia teoretyczne z badaniami doświadczalnymi. Porównując wpływ wprowadzenia grupy antrylowej do rdzenia BODIPY na efektywność ISC i właściwości stanu tripletowego, wyjaśniono, jak pozycja i liczba An w rdzeniu BODIPY wpływają na właściwości stanu tripletowego powstałych pochodnych antracen-BODIPY. Praca ta dostarcza cennych informacji do optymalizacji właściwości stanu tripletowego pochodnych antracen-BODIPY w przyszłych badaniach.

Część doświadczalna

Materiały

Mes-DIP otrzymano przez katalizowaną kwasowo kondensację 2,4,6-trimetylobenzaldehydu (aldehyd mezytylowy) z pirolem jako surowcami wg przepisu, który podali Laha i współpr.²⁵. 2,3-Dichloro-5,6-dicyjanobenzochinon (DDQ), kwas 9-antracenoboronowy, trimetyloamina (Et₃N) i eterowy kompleks trifluorku boru (BF₃·Et₂O) o czystości odczynnikowej zostały dostarczone przez Sigma-Aldrich. W syntezach i analizach stosowano rozpuszczalniki o czystości odczynnikowej (dichlorometan, 1,2-dichloroetan, eter naftowy, toluen, chloroform, tetrahydrofuran, acetonitryl).

the electronic states. The SOCT approach offers several advantages, such as avoiding the high toxicity associated with heavy atoms, simplicity in synthesis, and the potential for a broad range of triplet-state BODIPY photosensitizers due to the abundance of modification sites on the BODIPY core²⁰⁻²³. Despite these advantages, few researchers have studied the impact of multi-site orthogonal modification of the BODIPY core on ISC efficiency within the context of SOCT-based triplet-state sensitizers.

Unmodified BODIPY monomers typically exhibit strong radiative transitions, with negligible or no intersystem crossing (ISC) processes². The BODIPY core is an excellent electron acceptor. This made it an ideal platform for developing triplet photosensitizers via the spin-orbit charge transfer (SOCT) strategy. The rigidly planar anthracene unit serves as a good electron donor and inherently possesses some ISC ability²⁴.

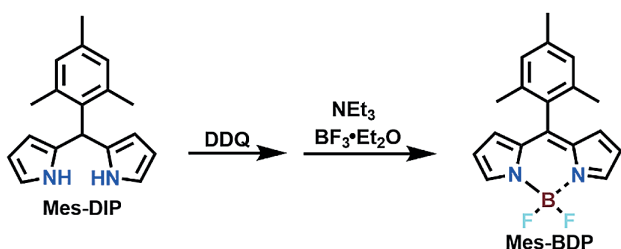
The impact of anthracene substitution on the triplet-state properties of BODIPY derivatives was studied in the paper by modifying the position and number of anthracene groups on the BODIPY core. Starting with the unmodified BODIPY monomer, Mes-DIP was synthesized via acid-catalyzed condensation using mesitaldehyde and pyrrole as substrates. The resulting Mes-DIP was then subjected to oxidative rearrangement and fluoroboration to construct the meta-methyl substituted BODIPY monomer, Mes-BDP. To enhance the electron donor/acceptor interactions between the meta-substituent and the BODIPY core, an anthracene unit was introduced at the meta-position, resulting in the anthracene-BODIPY derivative (An-BDP). To explore the effect of substituting anthracene at different positions on the BODIPY core, a bromine atom was introduced at the α -position of Mes-BDP. The resulting derivative, Mes-BDP-An, was then synthesized via Suzuki coupling. Further, to examine the influence of varying the number of anthracene units on the triplet-state properties, an additional anthracene group was introduced at the α -position of An-BDP to obtain the An-BDP-An compound.

The synthesis of BODIPY derivatives with and without anthracene substituents at various positions on the BODIPY core was carried out via acid-catalyzed condensation and Suzuki coupling reactions. The relationship between the molecular structure and the photophysical properties of these photosensitizers was systematically studied combining theoretical calculations and experimental tests. By comparing the effects of anthracene substitution on ISC efficiency and triplet-state performance, the effect of position and number of anthracene units in the BODIPY core on triplet-state properties of the resulting anthracene-BODIPY derivatives was elucidated. This work provides valuable insights for optimizing the triplet-state performance of anthracene-BODIPY derivatives in future research.

Syntezy

Rozpoczynając od niemodyfikowanego monomeru BODIPY, zsyntetyzowano Mes-DIP metodą kondensacji katalizowanej kwasem, z użyciem aldehydu mezytylowego i pirolu jako substratów. Powstały Mes-DIP poddano utleniającemu przegrupowaniu oraz fluoroborowaniu i otrzymano monomer BODIPY z podstawieniem *meta*-mezytylowym – Mes-BDP (reakcja (1)). Aby wzmocnić interakcje donor-akceptor elektronów między podstawioną w pozycji *meta* grupą a rdzeniem BODIPY, wprowadzono antryl w pozycji *meta*, w wyniku czego otrzymano kompleks antracen-BODIPY (An-BDP) (reakcja (2)). W celu zbadania wpływu położenia An w różnych pozycjach rdzenia BODIPY wprowadzono atom bromu w pozycji α monomeru Mes-BDP. Następnie zsyntetyzowano pochodną Mes-BDP-An metodą sprzęgania Suzuki (reakcja (3)). Aby zbadać wpływ zmiany liczby An na właściwości stanu tripletowego, wprowadzono dodatkową grupę antrylową w pozycji α monomeru An-BDP, otrzymując związek An-BDP-An (reakcja (4)).

Synteza Mes-BDP



(1)

Do kolby okrągłodennej zawierającej CH_2Cl_2 (50 mL) wprowadzono Mes-DIP (1,0 g, 3,8 mmol) oraz DDQ (0,95 g, 4,2 mmol), a mieszaninę reakcyjną mieszano przez 1 h w temperaturze pokojowej. Po zakończeniu reakcji nadmiar DDQ usunięto przy użyciu tlenku glinu. Warstwę organiczną oddzielono i odparowano pod próżnią. Osad rozpuszczono w 1,2-dichloroetanie (100 mL) i mieszało w atmosferze argonu w temp. 50°C przez 30 min. Następnie dodano kroplami Et_3N (2,2 mL, 15,2 mmol) oraz $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ (2,9 mL, 22,8 mmol); mieszaninę reakcyjną mieszało pod argonem w 85°C przez kolejne 4 h. Następnie rozcieńczono ją wodą, warstwę organiczną osuszone nad Na_2SO_4 , przefiltrowano, a rozpuszczalnik odparowano pod obniżonym ciśnieniem. Osad przefiltrowano i oczyszczono metodą chromatografii kolumnowej na żelu krzemionkowym (eluent: CH_2Cl_2 /eter naftowy), uzyskując Mes-BDP (787 mg, 66,8%). ^1H NMR (600 MHz, CDCl_3): $\delta = 7,91$ (s, 2H), 6,95 (s, 2H), 6,68 (d, $J = 4,2$ Hz, 2H), 6,47–6,46 (m, 2H), 2,36 (s, 3H), 2,10 (s, 6H) ppm; ^{13}C NMR (151 MHz, CDCl_3): $\delta = 147,70$, 144,21, 138,84, 136,29, 135,36, 130,16, 129,66, 128,15, 118,51, 21,11, 19,96 ppm.

Experimental

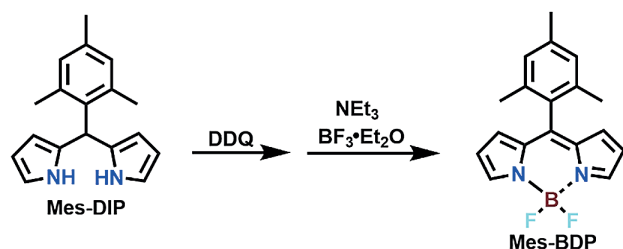
Materials

Mes-DIP was synthesized by acid-catalyzed condensation of mesitaldehyde and pyrrole as substrates according to J.K. Laha et al.²⁵. 2,3-Dichloro-5,6-dicyanobenzoquinone (DDQ), 9-anthraceneboronic acid, trimethylamine (Et_3N) and boron trifluoride etherate ($\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$) reagent grade were purchased from Sigma-Aldrich. Reagent-grade solvents (dichloromethane, 1,2-dichloroethane, petroleum ether, toluene, chloroform, tetrahydrofuran, acetonitrile) were used in the syntheses and analyses.

Synthesis procedure

Mes-DIP was subjected to oxidative rearrangement and fluoroboration to construct the *meta*-methyl substituted BODIPY monomer, Mes-BDP (reaction (1)). To enhance the electron donor/acceptor interactions between the *meta*-substituent and the BODIPY core, an anthracene unit was introduced at the *meta*-position, resulting in formation of the anthracene-BODIPY derivative An-BDP (reaction (2)). To explore the effect of substituting anthracene at different positions on the BODIPY core, a bromine atom was introduced at the α -position of Mes-BDP. The resulting derivative, Mes-BDP-An, was then synthesized via Suzuki coupling (reaction (3)). Further, to examine the influence of varying the number of anthracene units on the triplet-state properties, an additional anthracene group was introduced at the α -position of An-BDP to obtain the An-BDP-An compound (reaction (4)).

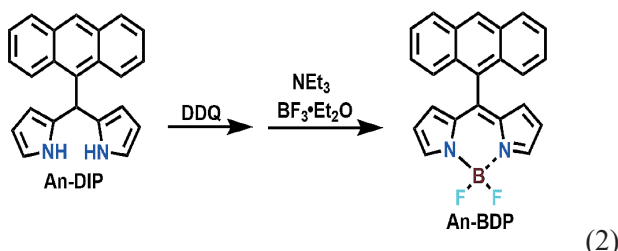
Synthesis of Mes-BDP



(1)

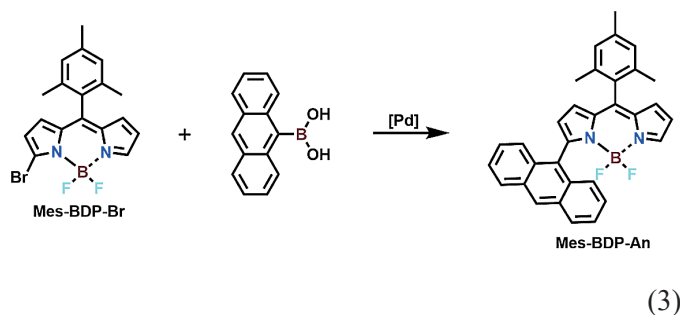
Mes-DIP (1.0 g, 3.8 mmol) and 2,3-dichloro-5,6-dicyanobenzoquinone (DDQ, 0.95 g, 4.2 mmol) were introduced into a round-bottomed flask containing CH_2Cl_2 (50 mL), and the reaction mixture was stirred for 1 h at room temperature. When the reaction was complete, the DDQ excess was removed with alumina. The organic layer was collected and evaporated under vacuum. The residue was dissolved in 1,2-dichloroethane (100 mL) and stirred under argon at 50°C for 30 min. Then Et_3N (2.2 mL, 15.2 mmol) and $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ (2.9 mL, 22.8 mmol) were added dropwise, and the reaction mixture was stirred under Ar at 85°C for another 4 h. Then the reaction mixture was diluted with water; the organic layer was dried over Na_2SO_4 , filtered and the solvent was evaporated under reduced pressure. The residue was purified by silica-gel column chromatography (CH_2Cl_2 /petroleum ether

Synteza An-BDP



Do kolby okrągłodennej zawierającej CH_2Cl_2 (50 mL) wprowadzono An-DIP (1,0 g, 3,1 mmol) oraz 2,3-dichloro-5,6-dicyanobenzochinon (DDQ, 0,8 g, 3,5 mmol), a mieszaninę reakcyjną mieszano przez 1 h w temperaturze pokojowej. Po zakończeniu reakcji nadmiar DDQ usunięto za pomocą tlenku glinu. Warstwę organiczną oddzielono i odparowano pod próżnią. Osad rozpuszczono w 1,2-dichloroetanie (100 mL) i mieszano w atmosferze argonu w temp. 50°C przez 30 min. Następnie dodano kroplami Et_3N (1,8 mL, 12,8 mmol) oraz $\text{BF}_3\cdot\text{Et}_2\text{O}$ (2,4 mL, 19,2 mmol), a mieszaninę reakcyjną mieszano pod argonem w temp. 85°C przez kolejne 4 h. Następnie rozcieńczono ją wodą, warstwę organiczną osuszono nad Na_2SO_4 , przefiltrowano, a rozpuszczalnik odparowano pod obniżonym ciśnieniem. Osad oczyszczono metodą chromatografii kolumnowej na żelu krzemionkowym (eluent: CH_2Cl_2 /eter naftowy), uzyskując An-BDP (711 mg, 62,3%). $^1\text{H NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): $\delta = 8,64$ (s, 1H), 8,08 (d, $J = 8,4$ Hz, 2H), 8,04 (s, 2H), 7,82 (d, $J = 8,4$ Hz, 2H), 7,49–7,47 (m, 2H), 7,39–7,37 (m, 2H), 6,36 (d, $J = 8,4$ Hz, 4H) ppm; $^{13}\text{C NMR}$ (151 MHz, CDCl_3): $\delta = 145,40, 144,59, 136,86, 131,16, 130,71, 130,67, 129,07, 128,25, 126,72, 126,31, 125,83, 125,52, 118,84, 118,81$ ppm.

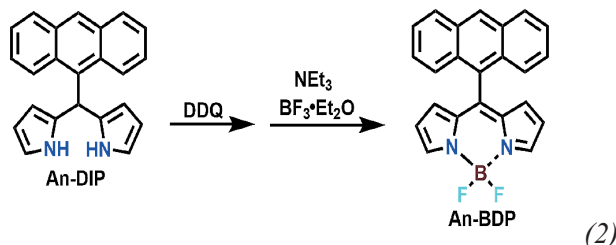
Synteza Mes-BDP-An



Do suchej probówki Schlenka w atmosferze azotu wprowadzono kolejno: Mes-BDP-Br (200 mg, 0,52 mmol), kwas 9-antraceneboronowy (173 mg, 0,78 mmol), $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (30 mg, 0,026 mmol) oraz Na_2CO_3 (124 mg, 1,17 mmol). Następnie, pod ochroną azotu, dodano toluen (5 mL) oraz wodę (0,5 mL). Probówkę reakcyjną zamknięto i umieszczono w łaźni olejowej (90°C), mieszając zawartość przez 24 h. Po całkowitym ostygnięciu mieszaninę reakcyjną ekstrahowano dichlorometanem. Warstwę organiczną osuszono nad bezwodnym siarczanem sodu, a rozpuszczalnik usunięto za pomocą rotacyjnego odparowania

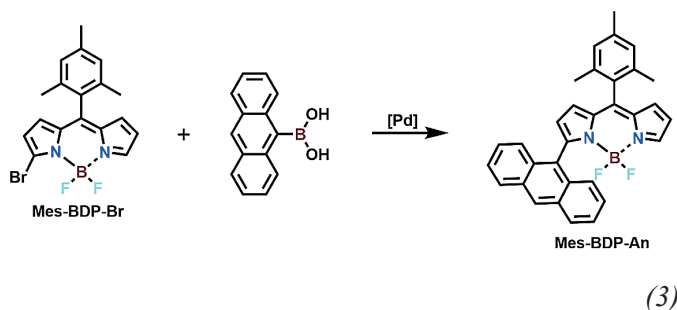
as an eluent) to provide Mes-BDP (787 mg, 66.8%). $^1\text{H NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.91$ (s, 2H), 6.95 (s, 2H), 6.68 (d, $J = 4.2$ Hz, 2H), 6.47–6.46 (m, 2H), 2.36 (s, 3H), 2.10 (s, 6H) ppm; $^{13}\text{C NMR}$ (151 MHz, CDCl_3): $\delta = 147.70, 144.21, 138.84, 136.29, 135.36, 130.16, 129.66, 128.15, 118.51, 21.11, 19.96$ ppm.

Synthesis of An-BDP



An-DIP (1.0 g, 3.1 mmol) and 2,3-dichloro-5,6-dicyanobenzoquinone (DDQ, 0.8 g, 3.5 mmol) were introduced into a CH_2Cl_2 -containing (50 mL) round-bottomed flask and the reaction mixture was stirred for 1 h at room temperature. When the reaction was completed, the DDQ excess was removed with alumina. The organic layer was collected and evaporated under vacuum. The residue was dissolved in 1,2-dichloroethane (100 mL) and stirred under Ar at 50°C for 30 min. Then Et_3N (1.8 mL, 12.8 mmol) and $\text{BF}_3\cdot\text{Et}_2\text{O}$ (2.4 mL, 19.2 mmol) were added dropwise, and the reaction mixture was stirred under Ar at 85°C for another 4 h. Then the reaction mixture was diluted with water, the organic layer was dried over Na_2SO_4 , filtered and the solvent was evaporated under reduced pressure. The residue was purified by silica-gel column chromatography (CH_2Cl_2 /petroleum ether as an eluent) to provide An-BDP (711 mg, 62.3%). $^1\text{H NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): $\delta = 8.64$ (s, 1H), 8.08 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H), 8.04 (s, 2H), 7.82 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H), 7.49–7.47 (m, 2H), 7.39–7.37 (m, 2H), 6.36 (d, $J = 8.4$ Hz, 4H) ppm; $^{13}\text{C NMR}$ (151 MHz, CDCl_3): $\delta = 145.40, 144.59, 136.86, 131.16, 130.71, 130.67, 129.07, 128.25, 126.72, 126.31, 125.83, 125.52, 118.84, 118.81$ ppm.

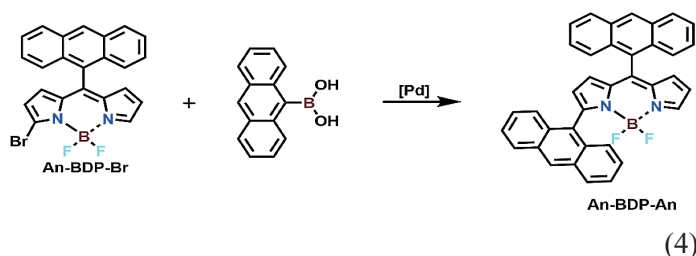
Synthesis of Mes-BDP-An



Mes-BDP-Br (200 mg, 0.52 mmol), 9-anthraceneboronic acid (173 mg, 0.78 mmol), $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (30 mg, 0.026 mmol), and Na_2CO_3 (124 mg, 1.17 mmol) were introduced sequentially to a dry Schlenk reaction tube under nitrogen atmosphere. Then toluene (5 mL) and water (0.5 mL) were added

wania. Osad przefiltrowano i oczyszczono metodą chromatografii kolumnowej na żelu krzemionkowym (eluent: CH_2Cl_2 /eter naftowy), uzyskując Mes-BDP-An (190,5 mg, 75,4%). ^1H NMR (600 MHz, CDCl_3): δ = 8,60 (s, 1H), 8,07–8,05 (m, 2H), 7,71 (d, J = 8,4 Hz, 2H), 7,63–7,59 (m, 1H), 7,50–7,44 (m, 4H), 7,04 (s, 2H), 6,96–6,95 (m, 1H), 6,69 (d, J = 4,2 Hz, 1H), 6,58 (d, J = 4,2 Hz, 1H), 6,41–6,37 (m, 1H), 2,42 (s, 3H), 2,29 (s, 6H) ppm; ^{13}C NMR (151 MHz, CDCl_3): δ = 157,15, 146,70, 143,85, 138,86, 136,51, 136,11, 135,12, 130,95, 130,85, 130,05, 129,95, 129,52, 128,84, 128,36, 128,25, 126,64, 126,50, 125,87, 125,27, 122,73, 118,44, 21,17, 20,20 ppm.

Synteza An-BDP-An



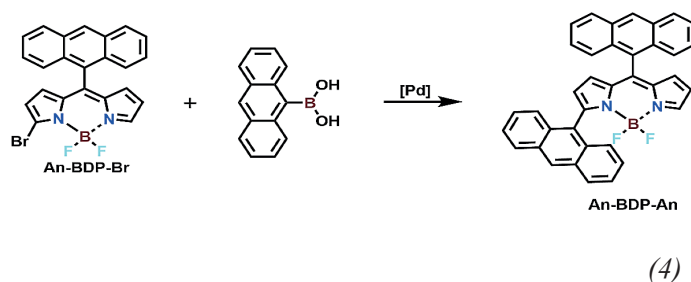
Do suchej próbki Schlenka w atmosferze azotu wprowadzono kolejno An-BDP-Br (200 mg, 0,45 mmol), kwas 9-antracenenoboronowy (151 mg, 0,68 mmol), $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (26,6 mg, 0,023 mmol) oraz Na_2CO_3 (108 mg, 1,02 mmol). Następnie, pod ochroną azotu, dodano toluen (5 mL) oraz wodę (0,5 mL). Probówkę reakcyjną zamknięto i umieszczono w łaźni olejowej (90°C), mieszając przez 24 h. Po całkowitym ostygnięciu mieszaninę reakcyjną ekstrahowano dichlorometanem. Warstwę organiczną osuszone nad bezwodnym siarczanem sodu, a rozpuszczalnik usunięto w wyparce rotacyjnej. Osad przefiltrowano i oczyszczono metodą chromatografii kolumnowej na żelu krzemionkowym (eluent: CH_2Cl_2 /eter naftowy), uzyskując An-BDP-An (174 mg, 71,2%). ^1H NMR (600 MHz, CDCl_3): δ = 8,69 (s, 1H), 8,63 (s, 1H), 8,16–8,11 (m, 2H), 8,09–8,06 (m, 4H), 7,85–7,82 (m, 2H), 7,70 (d, J = 3,0 Hz, 1H), 7,60–7,55 (m, 4H), 7,53–7,51 (m, 4H), 6,66–6,65 (m, 1H), 6,52–6,51 (m, 1H), 6,39 (d, J = 4,2 Hz, 1H), 6,32–6,31 (m, 1H) ppm; ^{13}C NMR (151 MHz, CDCl_3): δ = 157,78, 144,45, 144,18, 137,66, 136,70, 134,13, 131,22, 130,97, 130,89, 130,84, 130,60, 129,17, 129,02, 128,98, 128,42, 126,93, 126,73, 126,54, 126,46, 126,17, 125,96, 125,65, 125,34, 123,19, 118,81 ppm.

Metodyka badań

Wszystkie struktury molekularne zostały w pełni scharakteryzowane za pomocą spektroskopii magnetycznego rezonansu jądrowego (NMR). Przeprowadzono obliczenia metodą teorii funkcjonału gęstości (DFT) w celu optymalizacji struktur molekularnych w stanie podstawowym fotosensybilizatorów Mes-BDP, An-BDP, Mes-BDP-An i An-BDP-An (rys. 1a). W celu dalszego zbadania tego

under nitrogen protection. The reaction tube was sealed and placed it in an oil bath (90°C) for stirring for 24 h. After complete cooling, the reaction mixture was extracted with dichloromethane. The organic phase was dried with anhydrous sodium sulfate and the solvent was removed by rotary evaporation. The residue was purified by silica gel column chromatography (CH_2Cl_2 /petroleum ether as an eluent) to provide Mes-BDP-An (190.5 mg, 75.4%). ^1H NMR (600 MHz, CDCl_3): δ = 8.60 (s, 1H), 8.07–8.05 (m, 2H), 7.71 (d, J = 8.4 Hz, 2H), 7.63–7.59 (m, 1H), 7.50–7.44 (m, 4H), 7.04 (s, 2H), 6.96–6.95 (m, 1H), 6.69 (d, J = 4.2 Hz, 1H), 6.58 (d, J = 4.2 Hz, 1H), 6.41–6.37 (m, 1H), 2.42 (s, 3H), 2.29 (s, 6H) ppm; ^{13}C NMR (151 MHz, CDCl_3): δ = 157.15, 146.70, 143.85, 138.86, 136.51, 136.11, 135.12, 130.95, 130.85, 130.05, 129.95, 129.52, 128.84, 128.36, 128.25, 126.64, 126.50, 125.87, 125.27, 122.73, 118.44, 21.17, 20.20 ppm.

Synthesis of An-BDP-An



An-BDP-Br (200 mg, 0.45 mmol), 9-anthraceneboronic acid (151 mg, 0.68 mmol), $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (26.6 mg, 0.023 mmol), and Na_2CO_3 (108 mg, 1.02 mmol) were introduced sequentially to a dry Schlenk reaction tube under nitrogen atmosphere. Then toluene (5 mL) and water (0.5 mL) were added under nitrogen protection. The reaction tube was sealed and placed in an oil bath (90°C) for stirring for 24 h. After complete cooling, the reaction mixture was extracted with dichloromethane. The organic phase was dried with anhydrous sodium sulfate and the solvent was removed by rotary evaporation. The residue was purified by silica gel column chromatography (CH_2Cl_2 /petroleum ether as an eluent) to provide An-BDP-An (174 mg, 71.2%). ^1H NMR (600 MHz, CDCl_3): δ = 8.69 (s, 1H), 8.63 (s, 1H), 8.16–8.11 (m, 2H), 8.09–8.06 (m, 4H), 7.85–7.82 (m, 2H), 7.70 (d, J = 3.0 Hz, 1H), 7.60–7.55 (m, 4H), 7.53–7.51 (m, 4H), 6.66–6.65 (m, 1H), 6.52–6.51 (m, 1H), 6.39 (d, J = 4.2 Hz, 1H), 6.32–6.31 (m, 1H) ppm; ^{13}C NMR (151 MHz, CDCl_3): δ = 157.78, 144.45, 144.18, 137.66, 136.70, 134.13, 131.22, 130.97, 130.89, 130.84, 130.60, 129.17, 129.02, 128.98, 128.42, 126.93, 126.73, 126.54, 126.46, 126.17, 125.96, 125.65, 125.34, 123.19, 118.81 ppm.

Methods

All molecular structures were fully characterized by using nuclear magnetic resonance (NMR) spectroscopy. Density functional theory (DFT) calculations were per-

zagadnienia obliczono graniczne orbitale molekularne (FMO) fotosensybilizatorów na poziomie PBE0/6-31G(d,p). Określono również rozkład elektronowy energii HOMO i LUMO. Widma absorpcyjne wszystkich badanych fotosensybilizatorów uzyskano w dichlorometanie oraz w innych rozpuszczalnikach (toluen, chloroform, tetrahydrofuran, acetonitryl). Ponadto przeprowadzono spektroskopię fluorescencyjną oraz pomiary bezwzględnej wydajności kwantowej w celu oceny zdolności przejść radiacyjnych badanych fotosensybilizatorów. Aby ocenić zdolności ISC związków An-BDP, Mes-BDP-An oraz An-BDP-An, obliczono elementy macierzy sprzężenia spinowo-orbitalnego (SOC) dla przejścia $S_1 \rightarrow T_1$, wykorzystując czasozależną teorię funkcjonału gęstości (TD-DFT) zaimplementowaną w programie ORCA. Wydajności kwantowe tlenu singletowego zmierzono metodą opartą na antracenie (ABDA), wykorzystując mezo-tetrafenylporfiryne (MB) jako wzorzec odniesienia.

Wyniki badań i ich omówienie

Synteza pochodnych BODIPY funkcjonalizowanych antraceniem

Rozpoczynając ciąg reakcji od niemodyfikowanego monomeru BODIPY, zsyntetyzowano Mes-DIP metodą kondensacji katalizowanej kwasem, z użyciem aldehydu

formed to optimize the ground-state molecular structures of the photosensitizers Mes-BDP, An-BDP, Mes-BDP-An, and An-BDP-An (Fig. 1a). To study this further, the frontier molecular orbitals (FMO) of the photosensitizers were calculated at the PBE0/6-31G(d,p) level. The electronic distribution of the HOMO and LUMO energy was also determined. The absorption spectra of all photosensitizers studied were measured in dichloromethane and in other solvents (toluene, chloroform, tetrahydrofurane, acetonitrile). Furthermore, fluorescence spectroscopy and absolute quantum yield measurements were performed to assess the radiative transition abilities of the photosensitizers. To assess the ISC abilities of An-BDP, Mes-BDP-An, and An-BDP-An, the spin-orbit coupling (SOC) matrix elements for the $S_1 \rightarrow T_1$ transition were calculated, the time-dependent density functional theory (TD-DFT) as implemented in the ORCA program. The singlet oxygen quantum yields were measured using the anthracene-based (ABDA) method, with meso-tetraphenylporphyrin (MB) as the reference.

Results and discussion

Synthesis of anthracene-functionalized BODIPY derivatives

Starting with the unmodified BODIPY monomer, Mes-DIP was successively synthesized via acid-catalyzed condensation

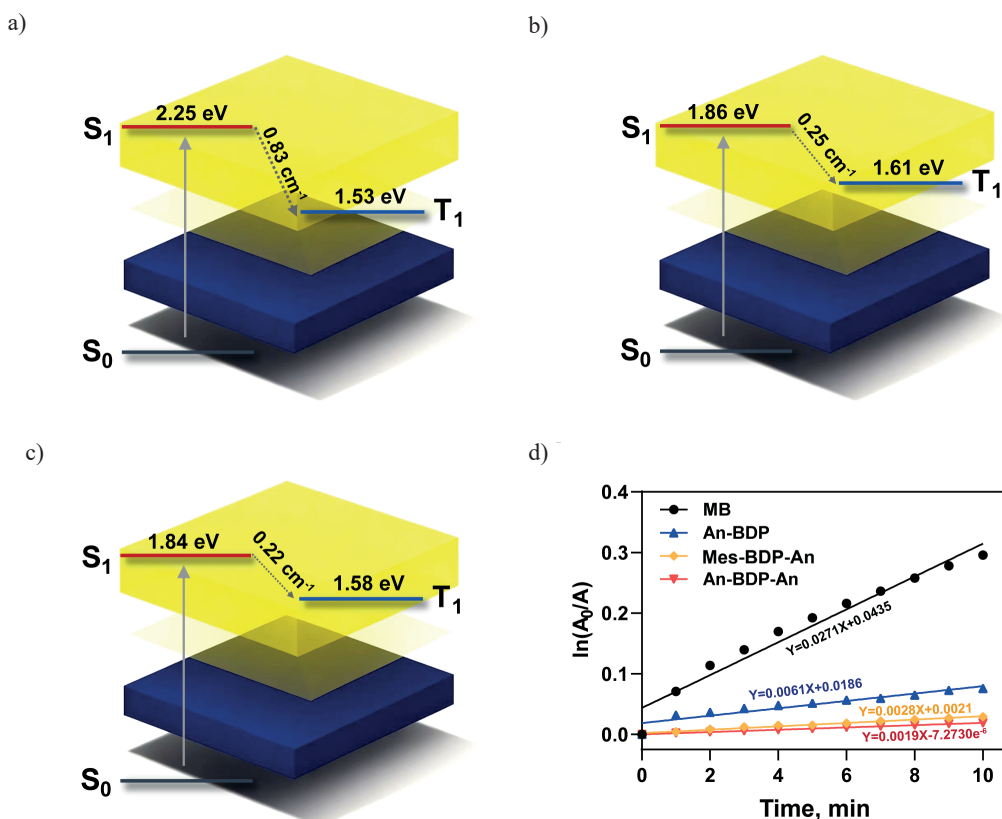


Fig. 3. (a) SOC constant of An-BDP; (b) SOC constant of Mes-BDP-An; (c) SOC constant of An-BDP-An; (d) schematic diagram of the degradation rates of Mes-BDP, An-BDP, Mes-BDP-An, and An-BDP-An against ABDA

Rys. 3. Stała SOC dla An-BDP (a), Mes-BDP-An (b), An-BDP-An (c); (d) schematyczny diagram szybkości degradacji MB, An-BDP, Mes-BDP-An i An-BDP-An względem ABDA

mezytylowego i pirolu jako substratów. Powstały Mes-DIP poddano następnie utleniającemu przegrupowaniu oraz fluoroborowaniu w celu otrzymania monomeru BODIPY z podstawieniem *meta*-mezytylo (Mes-BDP). Aby wzmocnić interakcje donor-akceptor elektronów między podstawioną w pozycji *meta* grupą a rdzeniem BODIPY, wprowadzono grupę antrylową w pozycji *meta*, w wyniku czego otrzymano pochodną antracenu-BODIPY (An-BDP). W celu zbadania wpływu podstawienia An w różnych pozycjach rdzenia BODIPY, wprowadzono atom bromu w pozycji α monomeru Mes-BDP. Pochodną Mes-BDP-An zsyntetyzowano następnie metodą sprzęgania Suzuki. Dalej, aby zbadać wpływ zmiany liczby podstawników An na właściwości stanu tripletowego, wprowadzono dodatkową grupę An w pozycji α monomeru An-BDP, otrzymując związek An-BDP-An.

Właściwości strukturalne i elektronowe pochodnych BODIPY funkcjonalizowanych antracenenem

Obliczenia metodą DFT dla Mes-BDP, An-BDP, Mes-BDP-An i An-BDP-An (rys. 1a) wykazały, że struktura rdzenia BODIPY we wszystkich fotosensybilizatorach była całkowicie płaska, podczas gdy podstawniki na obrzeżach wykazywały różne kąty dihedralne względem rdzenia BODIPY (rys. 1b). W przypadku Mes-BDP grupa Mes wytworzyła przeszkodę steryczną, co spowodowało, że kąt dihedralny między Mes a rdzeniem BODIPY wynosił $93,76^\circ$ (rys. 1b). W przypadku An-BDP przeszkoda przestrzenna między An a rdzeniem BODIPY spowodowała, że kąt dihedralny wynosił $83,12^\circ$ (rys. 1b). W przypadku Mes-BDP-An kąt dihedralny wynosił $63,28^\circ$ ze względu na mniejszą przeszkodę steryczną między An w pozycji α a rdzeniem BODIPY (rys. 1b). W przypadku An-BDP-An, w którym grupy antrylowe wprowadzono zarówno w pozycji *meso*, jak i α do rdzenia BODIPY, kąt dihedralny między An w pozycji *meso* a rdzeniem BODIPY zmniejszył się w porównaniu z kątem dihedralnym w przypadku An-BDP i wynosił $81,15^\circ$ (rys. 1b). Kąt dihedralny między An w pozycji α a rdzeniem BODIPY zwiększył się w porównaniu z Mes-BDP-An i wynosił $78,25^\circ$ (rys. 1b).

Obliczenia struktury molekularnej wykazały, że wszystkie badane fotosensybilizatory charakteryzowały się stosunkowo dużymi kątami dihedralnymi między rdzeniem BODIPY a podstawnikami na obwodzie, co było zgodne z wymaganiami strategii SOCT. Kolejnym kluczowym wymogiem strategii SOCT była obecność interakcji donor-akceptor elektronów między podstawnikami a rdzeniem BODIPY.

Wprowadzenie An w pozycji *meso* rdzenia BODIPY spowodowało podniesienie poziomu energii HOMO fotosensybilizatora (rys. 1c). Wprowadzenie An w pozycji α spowodowało nie tylko zwiększenie poziomu energii HOMO, ale także obniżenie poziomu energii LUMO (rys. 1c). Obliczone luki energetyczne HOMO-LUMO dla Mes-BDP, An-BDP, Mes-BDP-An oraz An-BDP-An wynosiły odpowiednio $3,13$ eV, $2,79$ eV, $2,41$ eV i $2,38$ eV (rys. 1c),

using mesitaldehyde and pyrrole as substrates⁵). The resulting Mes-DIP was then subjected to oxidative rearrangement and fluoroboration to construct the meta-methyl substituted BODIPY monomer, Mes-BDP. To enhance the electron donor/acceptor interactions between the meta-substituent and the BODIPY core, an anthracene unit was introduced at the meta-position, resulting in the anthracene-BODIPY derivative (An-BDP). To explore the effect of substituting anthracene at different positions on the BODIPY core, a bromine atom was introduced at the α -position of Mes-BDP. The resulting derivative, Mes-BDP-An, was then synthesized via Suzuki coupling. Further, to examine the influence of varying the number of anthracene units on the triplet-state properties, an additional anthracene group was introduced at the α -position of An-BDP to obtain the An-BDP-An compound.

Structural and electronic properties of anthracene-functionalized BODIPY derivatives

Density functional theory (DFT) calculations for Mes-BDP, An-BDP, Mes-BDP-An, and An-BDP-An (Fig. 1a) revealed that the BODIPY core structure in all photosensitizers was fully planar, while the substituents on the periphery exhibited different dihedral angles relative to the BODIPY core (Fig. 1b). In the case of Mes-BDP, the presence of the Mes group on the benzene ring created steric hindrance, resulting in a dihedral angle of 93.76° between the Mes group and the BODIPY core (Fig. 1b). For An-BDP, the spatial steric hindrance between the anthracene unit and the BODIPY core led to a dihedral angle of 83.12° (Fig. 1b). In Mes-BDP-An, the weaker steric hindrance between the anthracene unit at the α -position and the BODIPY core resulted in a smaller dihedral angle of 63.28° (Fig. 1b). In An-BDP-An, where anthracene units were introduced at both the *meso* and α -positions of the BODIPY core, the dihedral angle between the *meso*-positioned anthracene unit and the BODIPY core decreased to 81.15° compared to An-BDP (Fig. 1b). Similarly, the dihedral angle between the α -positioned anthracene unit and the BODIPY core increased to 78.25° when compared to Mes-BDP-An (Fig. 1b).

The molecular structural calculations showed that all photosensitizers studied exhibited relatively large dihedral angles between the BODIPY core and the peripheral substituents, which were consistent with the requirements for the SOCT strategy. Another key requirement for SOCT was the presence of electron donor/acceptor interactions between the substituents and the BODIPY core within the molecule.

The introduction of the anthracene unit at the *meso* position of the BODIPY core increased the HOMO energy level of the photosensitizer (Fig. 1c). Furthermore, the introduction of the An unit at the α -position not only raised the HOMO energy level but also lowered the LUMO energy level (Fig. 1c). The calculated HOMO-LUMO energy gaps for Mes-BDP, An-BDP, Mes-BDP-An, and An-BDP-An were 3.13 eV, 2.79 eV, 2.41 eV, and 2.38 eV, respectively (Fig. 1c),

co pokazuje, że wprowadzenie An zmniejszyło lukę energetyczną HOMO-LUMO fotosensybilizatorów opartych na BODIPY.

Dodatkowo, rozkład elektronowy HOMO i LUMO wykazał, że wprowadzenie An sprzyjało wewnątrzcząsteczkowej separacji ładunku, przy czym orbital HOMO był głównie zlokalizowany na An, a LUMO na rdzeniu BODIPY. Gdy An były obecne zarówno w pozycjach *meso*, jak i α rdzenia BODIPY, HOMO był głównie zlokalizowany na jednostce An w pozycji α , co znacząco zmniejszyło zdolność donacji elektronów grupy antrylowej w pozycji *meso*.

Właściwości optyczne i dowody wewnątrzcząsteczkowego przeniesienia ładunku

Widma absorpcyjne wszystkich badanych fotosensybilizatorów (Mes-BDP, An-BDP, Mes-BDP-An oraz An-BDP-An) wykazały obecność charakterystycznych pasm absorpcyjnych jednostki BODIPY, podczas gdy tylko 3 pochodne zawierające An wykazywały wiele pasm absorpcyjnych w zakresie ultrafioletowym, odpowiadającym An (rys. 2a). Z przeglądu literatury wynika, że fotosensybilizatory wykazujące efekty wewnątrzcząsteczkowej separacji ładunku mają tendencję do przesuwania pasm absorpcyjnych w stronę krótszych długości fal (*blue shift*) wraz ze wzrostem polaryzacji rozpuszczalnika²⁶). Aby sprawdzić, czy badane fotosensybilizatory wykazują efekty separacji ładunku, zmierzono widma absorpcyjne wszystkich fotosensybilizatorów w różnych rozpuszczalnikach. Określono maksymalne długości fali absorpcji dla Mes-BDP, An-BDP, Mes-BDP-An oraz An-BDP-An w różnych rozpuszczalnikach (rys. 2b–e).

Widmo absorpcyjne Mes-BDP nie wykazywało tej tendencji, co wskazuje na brak efektów wewnątrzcząsteczkowej separacji ładunku w cząsteczce Mes-BDP (rys. 2b). Widmo

demonstrating that the introduction of anthracene units reduced the HOMO-LUMO band gap of the BODIPY-based photosensitizers.

Additionally, the electronic distribution of the HOMO and LUMO revealed that the introduction of the An unit promoted intramolecular charge separation, with the HOMO primarily localized on the An unit and the LUMO localized on the BODIPY core. When An units were present at both the *meso* and α -positions of the BODIPY core, the HOMO was mainly localized on the An unit at the α -position, significantly diminishing the electron-donating ability of the An unit at the *meso* position.

Optical properties and evidence of intramolecular charge transfer

The absorption spectra of all photosensitizers studied (Mes-BDP, An-BDP, Mes-BDP-An, and An-BDP-An) showed they exhibited characteristic absorption peaks of the BODIPY unit, while only 3 anthracene-containing derivatives displayed multiple absorption peaks in the ultraviolet region corresponding to the anthracene unit (Fig. 2a). A survey of the literature revealed that photosensitizers exhibiting intramolecular charge separation effects tend to show a blue shift in their absorption wavelengths as the solvent polarity increases²⁶). To disclose whether the photosensitizers in this study exhibit such charge separation effects, the absorption spectra of all photosensitizers were measured in various solvents. The maximum absorption wavelengths of Mes-BDP, An-BDP, Mes-BDP-An and An-BDP-An in various solvents were determined (Fig. 2b–e).

The absorption spectrum of Mes-BDP did not follow this trend, indicating the absence of intramolecular charge separation effects within the Mes-BDP molecule (Fig. 2b).

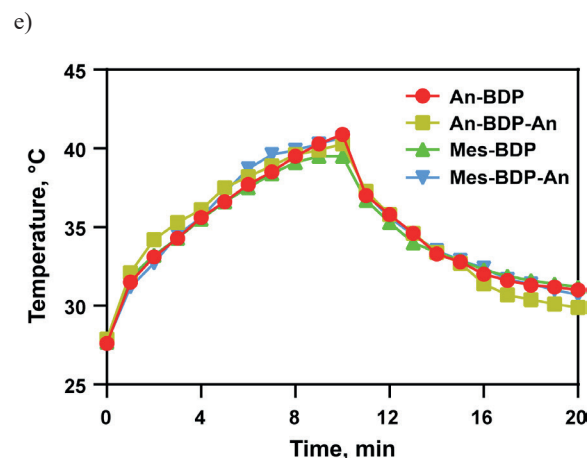
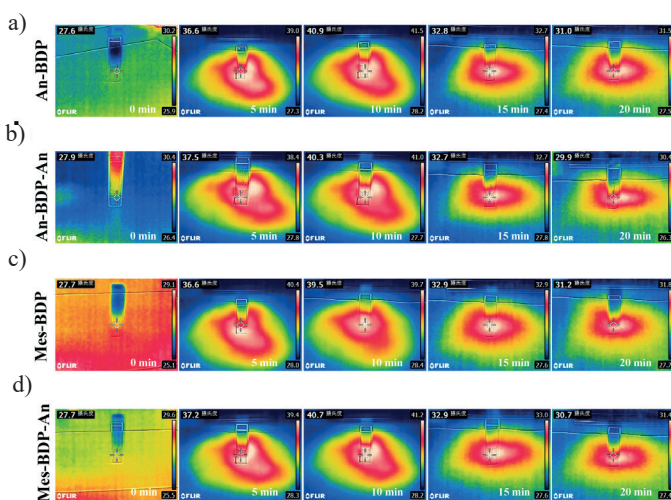


Fig. 4. Thermal images of (a) An-BDP, (b) An-BDP-An, (c) Mes-BDP and (d) Mes-BDP-An (the concentration 1 mg/mL) after Xe light (300–1000 nm, 1.0 W/cm²) irradiation for heating and cooling. (e) Photothermal conversion capabilities of the photosensitizers Mes-BDP, An-BDP, Mes-BDP-An, and An-BDP-An (Xenon lamp: 400–1000 nm, 1.0 W/cm², concentration 1 mg/mL)

Rys. 4. Obrazy termiczne dla (a) An-BDP, (b) An-BDP-An, (c) Mes-BDP i (d) Mes-BDP-An (stężenie 1 mg/mL) po naświetleniu lampą ksenonową (300–1000 nm, 1,0 W/cm²) w celu ogrzania i schłodzenia; (e) zdolność konwersji fototermicznej fotosensybilizatorów Mes-BDP, An-BDP, Mes-BDP-An i An-BDP-An (lampa ksenonowa: 400–1000 nm, 1,0 W/cm², stężenie 1 mg/mL)

absorpcyjne An-BDP wykazało przesunięcie w stronę krótszych długości fal (*blue shift*) wraz ze wzrostem polaryzacji rozpuszczalnika, od 509 nm w toluenie do 503 nm w acetonitrylu, co sugeruje, że An-BDP wykazuje efekt wewnątrzcząsteczkowej separacji ładunku (rys. 2c). Mes-BDP-An i An-BDP-An wykazały maksima absorpcyjne przy odpowiednio 513 nm i 518 nm w toluenie oraz przy 509 nm i 514 nm w acetonitrylu, co wskazuje na to, że obie pochodne również wykazywały badany efekt (rys. 2d i 2e). W porównaniu z An-BDP, pochodne Mes-BDP-An i An-BDP-An wykazywały słabszy efekt wewnątrzcząsteczkowej separacji ładunku.

Spektroskopia fluorescencyjna oraz pomiary bezwzględnej wydajności kwantowej wykazały, że bezwzględne wydajności kwantowe dla Mes-BDP, An-BDP, Mes-BDP-An oraz An-BDP-An wyniosły odpowiednio 85,7%, 1,8%, 52,9% i 0,5% przy tych samych warunkach eksperymentalnych. Wyniki wskazały, że zdolność do przejść radiacyjnych badanych fotosensybilizatorów układała się w następującej kolejności: Mes-BDP > Mes-BDP-An > An-BDP > An-BDP-An (rys. 2f).

Wydajność ISC i wytwarzanie tlenu singletowego

Niemodyfikowany monomer BODIPY wykazywał brak lub znikome zdolności przejścia ISC, w związku z czym właściwości stanu tripletowego Mes-BDP nie były oceniane w kolejnych doświadczeniach. Zdolności ISC pochodnych An-BDP, Mes-BDP-An i An-BDP-An, elementy macierzy sprzężenia spin-orbita (SOC) oraz teoria funkcjonału gęstości zależnej od czasu (TD-DFT) zostały obliczone dla przejścia $S_1 \rightarrow T_1$ zgodnie z programem ORCA. Jak pokazano na rys. 3a–c, obliczone stałe SOC dla An-BDP, Mes-BDP-An i An-BDP-An wyniosły odpowiednio $0,83 \text{ cm}^{-1}$, $0,25 \text{ cm}^{-1}$ i $0,22 \text{ cm}^{-1}$. Wyniki pokazały, że An-BDP wykazywał silniejszą zdolność ISC niż Mes-BDP-An i An-BDP-An.

W procesie dezaktywacji stanu wzbudzonego fotosensybilizatora, tlen singletowy ($^1\text{O}_2$) był typowym produktem wygaszania stanu tripletowego²⁷. Aby dokładniej określić zdolności ISC An-BDP, Mes-BDP-An i An-BDP-An, przeprowadzono pomiary wydajności kwantowej tlenu singletowego, które wykazały, że wydajność ta dla An-BDP, Mes-BDP-An i An-BDP-An wyniosła odpowiednio 39,1%, 18,6% i 19,7%. Te wyniki doświadczalne były zgodne z obliczeniami teoretycznymi (rys. 3d).

Zdolność do konwersji fototermicznej

Zdolność do konwersji fototermicznej fotosensybilizatorów Mes-BDP, An-BDP, Mes-BDP-An oraz An-BDP-An oceniono doświadczalnie, co pośrednio potwierdziło zdolność ISC oraz mechanizm działania fotosensybilizatorów. Jak pokazano na rys. 4a–e, zdolność konwersji fototermicznej badanych fotosensybilizatorów była bardzo podobna, co wskazuje, że wprowadzenie sztywnych jednostek An do rdzenia BODIPY w różnych pozycjach miało minimalny wpływ na efektywność konwersji fototermicznej.

In contrast, the absorption spectrum of An-BDP showed a blue shift with increasing solvent polarity, from 509 nm in toluene to 503 nm in acetonitrile, suggesting that An-BDP resulted in intramolecular charge separation effects (Fig. 2c). Both Mes-BDP-An and An-BDP-An exhibited absorption maxima at 513 nm and 518 nm in toluene, respectively, and at 509 nm and 514 nm in acetonitrile, indicating that both of the derivatives also possessed intramolecular charge separation effects (Fig. 2d and 2e). Compared to An-BDP, the Mes-BDP-An and An-BDP-An derivatives displayed a weak intramolecular charge separation effect.

The fluorescence spectroscopy and absolute quantum yield measurements showed that the absolute quantum yields of Mes-BDP, An-BDP, Mes-BDP-An, and An-BDP-An were 85.7%, 1.8%, 52.9%, and 0.5%, respectively, under the same experimental conditions. The results showed that the radiative transition ability of the photosensitizers followed the order: Mes-BDP > Mes-BDP-An > An-BDP > An-BDP-An (Fig. 2f).

ISC efficiency and singlet oxygen generation

The unmodified BODIPY monomer exhibited negligible or no intersystem crossing (ISC) ability, and as a result, the triplet-state properties of Mes-BDP were not further evaluated in subsequent experiments. The ISC abilities of An-BDP, Mes-BDP-An, and An-BDP-An, the spin-orbit coupling (SOC) matrix elements, the time-dependent density functional theory (TD-DFT) were calculated for the $S_1 \rightarrow T_1$ transition according to the ORCA program. As shown in Fig. 3a–c, the calculated SOC constants for An-BDP, Mes-BDP-An, and An-BDP-An were 0.83 cm^{-1} , 0.25 cm^{-1} , and 0.22 cm^{-1} , respectively. The results indicated that An-BDP exhibited stronger ISC ability than Mes-BDP-An and An-BDP-An.

In the process of photosensitizer excited-state decay, singlet oxygen ($^1\text{O}_2$) was a typical product of triplet-state quenching²⁷. To further quantify the ISC abilities of An-BDP, Mes-BDP-An, and An-BDP-An, the singlet oxygen quantum yields measurements showed that the singlet oxygen quantum yields for An-BDP, Mes-BDP-An, and An-BDP-An were 39.1%, 18.6%, and 19.7%, respectively. These experimental findings were in good agreement with the theoretical calculations (Fig. 3d).

Photothermal conversion performance

Additionally, the photothermal conversion abilities of Mes-BDP, An-BDP, Mes-BDP-An, and An-BDP-An were evaluated through photothermal conversion experiments, which indirectly verified the ISC ability and mechanism of the photosensitizers. As shown in Fig. 4a–e, the photothermal conversion capabilities of the photosensitizers were quite similar, indicating that the introduction of rigid An units at different positions on the BODIPY core had a minimal effect on their photothermal conversion efficiency.

W ramach badania udało się zaprojektować i zsyntetyzować cztery pochodne BODIPY: Mes-BDP, An-BDP, Mes-BDP-An i An-BDP-An. Obliczenia teoretyczne wykazały, że grupy antrylowe wprowadzone w różnych pozycjach do rdzenia BODIPY są przyczyną występowania znacznych wartości kątów dihedralnych oraz efektu przestrzennej separacji ładunków, co jest zgodne ze strategią transferu ładunku spin-orbita mającą na celu zwiększenie wydajności ISC. Z map rozkładu ładunku HOMO-LUMO dla An-BDP i An-BDP-An wynikało, że wprowadzenie An do rdzenia BODIPY w pozycji α osłabiło zdolność donacji elektronów An znajdującej się w pozycji *meso*. Zarówno obliczenia stałych SOC, jak i pomiary wydajności kwantowej tlenu singletowego dodatkowo potwierdziły, że wprowadzenie An w pozycji α osłabiło zdolność donacji elektronów An w pozycji *meso*, co w konsekwencji zmniejszyło efektywność ISC. Dodatkowo wykonano spektroskopię fluorescencyjną oraz testy konwersji fototermicznej, aby potwierdzić te wyniki eksperymentalne. Niniejsza praca dostarcza cennych informacji i strategii do zwiększania zdolności ISC fotosensybilizatorów BODIPY podstawionych grupą antrylową.

Podziękowania

Praca została sfinansowana przez Program Badań Podstawowych Prowincji Shanxi (nr 202403021212045). Dodatkowo, z wdzięcznością przyjmujemy wsparcie finansowe z Programów Innowacji Naukowych i Technologicznych Instytucji Szkolnictwa Wyższego w Shanxi (2024L323).

The study successfully designed and synthesized four BODIPY derivatives: Mes-BDP, An-BDP, Mes-BDP-An, and An-BDP-An. Theoretical calculations indicated that the anthracene groups introduced at different positions on the BODIPY core exhibited significant dihedral angles and induce spatial charge separation effects, consistent with the spin-orbit charge transfer strategy for enhancing ISC efficiency. From the HOMO-LUMO charge distribution maps of An-BDP and An-BDP-An, it was observed that the introduction of the anthracene unit at the α -position of the BODIPY core weakened the electron-donating ability of the anthracene unit at the *meso*-position. Both SOC constant calculations and singlet oxygen quantum yield measurements further confirmed that the introduction of anthracene at the α -position diminished the electron-donating ability of the *meso*-position anthracene unit, thereby reducing ISC efficiency. Furthermore, fluorescence spectroscopy and photothermal conversion tests were conducted to corroborate the above experimental findings. This work provides valuable insights and strategies for enhancing the ISC ability of anthracene-substituted BODIPY photosensitizers.

Acknowledgements

This work was supported by the Fundamental Research Program of Shanxi Province (202403021212045). Additionally, financial support from the Scientific and Technological Innovation Programs of the Higher Education Institutions of Shanxi (2024L323) is gratefully acknowledged.

Received/Otrzymano: 15-11-2025

Reviewed/Zrecenzowano: 19-01-2026

Accepted/Zaakceptowano: 02-02-2026

Published/Opublikowano: 17-02-2026

REFERENCES/LITERATURA

- [1] V-N. Nguyen et al., *Chem. Mater.* 2024, **36**, No. 11, 5534.
- [2] Z. Wang et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* 2020, **59**, No. 37, 16114.
- [3] E. Bassan, *Chem. Sci.* 2021, **12**, No. 19, 6607.
- [4] Y. Dai, *Coord. Chem. Rev.* 2024, **517**, 216054.
- [5] C. Ma, T. Zhang, Z. Xie, *J. Mater. Chem. B.* 2021, **9**, No. 36, 7318.
- [6] K.N. Wang, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2021, **60**, No. 27, 16095; doi.org/10.1002/anie.202104163.
- [7] L. Fan et al., *Anal. Chem.* 2023, **95**, No. 13, 5780.
- [8] P. Mauker et al., *J. Am. Chem. Soc.* 2024, **146**, No. 16, 11072.
- [9] F. Nastasi et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2008, **10**, No. 27, 3982.
- [10] W. Wu et al., *Chem. A Europ. J.* 2012, **18**, No. 7, 1961.
- [11] T. Slanina et al., *J. Am. Chem. Soc.* 2017, **139**, No. 42, 15168.
- [12] A.M. Durantini et al., *J. Am. Chem. Soc.* 2016, **138**, No. 4, 1215.
- [13] K. Krumova, G. Cosa, *J. Am. Chem. Soc.* 2010, **132**, No. 49, 17560.
- [14] K. Ito, H. Sakai, Y. Suzuki, J. Kawamata, T. Hasobe, *Chemistry* 2020, **26**, No. 1, 316.
- [15] Y. Dong, B. Dick, J. Zhao, *Org. Lett.* 2020, **22**, No. 14, 5535.
- [16] Z. Zhou, J. Zhou, L. Gai, A. Yuan, Z. Shen, *Chem. Commun.* 2017, **53**, No. 49, 6621.
- [17] B. Ventura et al., *New J. Chem.* 2009, **33**, No. 2, 428.
- [18] Y. Cakmak et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* 2011, **50**, No. 50, 11937.
- [19] M.T. Whited et al., *Chem. Comm.* 2012, **48**, No. 2, 284.
- [20] Z. Wang, J. Zhao, *J. Org. Lett.* 2017, **19**, No. 17, 4492.
- [21] K. Chen et al., *J. Phys. Chem. A.* 2017, **121**, No. 40, 7550.
- [22] M.A. Filatov et al., *ChemPhotoChem* 2018, **2**, No. 7, 606.
- [23] Z. Wang et al., *Chem. Europ. J.* 2020, **26**, No. 5, 1091.
- [24] Z.E.X. Dance et al., *J. Phys. Chem. A* 2008, **112**, No. 18, 4194.
- [25] J.K. Laha et al., *Org. Proc. Res. Dev.* 2003, **7**, No. 6, 799; doi: 10.1021/op034083q.
- [26] K. Luet al., *J. Am. Chem. Soc.* 2022, **144**, No. 41, 18908.
- [27] X. Dong, X. Dai, G. Li, Y-M. Zhang, X. Xu, Y. Liu, *Adv. Sci.* 2022, **9**, No. 23, 2201962.