

bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Telefax: Int. + 1223/336-033; E-mail: deposit@chemcrys.cam.ac.uk).

[9] D. D. DesMarteau, W. T. Pennington, L. Xue, unveröffentlicht.

[10] I. A. Koppel, R. W. Taft, F. Anvia, S.-Z. Shu, L.-Q. Hu, K.-S. Sung, D. D. DesMarteau, L. M. Yagupolskii, Y. L. Yagupolskii, N. V. Ignat'ev, N. V. Kondratenko, A. Y. Volkonskii, V. M. Vlasov, R. Notario, P.-C. Maria, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 3047.

[11] D. D. DesMarteau, *J. Fluorine Chem.* **1995**, *72*, 203.

[12] D. D. DesMarteau, S. Zhu, W. T. Pennington, Y. Gotoh, M. Witz, S. Zuberi, S. Singh, *J. Fluorine Chem.* **1989**, *45*, 24.

[13] D. D. DesMarteau, W. T. Pennington, K.-S. Sung, S.-Z. Zhu, R. Scott, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **1991**, *28*, 905.

[14] D. D. DesMarteau, S. S. Zuberi, W. T. Pennington, B. B. Randolph, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **1992**, *29*, 777.

[15] Zwei der acht unabhängigen Perfluoralkylketten in der asymmetrischen Einheit von **4** weisen planare, gestaffelte Konformationen mit Torsionswinkel von 177.2° und 178.3° in der Kette auf. Dies liegt wahrscheinlich an lokalen Packungskräften, was dazu führt, daß diese Ketten ähnlich wie die in **1** dicht gepackt sind. Schließt man diese Werte aus, liegen die Torsionswinkel in **4** zwischen 154.7° und 173.7°.

[16] D. D. DesMarteau, W. T. Pennington, L. Xue, unveröffentlicht.

[17] *Perfluorinated Ionomer Membranes* (Hrsg.: A. Eisenberg, H. L. Yeager) (*ACS Symp. Ser.* **1982**, *180*).

[18] M. R. Tant, K. P. Darst, K. D. Lee, C. W. Martin in *Multiphase Polymer Materials: Blends, Ionomers and Interpenetrating Networks* (Hrsg.: L. A. Utracki, R. A. Weiss) (*ACS Symp. Ser.* **1989**, *395*, 370–400).

[19] C. L. Marx, D. F. Caulfield, S. L. Cooper, *Macromolecules* **1973**, *6*, 344.

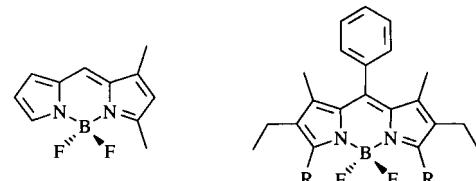
[20] W. J. MacKnight, W. P. Taggart, R. S. Stein, *J. Polym. Sci. Polym. Symp.* **1974**, *45*, 113.

[21] E. J. Roche, R. S. Stein, T. P. Russell, W. J. MacKnight, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* **1980**, *18*, 1497.

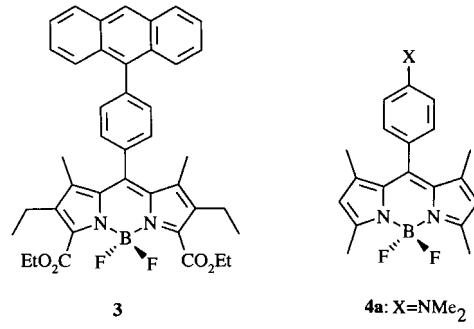
[22] T. D. Gierke, G. E. Munn, F. C. Wilson in *Perfluorinated Ionomer Membranes* (Hrsg.: A. Eisenberg, H. L. Yeager) (*ACS Symp. Ser.* **1982**, *180*, 195–216).

Bisher waren nach unseren Kenntnissen Untersuchungen über das Elektronentransferverhalten dieser Farbstoffe nicht beschrieben. Wir berichten hier über maßgeschneiderte Verbindungen, die einerseits gut fluoreszieren und andererseits persistente Radikalkationen und -anionen bilden. Ein Ziel dieser Untersuchungen besteht darin, elektrochemilumineszente Verbindungen zu erhalten, die als aktive Komponenten in organische lichtemittierende Dioden (OLEDs) eingebaut werden können.^[4] Im Verlauf dieser Untersuchungen wurde auch ein donorsubstituiertes Derivat hergestellt, dessen Fluoreszenz durch photoinduzierte Elektronenübertragung (PET)^[5] gelöscht wird. Mit dieser Verbindung steht ein effizienter protonengesteuerter Fluoreszenzschalter zur Verfügung.

Einfache Difluorboradiazas-indacene wie **1**^[3] sind für optoelektronische Anwendungen ungeeignet, weil sie keine stabilen Radikalionen bilden. Um die Möglichkeit der Stabilisierung der Radikalionen durch Substituenten am Chromophor zu untersuchen, synthetisierten wir unter anderem die Verbindungen **2–4**. Wir gingen dabei von Pyrrolen aus, die mit den entsprechenden Aldehyden zu Dipyrromethanen kondensiert, dann oxidiert und mit $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ zu den Zielverbindungen umgesetzt wurden.^[6]



1
2a: R=Me
2b: R=H
2c: R=CO₂Et



3
4a: X=NMMe₂
4b: X=H

Es stellte sich heraus, daß für die Stabilisierung der Radikalionen wegen der zu erwartenden, starken Spinlokalisierung die *meso*-Position des Indacengerüsts von entscheidender Bedeutung ist. Das Cyclovoltammogramm des Indacens **1** zeigt eine irreversible Reduktion, die unter Dünnschichtbedingungen einen chemisch reversiblen Cyclus mit einer Peakpotentialsparation von über 900 mV bildet. Diese Verschiebung der Rückoxidation zu deutlich positivem Potential deutet auf eine schnelle chemische Folgereaktion der primär gebildeten Radikalionen hin; vermutlich handelt es sich dabei um eine Dimerisierung über die *meso*-Position. Blockiert man diese mit Phenylsubstituenten, so sind die Radikalionen unter aprotischen Bedingungen stabil. Spektroelektrochemische Messungen ergaben, daß die Radikalionen im Vergleich zu den Neutralspezies bei größeren Wellenlängen (560–630 nm) absorbieren, während diese charakteristische Bande beim Reduktionsprodukt von **1** fehlt, weshalb es sich hierbei offenbar nicht um eine Radikalspezies handelt (Tabelle 1). Die Lage der Reduktionspotentiale

Elektrochemisch induzierte Lumineszenz und protonengesteuerte Fluoreszenzlösung mit funktionalisierten Difluorboradiazas-indacenen**

Matthias Kollmannsberger, Thomas Gareis,
Stefan Heinl, Josef Breu und Jörg Daub*

Professor Fabian Gerson gewidmet

Funktionelle Fluoreszenzfarbstoffe haben eine zentrale Bedeutung als aktive Komponenten für licht- und elektronentransfergesteuerte Prozesse vornehmlich im Bereich der Materialforschung und der Analytik.^[1] Insbesondere die Kombination von reversibler Elektronenübertragung mit effizienter Lichtabsorption und -emission ist unabdingbar für die Prozesse, die in lichtemittierenden und photovoltaisch/photoelektrochemischen Bauelementen eine entscheidende Rolle spielen.^[2] Difluorboradiazas-indacene haben wegen ihrer hohen Absorptionskoeffizienten und hohen Fluoreszenzquantenausbeuten ein sehr günstiges photochemisch/photophysikalisches Eigenschaftsprofil.^[3]

[*] Prof. J. Daub, Dipl.-Chem. M. Kollmannsberger, Dr. T. Gareis, S. Heinl
Institut für Organische Chemie der Universität
Universitätsstraße 31, D-93040 Regensburg
Telefax: Int. + 941/943-4984
E-mail: joerg.daub@chemie.uni-regensburg.de

Dr. J. Breu
Institut für Anorganische Chemie der Universität Regensburg

[**] Diese Arbeit wurde vom Bundesministerium für Bildung und Forschung (Förderkennzeichen 03N1004C6) und von der Bayerischen Staatsregierung (Sonderprogramm für Infrastrukturmaßnahmen) gefördert. J. B. dankt Herrn Prof. Dr. K.-J. Renge für die freundliche Bereitstellung von Institutsmitteln.

Tabelle 1. Optische und elektrochemische Daten von **1–4**.

	$\lambda_{\text{max}} [\text{nm}]$ (lg ϵ)	$\lambda_{\text{em}} [\text{nm}]$	$E_{\text{red}, 1/2} [\text{mV}]$ (vs. FOC)	$E_{\text{ox}, 1/2} [\text{mV}]$ (vs. FOC)	$\lambda_{\text{max}} (\text{R}^{+})$ [nm]
1	491 (4.71)	509	–1420/–460[a]	–	239[b]
2a	525 (4.86)	541	–1630	620	584
2b	519 (4.68)	539	–1410	910[c]	560
2c	535 (4.70)	560	–1050 –2140[c]	–	630
3	536 (4.69)	562	–1030 –2090[c] –2270(Anthracen)	–	630
4a	496 (4.88)	–	–1610	520(NMe ₂) 840	563
4b	496 (4.90)	514	–1570	760	569
4a-H⁺	501 (4.88)	518	–[d]	840	–

[a] Peakpotentiale der Reduktion und der Rückoxidation bei einer Vorschubgeschwindigkeit von 25 mVs^{-1} unter Dünnenschichtbedingungen. [b] Dimerisierungsprodukt. [c] Irreversibel, Angabe des Peakpotentials. [d] Nicht messbar, da in der sauren Lösung bereits bei weniger kathodischem Potential Wasserstoff entsteht.

hängt charakteristisch von der Art und der Stellung der Substituenten am Grundkörper ab und lässt sich somit gezielt variieren. Die in α -Stellung zum Stickstoffatom von **2a** nach **2c** zunehmend elektronenziehenden Substituenten spiegeln sich jeweils in einer stark anodischen Verschiebung der Reduktionspotentiale wider, während sich bei **2a** im Vergleich zu **4b** die zusätzlich elektronenspendenden Ethylgruppen an der β -Position nur durch eine geringere kathodische Verschiebung bemerkbar machen (Tabelle 1).

Auch die Radikalkationen können mit geeigneten Substituenten stabilisiert werden. Im Potentialfenster gängiger Lösungsmittel lässt sich **1** nicht oxidieren. Um dies zu erreichen ist es nötig, die Elektronendichte im Indacenring zu erhöhen. Diese am Verlauf der Reduktionspotentiale von **2c** nach **2a** sichtbare Erhöhung der Elektronendichte findet sich im Verhalten bei der Oxidation wieder. Während sich **2c** ähnlich wie **1** nicht oxidieren lässt, ist das Radikalkation von **2b** instabil; **2a** kann dagegen bei niedrigerem Potential oxidiert werden und liefert ein stabiles Radikalkation. Während der Oxidation nimmt die intensive Bande der Neutralverbindung ab und es tritt eine neue kürzerwellige Absorption bei ca. 400 nm auf, wie die spektroelektrochemische Verfolgung der Reaktion ergab.

Die beiden reversiblen Redoxprozesse von **2a** sind in Abbildung 1a dargestellt. Die Potentialdifferenz zwischen den beiden Redoxstufen ist ausreichend groß, um bei der Rekombination von Radikalkationen und -anionen angeregte Singulettzustände zu populieren, die dann emittieren. Diese elektrochemisch induzierte Lumineszenz (ECL) bei 570 nm stimmt mit der durch photonische Anregung erhaltenen Fluoreszenz überein (Abb. 1b, Bedingungen siehe *Experimentelles*). Die recht schmale Emissionsbande und die Stabilität der Radikalkationen lassen diese Verbindung in besonderem Maße für die Anwendungen in OLEDs interessant erscheinen.^[7]

Der Versuch, die Radikalkationen über Donorsubstuenten am Phenylring zu stabilisieren, führte zu einem interessanten Ergebnis, denn die Elektronenacceptoreigenschaft des Chromophors kann offenbar für die Konstruktion eines protonenabhängigen Fluoreszenzschalters genutzt werden. Verbindung **4a** emittiert im neutralen Zustand kaum; die Fluoreszenz wird vermutlich durch eine intramolekulare Elektronenübertragung im angeregten Zustand von der Dimethylaminogruppe zum Indacenchromophor gelöscht.^[8] Protoniert man **4a** durch Zugabe von Trifluoressigsäure, so tritt die für diese Substanzklasse typi-

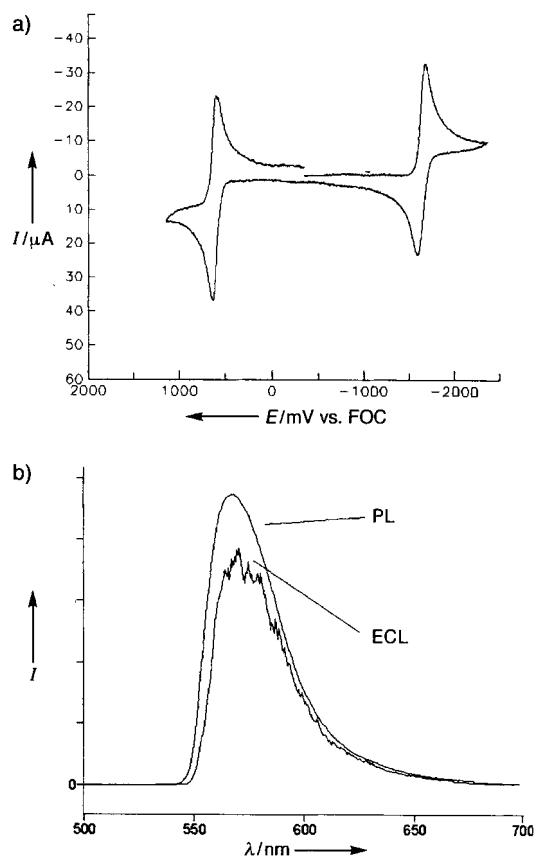


Abb. 1. a) Cyclovoltammogramm von **2a** in Acetonitril, Vorschubgeschwindigkeit 100 mVs^{-1} ; b) Vergleich des ECL-Spektrums von **2a** (unten) mit dem Photolumineszenz (PL)-Spektrum bei gleicher Konzentration (oben, Anregung bei 530 nm), jeweils in CH_2Cl_2

sche,^[3] intensiv grüne Fluoreszenz auf (Abb. 2). Die Emissionsquantenausbeuten der freien und der protonierten Form verhalten sich in Chloroform wie 1:200, während sich die UV-Spektren nur geringfügig unterscheiden. Dieses System sollte wegen der vollständigen Unterdrückung der Emission in der Neutralform gut als fluoreszenter pH-Sensor geeignet sein.^[9]

Das An- und Abschalten der Fluoreszenz von **4a** beruht nicht auf einer durch Konjugation veränderten Elektronenstruktur des Chromophors. Die Art der Wechselwirkungen zwischen dem Substituenten am Phenylring und dem Indacenchromo-

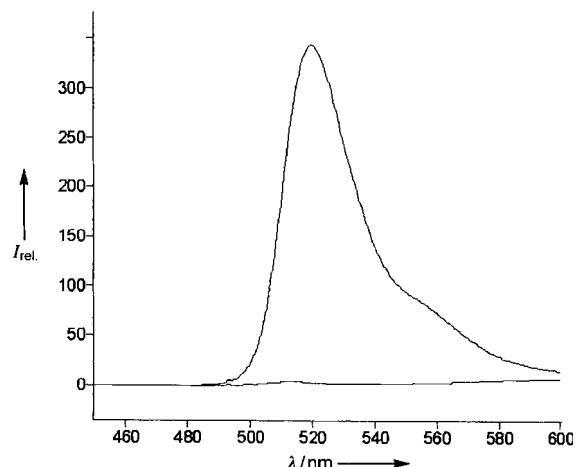


Abb. 2. Fluoreszenzspektrum von **4a** vor (unten) und nach (oben) Protonierung der Dimethylaminogruppe mit Trifluoressigsäure in CHCl_3 (Anregung bei 495 nm).

phor wird durch die sterischen Verhältnisse am Brückennatom des Indacengerüsts bestimmt, wie die Röntgenstrukturanalyse von **3** ergab (Abb. 3).^[10] Die durch die Methylgruppen bewirkte Verdrillung des Phenylrings aus der Ebene des Indacenchromophors unterbricht die Konjugation der Substrukturen. Das UV-Spektrum von **3** setzt sich deshalb additiv aus den Spektren der

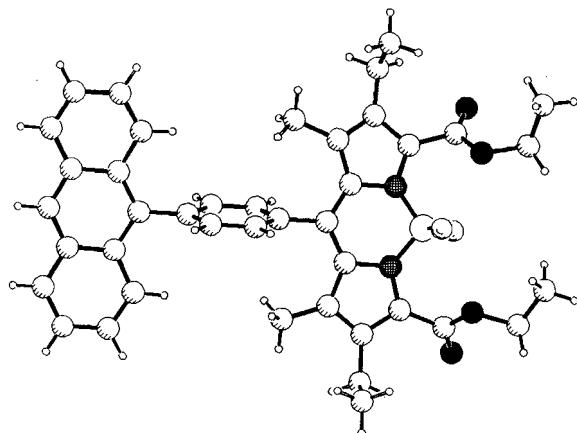


Abb. 3. Struktur von **3** im Kristall. Der Anthracen- und der Phenylring sind um 78° , der Phenyl- und der Indacenring um 75° gegeneinander verdrillt.

Subchromophore zusammen, wie man am Vergleich mit **2c** erkennt; ebenso unterscheiden sich **4a** und **4b** nicht hinsichtlich der Lage des Absorptionsmaximums. Im Cyclovoltammogramm von **3** erkennt man nach dem ersten reversiblen Reduktionssignal eine weitere Reduktionssstufe, auf der die Indacenstruktur zerstört wird; bei noch negativerem Potential wird die Phenylanthracensubstruktur reversibel reduziert. Offensichtlich sind die Teilstrukturen auch elektrochemisch unabhängig voneinander.

Die cyclovoltammetrische Untersuchung von **4a** ergab, daß die Dimethylaminogruppe im Bereich zwischen dem Oxidations- und dem Reduktionspotential des Indacengrundkörpers oxidiert wird. Dies deutet darauf hin, daß das freie Elektronenpaar der Aminogruppe energetisch zwischen dem HOMO und dem LUMO des Indacenchromophors liegt. Das Oxidationspotential der protonierten Dimethylaminogruppe liegt bedeutend höher als das der freien Form und außerhalb des Lösungsmittelfensters, was sich im Cyclovoltammogramm durch das Verschwinden der Bande nach der Protonierung bemerkbar macht. Durch diese Anhebung des Oxidationspotentials ist eine strahlungslose Desaktivierung des angeregten Zustands auf dem oben beschriebenen Weg nicht mehr möglich. Das Oxidationspotential des protonierten Indacenchromophors ändert sich im Vergleich zur neutralen Form nicht, weil in beiden Fällen die durch Protonierung oder durch Oxidation an der Aminogruppe entstandene positive Ladung die Elektronendichte im Indacenchromophor offenbar auf die gleiche Weise induktiv beeinflußt.

Wir haben gezeigt, daß durch geschickte Substitution die Elektronendonator- und acceptoreigenschaften eines Chromophorsystems so gesteuert werden können, daß man diese zur elektronen- oder protoneninduzierten Lumineszenz nutzen kann.

Experimentelles

Cyclovoltammetrie: Lösungsmittel Acetonitril; Potentialangaben [mV] gegen Ferrocen (FOC) als internem Standard; reversibles Halbstufenpotential $E_{1/2}$; Meßbedingungen: Raumtemperatur, Vorschubgeschwindigkeit 250 mVs^{-1} , Arbeitselek-

trode: Platinbeschichtete Elektrode, Quasireferenzelektrode: Ag/AgCl, Gegenelektrode: Platin-Elektrode, Leitsalz: 0.1 M Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat. Spektroelektrochemie: Lösungsmittel Acetonitril, Transmissionsszelle mit Minigrid-Gold-Arbeitselektrode oder Reflexionszelle mit Platinbeschichtete-Arbeitselektrode. Optische Spektren: Konzentrationen 10^{-5} bis 10^{-6} M in Chloroform, das vor der Messung über basisches Al_2O_3 filtriert wurde. Die Emissionsspektren sind korrigiert.

ECL-Messungen: Das ECL-Spektrum wurde durch abwechselndes Anlegen der durch die Cyclovoltammetrie bestimmten Oxidations- und Reduktionspotentiale für je 20 ms in Dichlormethan aufgenommen. Konzentration: 10^{-3} M , Leitsalz: 0.1 M Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat. Die Emission ist wegen der hohen Konzentration der Meßlösung durch Reabsorption bathochrom verschoben.

Eingegangen am 12. Dezember 1996,
veränderte Fassung am 14. Februar 1997 [Z9877]

Stichworte: Bor · Cyclovoltammetrie · Farbstoffe · Lumineszenz · Sensoren

- [1] *Third International Symposium on Functional Dyes* (Hrsg.: D. O. Cowan) in *Pure Appl. Chem.* **1996**, *68*, 1355–1478.
- [2] D. Wöhrl, D. Meissner, *Adv. Mater.* **1991**, *3*, 129–138; K.-Y. Law, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 449–486; B. M. Krasowitskii, *Organic Luminescent Materials*, VCH, Weinheim, **1988**; J. Salbeck, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 1667–1677.
- [3] E. Vos de Wal, J. A. Pardo, J. A. van Knoevering, J. Lugtenburg, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1977**, *96*, 306–309; J. Karolin, L. B.-A. Johansson, L. Strandberg, T. Ny, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 7801–7806. R. W. Wagner, J. Lindsey, *ibid.* **1996**, *118*, 3996–3997.
- [4] J. H. Burroughes, D. C. Bradley, H. R. Brown, R. N. Marks, K. Mackay, R. H. Friend, P. L. Burns, A. B. Holmes, *Nature* **1990**, *347*, 539–541; J. Pommerehne, H. Vestweber, W. Guss, R. F. Mahrt, H. Bässler, M. Porsch, J. Daub, *Adv. Mater.* **1995**, *7*, 551–554.
- [5] *Photoinduced electron transfer, Vol. A–D* (Hrsg.: M. A. Fox, M. Chanon), Elsevier, Amsterdam, **1988**; *Top. Curr. Chem.* **1990**, *156*, 158; *ibid.* **1991**, *159*; *ibid.* **1992**, *163*; *ibid.* **1993**, *168*.
- [6] **2a** und **4a/b**: modifizierte Methode angelehnt an R. W. Wagner, J. S. Lindsey, *Pure Appl. Chem.* **1996**, *68*, 1373–1380. **2b/c** und **3**: die Dipyrromethane wurden analog synthetisiert: C. K. Chang, I. Abdalmuhdi, *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 5388–5390; *p*-Anthracenylbenzaldehyde: H. Spreitzer, J. Daub, *Liebigs Ann.* **1995**, *1637*–1642.
- [7] K. Kelnhofer, A. Knorr, Y.-H. Tak, H. Bässler, J. Daub, *Acta Polym.* **1997**, *48*, 188–192; J. Daub, K. Kelnhofer, T. Garcis, A. Knorr, M. Kollmannsberger, Y.-H. Tak, H. Bässler, *Polym. Prepr.* **1997**, *38*, 339–340.
- [8] Fluoreszente pH-Indikatoren: R. A. Bissell, A. P. de Silva, H. Q. N. Gunaratne, P. L. M. Lynch, G. E. M. Maguire, K. R. A. S. Sandanayake, *Chem. Soc. Rev.* **1992**, *21*, 187–195.
- [9] Dies wurde inzwischen sowohl in Lösung als auch nach Immobilisierung in einer Hydrogelmatrix bestätigt: T. Werner, C. Huber, O. S. Wolfbeis, S. Heinl, M. Kollmannsberger, J. Daub, *Fresenius J. Anal. Chem.*, eingereicht.
- [10] Kristallstrukturdaten ($\text{C}_{82}\text{H}_{78}\text{B}_2\text{F}_4\text{N}_4\text{O}_8$; zwei unabhängige Moleküle in der asymmetrischen Einheit): $M_r = 1345.10$, triklin, Raumgruppe $\bar{P}1$, $a = 7.5242(9)$, $b = 19.996(3)$, $c = 23.172(3) \text{ \AA}$, $\alpha = 88.021(11)$, $\beta = 89.408(11)$, $\gamma = 84.433(10)$, $V = 3461.3(8) \text{ \AA}^3$, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.291 \text{ Mg m}^{-3}$, $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$), Graphitmonochromator, $\mu = 0.09 \text{ mm}^{-1}$, $F(000) = 1416$, $T = 150 \text{ K}$, orangefarbene Nadel ($0.640 \times 0.130 \times 0.070 \text{ mm}$). Datensammlung: Stoe-IPDS-Diffraktometer, 19742 gemessene Reflexe, davon 9871 unabhängige, $R_{\text{int.}} = 0.0369$, 6834 beobachtete Reflexe [$> 2\sigma(i)$], $2\theta_{\text{max.}} = 47.42^\circ$, $-8 \leq h \leq 8$, $-22 \leq k \leq 22$, $-26 \leq l \leq 26$; Volle-Matrix-kleinste-Fehlerquadrate-Verfeinerung gegen F^2 , $\omega R(F^2) = 0.1597$, $R = 0.0774$, $S = 1.473$, 9871 Reflexe zur Verfeinerung verwendet, 913 Parameter, $(\Delta\rho)_{\text{max.}} = 0.000$, H-Atome „reitend“, $\Delta\rho_{\text{max.}} = 0.402 \text{ e \AA}^{-3}$, $\Delta\rho_{\text{min.}} = -0.330 \text{ e \AA}^{-3}$, zur Strukturlösung, Verfeinerung und graphischen Darstellung wurden die Programme SIR92[11], SHELXL93[12] bzw. PLUTON[13] verwendet. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-100031“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ (Telefax: Int. +1223/336-033; E-mail: deposit@chemcrys.cam.ac.uk).
- [11] A. Altomare, G. Casciaro, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, *J. Appl. Crystallogr.* **1993**, *26*, 343–350
- [12] G. M. Sheldrick, *SHELXL93*, Universität Göttingen, **1993**.
- [13] A. L. Spek, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1990**, *46*, C34.