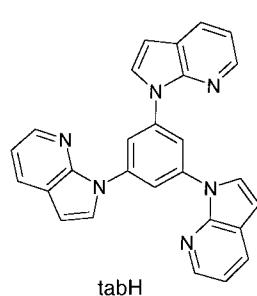


## Ein blau lumineszierendes Starburstmolekül und sein orange lumineszierender dreikerniger Pd<sup>II</sup>-Komplex: 1,3,5-Tris(7-azaindol-1-yl)benzol (tabH) und [Pd<sub>3</sub><sup>II</sup>(tab)<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>]<sup>\*\*</sup>

Qingguo Wu, Andrea Hook und Suning Wang\*

Lumineszierende organische und metallorganische Verbindungen haben in neuerer Zeit einige Aufmerksamkeit erregt, hauptsächlich wegen ihrer möglichen Anwendung in organischen lichtemittierenden Bauelementen (devices; OLEDs).<sup>[1, 2]</sup> Wir haben bereits demonstriert, dass Al<sup>III</sup>- und B<sup>III</sup>-Komplexe von 7-Azaindolien (d. h. von deprotonierten 7-Azaindolen) hellblaues Licht emittieren<sup>[3]</sup> und in OLEDs angewendet werden können.<sup>[4]</sup> Unsere Anstrengungen haben sich seither hauptsächlich auf die Modifikation des 7-Azaindolyliganden konzentriert, um die Stabilität und Leistung von Verbindungen, die auf 7-Azaindol basieren, zu verbessern. Eine der Modifizierungen bestand darin, das Proton am Indolstickstoffatom durch eine aromatische Gruppe zu ersetzen, sodass der neue Ligand als neutraler Chelatligand ein Metallion binden kann.<sup>[5]</sup> Ein Beispiel eines in unserer



Arbeitsgruppe hergestellten, modifizierten 7-Azaindolyliganden ist das neue Starburstmolekül 1,3,5-Tris(7-azaindol-1-yl)benzol (tabH). Die Verbindung wurde durch die Reaktion von 1,3,5-Tribrombenzol mit 7-Azaindol unter Verwendung von Ullmann-Kondensationsmethoden<sup>[6]</sup> synthetisiert, wobei Cu<sup>II</sup> und K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> als Katalysator und Bromidfänger dienen. tabH hat einen Schmelzpunkt von 220 °C und emittiert sowohl in Lösung als auch im festen Zustand hellblaues Licht, wenn es mit UV-Licht bestrahlt wird. Das Emissionsmaximum von tabH liegt bei 409 nm in Lösung (5 mg mL<sup>-1</sup> in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) und bei 413 nm im Festkörper (Abbildung 1). Auf der Grundlage unserer früheren Studien an ähnlichen Verbindungen<sup>[3, 4]</sup> nehmen wir an, dass es sich bei der tabH-Lumineszenz um ein Fluoreszenzphänomen handelt. Die blaue Lumineszenz von tabH unterscheidet sich erheblich von der von 7-Azaindol, welches eine Emissionsbande  $\lambda_{\text{max}} < 400$  nm aufweist. Die Anknüpfung der Benzolgruppe an 7-Azaindol ist offensichtlich für die Rotverschiebung der Emission von tabH verantwortlich. Eine ähnliche Rotverschiebung durch Austausch des Indolprotons in 7-Azaindol gegen eine aromatische Gruppe wurde bereits beschrieben.<sup>[5]</sup> Die Photolumineszenzeffizienz von tabH liegt in Lösung,

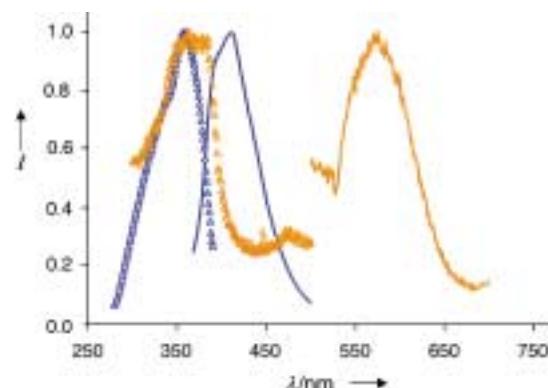


Abbildung 1. Anregungs- und Emissionsspektren von festem tabH (blau) bei Raumtemperatur und von **1** (orange) bei 77 K. Dreiecke: Anregungsspektren; durchgezogene Kurven: Emissionsspektren.

bezogen auf die von 9,10-Diphenylanthrazen, bei etwa 0.40, was es als hellblauen Strahler ausweist. Beispiele von lumineszierenden und elektrolumineszierenden organischen Starburstverbindungen sind bekannt.<sup>[7]</sup> Trotzdem sind stabile, blau lumineszierende Starburstmoleküle immer noch selten. Unsere vorläufige Untersuchung zeigt, dass tabH ein viel versprechender blauer Emitter für die Anwendung in OLEDs ist. Einzelheiten werden an anderer Stelle veröffentlicht werden.

Anhand mehrerer Beispiele konnte in neuerer Zeit gezeigt werden, dass lumineszierende Übergangsmetallkomplexe viel versprechende Emittoren in LEDs sein können.<sup>[8]</sup> Für OLEDs geeignete lumineszierende Übergangsmetallkomplexe sind dagegen immer noch selten. Wir haben deshalb tabH als Ligand für lumineszierende Übergangsmetallkomplexe untersucht und gefunden, dass tabH mit Pd<sup>II</sup>- und Pt<sup>II</sup>-Ionen zu unterschiedlichsten neuen Komplexen reagiert. Ein Beispiel ist [Pd<sub>3</sub><sup>II</sup>(tab)<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>] **1**, das durch Umsetzung von K<sub>2</sub>PdCl<sub>4</sub> mit tabH im Verhältnis 3:2 nach einer Vorschrift ähnlich der von Cádenas et al.<sup>[9]</sup> synthetisiert wurde. Die Struktur von **1** wurde durch Einkristall-Röntgenbeugungsanalyse bestimmt.<sup>[10]</sup> Wie aus den Abbildungen 2 und 3 hervorgeht, weist **1** drei Pd<sup>II</sup>-Ionen in zwei unterschiedlichen Um-

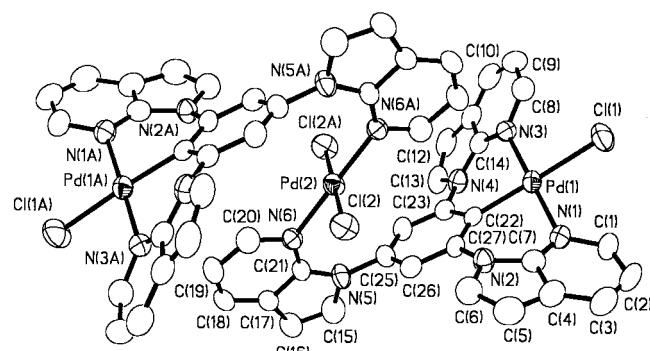


Abbildung 2. ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **1** (thermische Ellipsoide bei 50%). Die Wasserstoffatome sind aus Übersichtlichkeitsgründen nicht eingezeichnet. Wichtige Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: Pd(1)-C(22) 1.989(5), Pd(1)-N(1) 2.019(5), Pd(1)-N(3) 2.047(4), Pd(1)-Cl(1) 2.3946(15), Pd(2)-N(6) 2.045(4), Pd(2)-Cl(2) 2.3031(14); N(1)-Pd(1)-N(3) 176.22(18), C(22)-Pd(1)-Cl(1) 172.96(15), N(6)-Pd(2)-Cl(2) 89.07(12), N(6)-Pd(2)-Cl(2A) 90.93(12).

[\*] Prof. Dr. S. Wang, Q. Wu, A. Hook  
Department of Chemistry  
Queen's University  
Kingston, ON, K7L 3N6 (Kanada)  
Fax: (+1) 613-533-6669  
E-mail: wangs@chem.queensu.ca

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada und von der Xerox Research Foundation unterstützt.

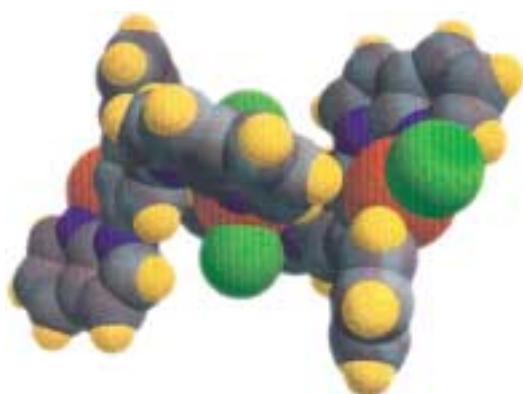


Abbildung 3. Kalottenmodell, das die Orientierung der tab<sup>-</sup>-Liganden in **1** zeigt.

gebungen auf: Pd(2) befindet sich am kristallographischen Inversionszentrum und wird von zwei Stickstoff- und zwei Chloratomen *trans* koordiniert, während Pd(1) und Pd(1A) über das Inversionszentrum in Beziehung stehen und jeweils von zwei Stickstoff-, einem Chlor- und einem Kohlenstoffatom umgeben sind. Wegen des Inversionszentrums sind die drei Pd<sup>II</sup>-Ionen streng linear angeordnet, der Pd(1)-Pd(2)-Abstand beträgt 5.866(1) Å. Sowohl Pd(1) als auch Pd(2) sind quadratisch-planar umgeben, der Diederwinkel zwischen der Pd(1)- und der Pd(2)-Koordinationsebene beträgt 30.0°. Der tab-Ligand fungiert dabei zugleich als chelatisierender und als verbrückender Ligand. Die Bildung der Pd(1)-C(22)-Bindung ist eine Folge der Cyclometallierung von tabH, die durch die Geometrie des Liganden und durch den Chelateffekt begünstigt wird – ein häufig auftretendes Phänomen bei Organopalladium- und Organoplatinverbindungen.<sup>[9, 11]</sup> Die Pd-Ligand-Bindungen in **1** weisen typische Längen auf.<sup>[9, 11]</sup> Die drei 7-Azaindolylgruppen des tab-Liganden und der Benzolring sind nicht coplanar: Die Diederwinkel zwischen diesem Ring und dem N(2)-, dem N(4)- und dem N(6)-Ring betragen 23.4°, 35.1° bzw. 68.4°, was auf sterische Hinderung zwischen Wasserstoffatomen und geometrische Zwänge des Liganden zurückgeführt werden kann.

Die Koordination der Pd<sup>II</sup>-Zentren durch den tabH-Liganden führt zu einer drastischen Veränderung der Lumineszenz. Anders als der freie tabH-Ligand, der ein hellblaues Licht emittiert, luminesziert **1** bei Raumtemperatur nicht. Bei 77 K und Anregung mit 370-nm-Licht beobachtet man hingegen eine Emissionsbande bei  $\lambda_{\text{max}} = 575$  nm (Abbildung 1). Die Anregungsbande ähnelt der von tabH. Die Rotverschiebung der Emissionsbande um etwa 160 nm kann nicht auf die Entfernung eines Protons vom Benzolring von tabH zurückgeführt werden, da Li<sup>+</sup>tab<sup>-</sup> keine orangefarbene Emission aufweist. Die beschriebene Lumineszenz von Pd<sup>II</sup>-Komplexen ist oft mit Metall→Ligand-Charge-Transfer(MLCT)- oder Metall-Metall→Ligand-Charge-Transfer(MMLCT)-Übergängen erklärt worden. Der Pd-Pd-Abstand in **1** ist mit 5.866 Å jedoch zu groß, um nennenswerte Pd-Pd-Wechselwirkungen oder MMLCT-Übergänge zuzulassen. Die Beteiligung der 4d-Orbitale des Pd<sup>II</sup>-Ions am Lumineszenzprozess ist ersten Ab-initio-Molekülorbitalrechnungen zufolge sehr wahrscheinlich. Ein vollständiges Verständnis der Lumines-

zenz von **1** erfordert allerdings weitere theoretische und experimentelle Untersuchungen.

Zwar kommt **1** als Emitter für LEDs wegen der bei Raumtemperatur ausbleibenden Lumineszenz nicht in Frage, doch bildet der tab-Ligand mit Übergangsmetallionen leicht lumineszierende Komplexe und eröffnet damit eine neue Route für die Herstellung lumineszierender Übergangsmetallverbindungen. Möglicherweise können mit dem richtigen zentralen Metallatom und einem geeigneten nichtemittierenden Liganden (z.B. Chlorid in **1**) hell leuchtende Übergangsmetallkomplexe des tab-Liganden erhalten werden.

### Experimentelles

tabH: 1,3,5-Tribrombenzol (4.00 mmol, 1.259 g), 7-Azaindol (16.00 mmol, 1.890 g), K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (16.00 mmol, 2.211 g) und CuSO<sub>4</sub> (0.100 mmol, 0.025 g) wurden vermischt und 9 h unter Stickstoff auf 205 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die Reaktionsmischung in 300 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gelöst und mit Wasser gewaschen. Die organische Phase wurde abgetrennt, über Natriumsulfat getrocknet und bis zur Trockenheit im Vakuum eingedampft. Der Rückstand wurde an Kieselgel mit Hexan/Ethylacetat (3/1) als Eluens chromatographiert. Die erste Fraktion enthielt 1-Brom-3,5-bis(7-azaindol-1-yl)benzol, die zweite tabH. Durch Kristallisation aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Hexan wurde tabH als farbloser Feststoff erhalten (0.92 g, 54 % Ausbeute), Schmp. 220 °C. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 25 °C):  $\delta = 8.36$  (d, <sup>3</sup>J = 5.1 Hz, 3H, 7-Azain), 8.34 (s, 3H, Benzol), 7.97 (dd, <sup>3</sup>J<sub>1</sub> = 7.5, <sup>3</sup>J<sub>2</sub> = 1.8 Hz, 3H, 7-Azain), 7.70 (d, <sup>3</sup>J = 4.2 Hz, 3H, 7-Azain), 7.14 (dd, <sup>3</sup>J<sub>1</sub> = 7.5, <sup>3</sup>J<sub>2</sub> = 4.5 Hz, 3H, 7-Azain), 6.67 (d, <sup>3</sup>J = 3.6 Hz, 3H, 7-Azain); <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 25 °C):  $\delta = 143.72$  (7-Azain), 129.20 (7-Azain), 127.77 (7-Azain), 117.05 (Benzol), 116.12 (7-Azain), 102.36 (7-Azain); Elementaranalyse (%): ber. für C<sub>27</sub>H<sub>18</sub>N<sub>6</sub>·0.3CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>: C 72.55, H 4.08, N 18.59; gef.: C 72.35, H 3.99, N 18.41; MS: *m/z*: 426.3 [M<sup>+</sup>].

[Pd<sub>3</sub>(tab)<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>] **1**: tabH (0.20 mmol, 0.0853 g) und K<sub>2</sub>PdCl<sub>4</sub> (0.30 mmol, 0.0979 g) wurden zu 10 mL Eisessig gegeben. Die Mischung wurde auf 110–120 °C erwärmt, 6 h unter Stickstoff unter Rückfluss erhitzt und anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt. Der ausgefallene, weißliche Feststoff wurde abfiltriert und mit je 5 mL Eisessig, Methanol und Diethylether gewaschen. Kristallisation des Rohproduktes aus DMF und Ethanol gab hellgelbe Kristalle von **1** in 76 % Ausbeute (Schmp. 196 °C). <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>6</sub>]DMSO, 25 °C):  $\delta = 9.08$  (d, <sup>3</sup>J = 5.7 Hz, 2H, 7-Azain), 8.58 (d, <sup>3</sup>J = 3.9 Hz, 2H, 7-Azain), 8.36–8.30 (m, 3H, 7-Azain), 8.09 (d, <sup>3</sup>J = 7.5 Hz, 1H, 7-Azain), 8.03 (d, <sup>3</sup>J = 3.6 Hz, 1H, 7-Azain) 7.93 (s, 2H, Benzol), 7.33 (dd, <sup>3</sup>J<sub>1</sub> = 7.2, <sup>3</sup>J<sub>2</sub> = 6.3 Hz, 2H, 7-Azain), 7.22 (dd, <sup>3</sup>J<sub>1</sub> = 7.5, <sup>3</sup>J<sub>2</sub> = 4.5 Hz, 1H, 7-Azain), 7.02 (d, <sup>3</sup>J = 3.6 Hz, 2H, 7-Azain), 6.69 (d, <sup>3</sup>J = 3.6 Hz, 1H, 7-Azain); <sup>13</sup>C-NMR ([D<sub>6</sub>]DMSO, 25 °C):  $\delta = 156.69$  (Benzol), 148.18 (7-Azain), 146.96 (7-Azain), 143.10 (7-Azain), 141.35 (7-Azain), 137.26 (Benzol), 136.27 (Benzol), 132.47 (7-Azain), 129.39 (7-Azain), 128.62 (7-Azain), 128.09 (7-Azain), 123.07 (Benzol), 121.44 (7-Azain), 116.94 (7-Azain), 113.96 (7-Azain), 109.99 (7-Azain), 105.49 (7-Azain), 101.64 (7-Azain); Elementaranalyse (%): ber. für C<sub>54</sub>H<sub>34</sub>N<sub>12</sub>Pd<sub>3</sub>Cl<sub>4</sub>·2(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NCHO<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O: C 48.77, H 3.38, N 13.27; gef.: C 48.33, H 3.50, N 13.22.

Eingegangen am 18. Mai 2000 [Z 15141]

- [1] a) C. W. Tang, S. A. VanSlyke, *Appl. Phys. Lett.* **1987**, *51*, 913; b) C. W. Tang, S. A. VanSlyke, C. H. Chen, *J. Appl. Phys.* **1989**, *65*, 3611; c) Y. Shiota, Y. Kuwabara, H. Inada, T. Wakimoto, H. Nakada, Y. Yonemoto, S. Kawami, K. Imai, *Appl. Phys. Lett.* **1994**, *65*, 807; d) Y. Hamada, T. Sano, M. Fujita, T. Fujii, Y. Nishio, K. Shibata, *Jpn. J. Appl. Phys.* **1993**, *32*, L514; e) V. Bulovic, G. Gu, P. E. Burrows, S. R. Forrest, *Nature* **1996**, *380*, 29.  
[2] a) N.-X. Hu, M. Esteghamatian, S. Xie, Z. Popovic, B. Ong, A. M. Hor, S. Wang, *Adv. Mater.* **1999**, *11*, 1460; b) C. Adachi, T. Tsutsui, S. Saito, *Appl. Phys. Lett.* **1990**, *56*, 799; c) X. T. Tao, H. Suzuki, T. Wada, H. Sasabe, S. Miyata, *Appl. Phys. Lett.* **1999**, *75*, 1655; d) Z. Shen, P. E. Burrows, V. Bulovic, S. R. Forrest, M. E. Thompson, *Science* **1997**, *276*, 2009; e) H. Aziz, Z. Popovic, N. X. Hu, A. M. Hor, G. Xu, *Science*

- 1999, 283, 1900; f) Y. Hamada, T. Sano, H. Fujii, Y. Nishio, H. Takahashi, K. Shibata, *Appl. Phys. Lett.* **1997**, 71, 3338; g) Q. Wu, M. Esteghamatian, N. X. Hu, Z. Popovic, G. Enright, Y. Tao, M. D'Iorio, S. Wang, *Chem. Mater.* **2000**, 12, 79.
- [3] a) W. Liu, A. Hassan, S. Wang, Q. Wu, *Organometallics* **1997**, 16, 4257; b) J. Ashenhurst, L. Brancaleon, A. Hassan, W. Liu, H. Schmider, S. Wang, Q. G. Wu, *Organometallics* **1998**, 17, 3186; c) J. Ashenhurst, G. Wu, S. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 2541; d) S. Gao, Q. G. Wu, G. Wu, S. Wang, *Organometallics* **1998**, 17, 4666; e) A. Hassan, S. Wang, *Commun. Chem.* **1998**, 211.
- [4] Q. Wu, M. Esteghamatian, N. X. Hu, Z. Popovic, G. Enright, S. R. Breeze, S. Wang, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 1039; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 985.
- [5] a) S. F. Liu, Q. Wu, H. L. Schmider, H. Aziz, N. X. Hu, Z. Popovic, S. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 3671; b) Q. Wu, J. Lavigne, S. Wang, *Inorg. Chem.* **2000**, im Druck.
- [6] a) H. B. Goodbrand, N. X. Hu, *J. Org. Chem.* **1999**, 64, 670; b) J. Lindley, *Tetrahedron* **1984**, 40, 1433; c) P. E. Fanta, *Synthesis* **1974**, 1.
- [7] N. Tamoto, C. Adachi, K. Nagai, *Chem. Mater.* **1997**, 9, 1077.
- [8] a) M. A. Baldo, S. Lamansky, P. Burrows, M. E. Thompson, S. R. Forrest, *Appl. Phys. Lett.* **1999**, 75, 5; b) M. A. Baldo, D. F. O'Brien, Y. You, A. Shoustikov, S. Sibley, M. E. Thompson, S. R. Forrest, *Nature* **1998**, 395, 151; c) X. Gong, P. K. Ng, W. K. Chan, *Adv. Mater.* **1998**, 10, 1337; d) D. F. O'Brien, M. A. Baldo, M. E. Thompson, S. R. Forrest, *Appl. Phys. Lett.* **1999**, 74, 442; e) R. C. Kwong, S. Sibley, T. Dubovoy, M. Baldo, S. R. Forrest, M. E. Thompson, *Chem. Mater.* **1999**, 11, 3709.
- [9] D. J. Cárdenas, A. M. Echavarren, *Organometallics* **1999**, 18, 3337.
- [10] Die Kristalle von **1** wurden aus DMF/Ethanol erhalten. Kristalldaten für **1**:  $C_{54}H_{34}N_{12}Pd_3Cl_4 \cdot 2(CH_3)_2NCHO$ , monoklin, Raumgruppe  $P2_1/c$ ,  $a = 9.1343(6)$ ,  $b = 15.6271(10)$ ,  $c = 20.3907(15)$  Å,  $\beta = 102.1530(10)$ °,  $V = 2845.4(3)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$ ,  $GOF(F^2) = 0.881$ ,  $R_1 = 0.0356$  ( $I > 2\sigma(I)$ ),  $wR_2 = 0.0719$ ;  $R_{\text{f}} = 0.0621$  (alle Daten),  $wR_2 = 0.0779$ . Die Daten wurden auf einem Siemens-Smart-CCD-1000-Röntgendiffraktometer, das bei 50 kV und 35 mA betrieben wurde, bei Raumtemperatur aufgenommen. Die Strukturaufklärung und Verfeinerung wurden am PC mit dem Bruker-AXS-SHELXTL-Softwarepaket (Version 5.10) durchgeführt. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-144749“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [11] a) K. A. Van Houten, D. C. Heath, C. A. Barringer, A. L. Rheingold, R. S. Pilato, *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 4647; b) F. Neve, A. Crispini, S. Campagna, *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 6150; c) S. W. Lai, T. C. Cheung, M. C. W. Chan, K. K. Cheung, S. M. Peng, C. M. Che, *Inorg. Chem.* **2000**, 39, 255.