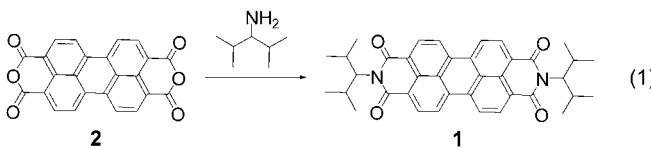


Feststoff-Fluoreszenz

Ein Fluoreszenzfarbstoff mit starker, anisotroper Feststoff-Fluoreszenz, kleiner Stokes-Verschiebung und hoher Lichtechtheit**

Heinz Langhals,* Oswald Krotz, Kurt Polborn und Peter Mayer

Das Interesse der Technik an Fluoreszenzfarbstoffen nimmt immer noch zu.^[1] Während es eine Reihe von Farbstoffen gibt, die in homogener Lösung stark fluoreszieren, sind nur wenige Substanzen mit starker Feststoff-Fluoreszenz bekannt. In vorangegangenen Arbeiten^[2] wurde gezeigt, dass für die Fluoreszenzlösung wichtige Prozesse durch eine sterische Aggregationshinderung unterbunden werden können. Basierend auf diesem Konzept wurde der Farbstoff **1** mit sperrigen Endgruppen in einem Schritt aus dem technischen Bisanhydrid **2** synthetisiert [Gl. (1)]. Er fluores-



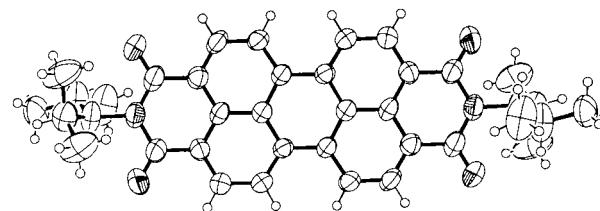
ziert nicht nur in konzentrierter Lösung, sondern auch als Feststoff. Bei der üblichen Kristallisation wird er in Form extrem dünner Plättchen erhalten (typisch $0.1 \times 50 \times 50 \mu\text{m}$), die auf ihren Flächen ausgesprochen stark fluoreszieren, viel weniger dagegen auf den Kantenflächen (Abbildung 1). Eine Röntgenstrukturanalyse von **1** ergab zwar, wie bei anderen Perylenfarbstoffen, Fehlordnungen bei den beweglichen Endgruppen, die Atome des Arenteils und damit der Chromophor aber sind nicht fehlgeordnet und konnten präzise lokalisiert werden (Abbildung 2). Darüber hinaus konnte die

Abbildung 1. Fluoreszenz des kristallinen Farbstoffs **1**.

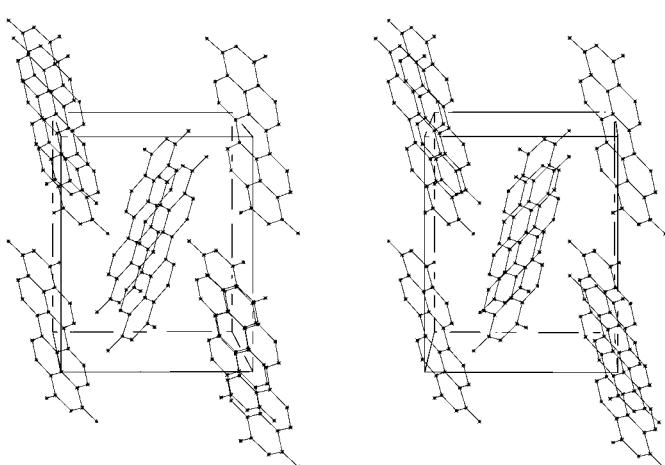
[*] Prof. Dr. H. Langhals, Dipl.-Chem. O. Krotz, Dr. K. Polborn,⁺ Dr. P. Mayer⁺
Department Chemie
Universität München
Butenandtstraße 13, 81377 München (Deutschland)
Fax: (+49) 89-2180-77640
E-mail: langhals@lrz.uni-muenchen.de

[+] Röntgenstrukturanalysen

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

Abbildung 2. Struktur von **1** im Kristall.

fluoreszierende Plättchenfläche kristallographisch zugeordnet werden;^[3] sie trägt die Indices $hkl = 100$ oder $\bar{1}00$. Im Stereobild (Abbildung 3) schaut man direkt auf die fluoreszierende Anordnung der Chromophore, und man sieht die

Abbildung 3. Stereobild der Elementarzelle von **1** bei Blick auf die Ebene mit $hkl = 100$; die Reste an den Stickstoffatomen wurden zur besseren Übersicht fortgelassen.

Molekülachsen entlang der N-N-Verbindungslien und damit die elektronischen Übergangsmomente ungefähr parallel liegen; diese Anordnung ist für das Abstrahlen des Fluoreszenzlichts besonders günstig. Hiermit liegt eine weitere experimentelle Basis für die theoretische Erfassung der Ausbreitung von Excitonen in kristallinen Farbstoffen und deren Abstrahlung vor.

Die UV/Vis-Absorptions- und -Fluoreszenzspektren (nahezu 100% Fluoreszenzquantenausbeute) von **1** in Lösung entsprechen denen der bekannten Perylenbisimide,^[4] die Stokes-Verschiebung des Feststoffs ist allerdings ungewöhnlich klein (Abbildung 4). Dies eröffnet die Möglichkeit, ein mithilfe von Licht kühzendes System zu entwickeln.^[5-10] Hierfür wurde zunächst bei wellenzahlinearer (energielinearer) Auftragung der Schwerpunkt des korrigierten Fluoreszenzspektrums berechnet (Abbildung 4). Um das Fluoreszenzspektrum bei kleinen Intensitäten genau erfassen zu können, wurde anschließend für das gesamte Spektrum (wellenzahlinear) eine Gauß-Analyse durchgeführt,^[11,12] die mit hoher Präzision gelang (R -Wert 0.029, Tabelle 1), und das Ergebnis dieser Analyse in die langwellige Flanke extrapoliert, bis zum Schwerpunkt des Spektrums und darüber hinaus (als dünne Kurve über das linke Spektrum in

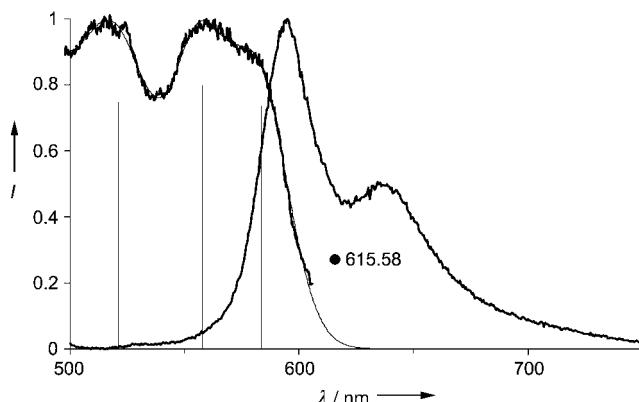


Abbildung 4. Feststoff-Fluoresenzspektrum (rechte Kurve) und Fluoreszenzanregungsspektrum (linke Kurve) von **1**. Der Schwerpunkt des Fluoresenzspektrums liegt bei 615.6 nm (aus energielinearer Auftragung errechnet). Dem experimentellen Fluoreszenzanregungsspektrum links ist ein simuliertes Fluoreszenzanregungsspektrum (Gauß-Analyse) überlagert. Säulen: Bandenlagen und -intensitäten der einzelnen Gauß-Funktionen.

Tabelle 1: Gauß-Banden^[11] des Fluoreszenzanregungsspektrums von **1** für $\lambda > 400$ nm. ε_{\max} ist bezogen auf $\varepsilon = 1$ für das Maximum im sichtbaren Bereich angegeben.

| Nr. | λ_{\max} [nm] | $2\sigma^2$ [10000 cm ⁻²] | ε_{\max} |
|-----|-----------------------|---------------------------------------|----------------------|
| 1 | 583.4 | 0.255 | 0.736 |
| 2 | 557.8 | 0.310 | 0.799 |
| 3 | 521.0 | 0.768 | 0.747 |
| 4 | 482.3 | 0.582 | 0.287 |
| 5 | 461.9 | 4.421 | 0.851 |
| 6 | 400.3 | 3.877 | 0.950 |

Abbildung 4 gelegt). Diese Extrapolation ergibt bei der Wellenlänge des Schwerpunkts des Fluoresenzspektrums eine Intensität von mehr als 3% bezogen auf das Maximum der längstwelligen Bande des Anregungsspektrums; 5 nm weiter im langwelligen Bereich, also erheblich jenseits des Schwerpunkts, beträgt die Intensität noch mindestens 1%. Darüber hinaus wurde experimentell abgesichert, dass bei einer Registrierung des Fluoresenzspektrums jenseits des Bandenschwerpunkts das Anregungsspektrum tatsächlich bis über den Schwerpunkt hinaus reicht.

Die ermittelten Intensitätswerte des Fluoreszenzanregungsspektrums sind als untere Schranke für eine Anti-Stokes-Fluoreszenz zu betrachten. Es kann damit bei einer langwelligen Fluoreszenzanregung eine im Mittel kurzwelligere Fluoreszenz erhalten werden; wegen der starken Feststoff-Fluoreszenz ist dabei kaum mit Verlusten zu rechnen. Die für diesen Prozess zusätzlich erforderliche Energie kann nur der Umgebung entnommen werden, sodass sich der Farbstoff grundsätzlich zur Kühlung eignen sollte; einen Überblick über Kühlprozesse unter Verwendung von Anti-Stokes-Emission bietet Lit. [13]. Die benötigte Entropie soll aus der Umwandlung der gerichteten Strahlung des einfallenden Lichts in diffuses Fluoreszenzlicht resultieren. Mit Kühlsystemen, die Lichtstrahlung nutzen, können Solarkühler entwickelt werden, die keine beweglichen Teile enthalten. Das bei **1** weit in das Fluoresenzspektrum reichende Fluor-

reszenzanregungsspektrum ist dabei von besonderem Interesse, weil damit zur Kühlung nicht einmal monochromatisch angeregt zu werden braucht; ein Kantenfilter, das die kurzwellige Sonnenstrahlung ausfiltert, reicht völlig aus.

Experimentelles

N,N'-Bis(2,4-dimethylpent-3-yl)perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid (1): 2,4-Dimethylpent-3-ylamin (100 mg, 868 μ mol) und **2** (145 mg, 369 μ mol) wurden in Imidazol (2 g) vier Stunden auf 140°C erhitzt, vor dem vollständigen Abkühlen mit Ethanol versetzt, um das erstarrende Imidazol zu lösen, durch Zugabe von 2 M Salzsäure ausgefällt, eine Stunde altern gelassen, abfiltriert, mit Wasser gewaschen, bei 120°C getrocknet und chromatographiert (Chloroform, Kieselgel). Ausb. 170 mg (79%) orange fluoreszierende Kristalle. R_f (Kieselgel, Chloroform) = 0.74. IR (KBr): ν = 3436.1 (m), 2963.0 (m), 2924.3 (w), 2867.4 (w), 1697.4 (s), 1656.4 (s), 1593.0 (s), 1577.8 (m), 1507.1 (w), 1462.1 (w), 1435.3 (w), 1405.7 (m), 1382.5 (w), 1336.9 (s), 1261.1 (s), 1200.0 (w), 1167.9 (w), 1100.3 (s), 1022.0 (m), 963.2 (w), 934.1 (w), 853.9 (w), 810.8 (s), 799.9 (sh), 749.9 (m), 714.2 (w), 660.2 (w), 593.8 (w), 476.9 (w), 431.7 cm⁻¹ (w). ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 25°C): δ = 0.95 (d, ³J = 6.8 Hz, 12H, 4CH₃), 1.12 (d, ³J = 6.7 Hz, 12H, 4CH₃), 2.66–2.78 (m, 4H, 4CH), 4.76 (t, ³J = 8.1 Hz, 2H, 2CH), 8.61–8.71 ppm (m, 8H, arom. CH). ¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃, 25°C): δ = 19.6, 20.8, 28.2, 64.2, 122.1, 125.5, 130.3, 131.0, 133.6, 163.0, 164.2 ppm. UV/Vis (CHCl₃): λ_{\max} (ϵ) = 458 (18300), 489 (50400), 525 nm (83900). Fluoreszenz (CHCl₃): λ_{\max} = 533, 575 nm. Fluoreszenzquantenausbeute (CHCl₃, λ_{ex} = 488 nm, $E_{488\text{nm}} = 0.306$ cm⁻¹, Referenz: *N,N'-Bis(tridec-7-yl)perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid mit $\Phi = 1.00$:* 1.00. MS (DEI⁺/70 eV): *m/z* (%): 586 (4) [M⁺], 543 (16) [M⁺–C₃H₇], 489 (26) [M⁺–C₇H₁₃], 390 (135) [M⁺–2C₇H₁₄]. C,H,N-Analyse für C₃₈H₃₈N₂O₄ (586.7): ber. C 77.79, H 6.53, N 4.77; gef. C 77.67, H 6.56, N 4.72.

Eingegangen am 11. August 2004

Online veröffentlicht am 16. März 2005

Stichwörter: Farbstoffe/Pigmente · Feststoff-Fluoreszenz · Lichtkühlung · Perylene

- [1] H. Zollinger, *Color Chemistry, Synthesis, Properties, and Applications of Organic Dyes and Pigments*, 3. Aufl., Helvetica Chimica Acta/VCH, Zürich, 2003.
- [2] H. Langhals, R. Ismael, O. Yürük, *Tetrahedron* **2000**, 56, 5435–5441.
- [3] Ausgebildete Kristallflächen aus Toluol/Methanol (monoklin, $a = 11.0000$, $b = 10.6756$, $c = 13.0427$ Å, $\alpha = 90.00$, $\beta = 98.65$, $\gamma = 90.0^\circ$) mit folgenden *hkl*-Werten: 100, $\bar{1}00$, $\bar{1}\bar{1}1$, $1\bar{1}\bar{1}$, $0\bar{1}\bar{1}$, $01\bar{1}$, $01\bar{1}$, $04\bar{9}$, 010 .
- [4] H. Langhals, *Heterocycles* **1995**, 40, 477–500.
- [5] P. Pringsheim, *Z. Phys.* **1929**, 57, 739–746.
- [6] C. Zander, K. H. Drexhage, *Adv. Photochem.* **1995**, 20, 59–78.
- [7] J. L. Bartholomew, P. A. DeBarber, B. Heeg, G. Rumbles, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **2001**, 667 [*Chem. Abstr.* **2002**, 136, 361218].
- [8] J. L. Clark, P. F. Miller, G. Rumbles, *J. Phys. Chem. A* **1998**, 102, 4428–4437.
- [9] J. L. Clark, G. Rumbles, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, 76, 2037–2040.
- [10] W. Qin, S. Wang, E. Shulin, S. Lu, B. Chen, W. Xu, J. Zhang, S. Huang, *Faguang Xuebao* **1999**, 20, 123–125 [*Chem. Abstr.* **2000**, 133, 111763].
- [11] H. Langhals, *Spectrochim. Acta Part A* **2000**, 56, 2207–2210.
- [12] H. Langhals, *Anal. Bioanal. Chem.* **2002**, 374, 573–578.
- [13] A. Rayner, N. R. Heckenberg, H. Rubinsztein-Dunlop, *J. Opt. Soc. Am. B* **2003**, 20, 1037–1053.