

Aufkonversion nach Blau-Grün durch nichtkohärente Anregung mittels NIR-Licht

Stanislav Baluschev,* Vladimir Yakutkin, Tzenka Miteva,* Yuri Avlasevich, Sergei Chernov, Sergei Aleshchenkov, Gabriele Nelles, Andrei Cheprakov, Akio Yasuda, Klaus Müllen und Gerhard Wegner

Die Aufkonversion der Energie von Photonen bezeichnet die Erzeugung von Photonen, deren Energie bezogen auf die zur Anregung genutzten Photonen blauverschoben ist, was durch simultane oder sequenzielle Absorption von zwei oder auch mehr Photonen geringerer Energie gelingt. Sie wird bisher stets mit der Anwendung von kohärentem Licht (Lasern) assoziiert. Alle gängigen Methoden^[1] der Aufkonversion – z.B. Zwei-Photonen-Absorption, Erzeugung der zweiten oder auch höheren Harmonischen, parametrische Prozesse, sequenzielle Multi-Photonen-Absorption – haben die gleiche Einschränkung: Sie benötigen sehr hohe Lichtintensitäten (einige MW cm^{-2}). Weiterhin gelten in vielen Fällen spezifische Voraussetzungen, z.B. die Bedingung der Phasenanpassung,^[1] die sich für ein gegebenes System nur in begrenzten Bereichen des Spektrums realisieren lassen. Selbst in Fällen, in denen die notwendige Intensität der Lichtquelle substantiell herabgesetzt werden konnte (einige kW cm^{-2}), war es doch nötig, die Bedingung einer sehr großen spektralen Energiedichte aufrechtzuerhalten.^[2-4]

Ein bimolekularer Prozess der Aufkonversion der Photonenenergie über Triplett-Triplett-Annihilierung hat einen grundsätzlichen Vorteil gegenüber den oben beschriebenen Methoden: Er setzt prinzipiell keine Kohärenz des anregenden Lichtes voraus.^[5] Daraus ergibt sich als weiterer Vorteil, dass ein solcher Prozess mit sehr geringen Lichtintensitäten (z.B. bei 1 W cm^{-2}) und sehr niedriger spektraler Energiedichte (z.B. $600 \mu\text{W nm}^{-1}$) der Anregung realisiert werden

kann – dies bedeutet, dass sich dieser Prozess mit Sonnenlicht durchführen lässt.

Der Prozess der Aufkonversion der Photonen, der auf der Triplett-Triplett-Annihilierung in multimolekularen Systemen^[5-8] beruht, muss als eine zusammenhängende Kette von drei Ereignissen betrachtet werden, von denen jedes für sich seit langem bekannt ist. Der erste Bestandteil der Kette ist das Intersystem Crossing (ISC) in einem als Sensibilisator genutzten Makrocyclus mit Metallzentrum, bei dem ISC durch Spin-Bahn-Kopplung stark erleichtert ist.^[9] Der zweite Prozess besteht im Energietransfer vom Triplettzustand des Sensibilisators auf einen ebensolchen Zustand des Emitters.^[10] Das dritte Glied der Kette besteht in der Triplett-Triplett-Annihilierung, die in den von uns betrachteten Systemen im Wesentlichen zwischen Triplettzuständen der Emitter stattfindet.^[11]

Entscheidend für die durch Annihilierung bewirkte Aufkonversion ist die hohe Dichte von Triplettzuständen der als Emittoren wirkenden Moleküle. Diese ergibt sich aber als Folge voneinander unabhängiger Absorptionen einzelner Photonen, weshalb die Moleküle des Sensibilisators langlebige Triplettzustände aufweisen müssen, die durch Absorption einzelner Photonen bevölkert werden können. Ferner ist eine genügende spektrale Überlappung der Triplettzustände des Sensibilisators und des Emitters unabdingbar für diesen Typ der Aufkonversion.

Hier berichten wir über die direkte Aufkonversion aus dem nahen Infrarot des Sonnenlichtspektrums im Bereich von ca. 700 nm, wobei Licht im blau-grünen Bereich zwischen 480 und 580 nm Wellenlänge erzeugt wird. Die externe Quantenausbeute des betrachteten Systems beträgt dabei ca. 4 %.

Die Vergrößerung des π -konjugierten Gerüsts in Porphyrinen mit Metallzentrum durch Anellierung führt zu einer bemerkenswerten Rotverschiebung in der Absorption und Emission.^[12] Das Interesse an Porphyrinen (z.B. Tetrabenzoporphyrinen^[13]) hängt daher mit der Möglichkeit zusammen, das Anregungsspektrum für die Aufkonversion tief in den roten Bereich des sichtbaren Teils des Spektrums zu verschieben. Entsprechend müssen dann auch die Niveaus der Triplettzustände der Emitter im Bereich des nahen Infrarots (NIR) angesiedelt werden. Die Strukturen der untersuchten Moleküle sind in Abbildung 1 gezeigt. Der Porphyrin-Palladium-Komplex **1** und das über eine Biphenylbrücke verknüpfte Bistetracen **2** wurden in unserer Arbeitsgruppe synthetisiert.

[*] Dr. S. Baluschev, Dr. V. Yakutkin, Dr. Y. Avlasevich, Prof. Dr. K. Müllen, Prof. Dr. G. Wegner
Max-Planck-Institut für Polymerforschung
Ackermannweg 10, 55128 Mainz (Deutschland)
Fax: (+49) 6131-379-100
E-Mail: balouche@mpip-mainz.mpg.de
Dr. T. Miteva, Dr. G. Nelles, Dr. A. Yasuda
Sony Deutschland GmbH
Materials Science Laboratory
Hedelfingerstraße 61, 70327 Stuttgart (Deutschland)
Fax: (+49) 711-5858-484
E-Mail: miteva@sony.de
S. Chernov, S. Aleshchenkov, Dr. A. Cheprakov
Department of Chemistry
Moscow State University
Vorob'evy gory, 119992 Moskau (Russland)

 Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.angewandte.de> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.

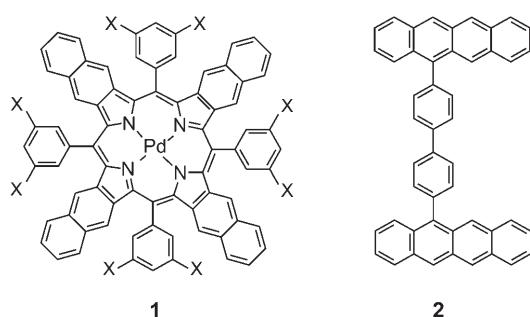


Abbildung 1. Strukturen des Porphyrin-Palladium-Komplexes **1** und des über eine Biphenylbrücke verknüpften Bistetracens **2**; X=OMe.

1 wurde nach einer kürzlich entwickelten generellen Methode^[14] synthetisiert: durch Kondensation von 4,9-Dihydro-2H-benzof[*f*]isoindol mit 3,5-Dimethoxybenzaldehyd, gefolgt von In-situ-Oxidation mit 2,3-Dichlor-5,6-dicyan-1,4-benzochinon in einer Ausbeute von 34 %. Die Einführung von Substituenten in 3,5-Position des *meso*-Arylrings, im einfachsten Fall Methoxyreste, fördert die Löslichkeit der Porphyrine mit erweitertem π -konjugiertem Gerüst,^[15] die normalerweise für ihre leichte Aggregation und ihre geringe Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln bekannt sind. Das hier vorgestellte Porphyrin zeigte gute Löslichkeit in gängigen organischen Medien. Das Palladiumzentrum wurde eingeführt, indem eine Lösung des Porphyrins mit $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ kurz in Benzonitril erwärmt wurde. Der Metallkomplex wurde in 60 % Ausbeute säulenchromatographisch gereinigt und isoliert.

2 wurde über zwei Stufen hergestellt: Bromierung von Tetracen mit einem Äquivalent *N*-Bromsuccinimid ergab 5-Bromtetracen unter den bekannten Bedingungen.^[16] Suzuki-Kupplung dieser Bromverbindung mit käuflicher 4,4'-Biphenyldiboronsäure führte im Anschluss zum gewünschten Produkt. Eine Suzuki-Kupplung mit $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$ als Katalysator ergab allerdings nur sehr geringe Ausbeuten von ca. 10 %.^[17] Auch eine Veränderung der Reaktionsbedingungen änderte nichts am Ergebnis. Erfolgreicher verlief dagegen die Reaktion von 5-Bromtetracen mit der genannten Bisboronsäure sowie einer Mischung aus $[\text{Pd}_2(\text{dba})_3]$ und dem Liganden Bis(2-(2-diphenylphosphanyl)phenyl)ether (DPEPhos), die bereits früher als effizienter Katalysator für die Suzuki-Kupplung sterisch gehinderter *ortho*-disubstituierter Benzol-derivate beschrieben worden war.^[18] Mit diesem Katalysator wurde das gewünschte 4,4'-Bis(5-tetracenyl)-1,1'-biphenyl in einer Ausbeute von 58 % erhalten. Abweichend von der früheren Vorschrift wurde wässriges Kaliumcarbonat anstelle von Kaliumphosphat verwendet. **2** wurde durch Säulenchromatographie über Kieselgel gereinigt und in einer Reinheit > 98 % erhalten (DC, MS, NMR und Elementaranalyse).

Die Absorptionsspektren von **1** und **2** sind in Abbildung 2 dargestellt. Absorption von Licht durch das im Grün-Blauen emittierende **2** ist danach vernachlässigbar bei $\lambda > 520$ nm. Wenn die Moleküle des Emitters daher, wie im Folgenden beschrieben, bei Intensitäten von $\leq 10 \text{ W cm}^{-2}$ Licht der Wellenlänge $\lambda = 700$ nm ausgesetzt werden, wird keine Fluoreszenz von **2** beobachtet.

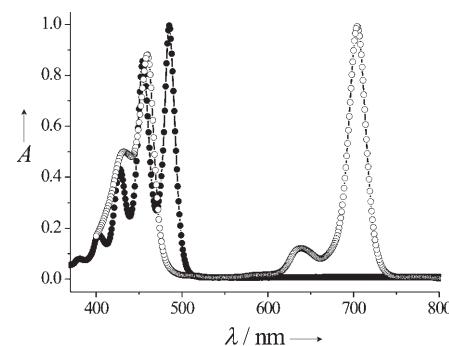


Abbildung 2. Normalisierte Absorptionsspektren von **1** (○) und **2** (●) in Toluol.

Die in Abbildung 3 gezeigte stationäre Fluoreszenz entsteht durch Aufkonversion in einer Lösung von **2** in Toluol, die zusätzlich 5 Mol % **1** enthält. Das Spektrum enthält die

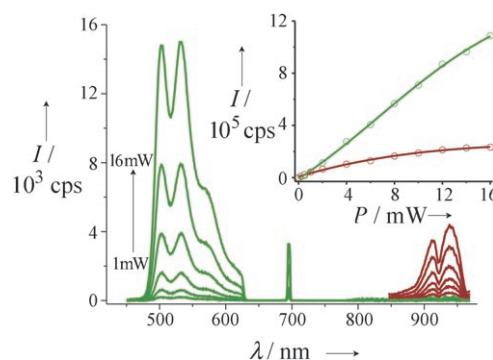


Abbildung 3. Vergleich der Phosphoreszenz einer reinen Lösung des Sensibilisators (10^{-4} M) **1** in Toluol (rote Linie) mit der Fluoreszenz einer Mischung von $2 \times 10^{-3} \text{ M}$ **2** und 10^{-4} M **1** (grüne Linie) bei verschiedenen Anregungsenergien. Einschub: integrale Phosphoreszenz (rote Kreise) und integrale Fluoreszenz (grüne Kreise) abhängig von der Anregungsintensität P .

Emissionsbanden von **2** mit Maxima um 500, 533 und 573 nm sowie Banden des Phosphoreszenzspektrums des Sensibilisators **1** mit Maxima bei 916 und 942 nm. Die Fluoreszenzstrahlung des Sensibilisators, die Maxima bei 720 und 790 nm aufweisen sollte, wurde mit einem Kantenfilter unterdrückt. Es ist darauf hinzuweisen, dass die Phosphoreszenz des Sensibilisators im vorgestellten Experiment fast vollständig gelöscht wird.

Abbildung 3 zeigt auch die Abhängigkeit der Phosphoreszenz einer Lösung, die nur Sensibilisator enthält, sowie der Fluoreszenz durch Aufkonversion einer Lösung, die eine Mischung von Sensibilisator und Emitter enthält, von der Anregungsintensität. Die Konzentration des Sensibilisators war in beiden Lösungen identisch, weshalb auch die Zahl der in beiden Lösungen absorbierten Photonen identisch ist. Der Einschub in Abbildung 3 enthält die Daten der integralen Intensität der Phosphoreszenz des reinen Sensibilisators (rote Symbole, Integrationsfenster 850–960 nm) und die der Fluoreszenz (grüne Symbole, Integrationsfenster 480–620 nm) in Abhängigkeit von der Anregungsintensität. Die Daten be-

ziehen sich auf jeweils konstante Konzentrationen des Emitters und Sensibilisators.

Abbildung 3 belegt, dass bei gegebenen Konzentrationen des Sensibilisators und Emitters sowie konstanter Anregungsenergie die Gesamtintensität der Fluoreszenz des Emitters in der Mischung die Intensität der Phosphoreszenz des reinen Sensibilisators um den Faktor 2–5 übertrifft. Berücksichtigt man, dass mindestens zwei Triplettzustände des Sensibilisators aufgewendet werden müssen, um die Emission eines aufkonvertierten Photons zu ermöglichen, bedeutet dies, dass der Anteil der nichtstrahlend zerfallenden Triplets sehr viel stärker reduziert wird, als man direkt aus Abbildung 3 abschätzen würde. Aus diesem Befund lässt sich schließen, dass das Versetzen der Lösung von **1** mit **2** den Anteil der nichtstrahlend zerfallenden Triplettzustände des Porphyrins stark herabsetzt. Uns sind keine anderen Beispiele für eine derartige verstärkende Aufkonzentration energetisch tief liegender Triplettzustände bekannt, die zu einer Emission energiereicherer Photonen führt.

Das Anwendungspotenzial dieses durch Triplett-Triplett-Annihilierung wirkten, bimolekularen Prozesses der Photonenaufkonversion wird durch die experimentellen Befunde in Abbildung 4 demonstriert, die bei nichtkohärenter Anre-

$\approx 1.8 \times 10^{-3}$ m, was bedeutet, dass die Anregungsintensität unterhalb von 1 W cm^{-2} lag. Die Quantenausbeute der Aufkonversion konnte für dieses Experiment zu 0.04 abgeschätzt werden (unter üblichen Bedingungen der Aktinometrie; Abbildung 5).

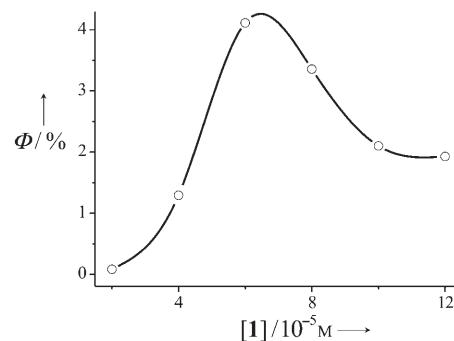


Abbildung 5. Abhängigkeit der Quantenausbeute Φ für die Aufkonversion von der Konzentration des Sensibilisators bei konstantem molarem Verhältnis von Sensibilisator zu Emitter (ca. 1:10). Als aktinometrischer Standard wirkte eine Lösung von Perylen in Toluol, die eine Quantenausbeute von 0.95 aufweist.^[19] Der größte gemessene Wert für die externe Quantenausbeute wird für eine Mischung von $6 \times 10^{-5} \text{ M}$ **1** mit $6 \times 10^{-4} \text{ M}$ **2** in Toluol beobachtet; sie beträgt 0.04.

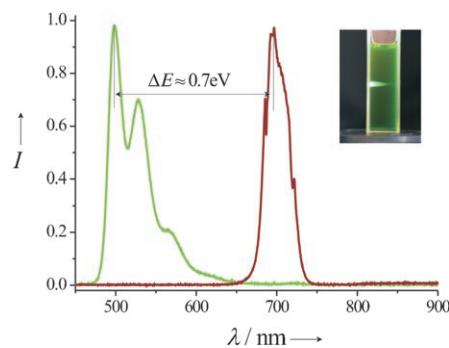


Abbildung 4. Normalisierter Anteil des solaren Spektrums (rote Linie); normalisierte Fluoreszenz von **2** (grüne Linie), erzeugt durch Aufkonversion bei Raumtemperatur in Toluol bei einer Anregungsintensität von 1 W cm^{-2} . Einschub: Eine Charge-coupled-Device(CCD)-Photographie des aufkonvertierten Fluoreszenzlichts innerhalb einer Küvette von 1 cm Breite; die Fluoreszenz wurde aus dem nah-infraroten Teil des Sonnenspektrums angeregt, Filter wurden nicht verwendet.

gung einer Lösung von $5 \times 10^{-4} \text{ M}$ **2** erhalten wurden, der $2.5 \times 10^{-5} \text{ M}$ **1** als Sensibilisator zugemischt worden war. Als Anregungsquelle wirkte der NIR-Bereich des terrestrischen Sonnenspektrums, wie es in Abbildung 4 gezeigt ist (rot). Das beobachtete Spektrum des aufkonvertierten Fluoreszenzlichts ergibt sich aus der grünen Kurve in Abbildung 4. Die hypsochrome Verschiebung zwischen Anregungsenergie und Emission kann zu $\Delta E \approx 0.7 \text{ eV}$ abgeschätzt werden. Die Emissionsspektren wurden in diesem Experiment mithilfe eines faseroptischen Spektrometers lateral registriert, ohne einen optischen Filter zu verwenden, der die Primärstrahlung blockierte. Die Leistung der inkohärenten Anregung betrug lediglich 14 mW und wurde über eine Sammellinse aus einem Anregungsband mit $\Delta \lambda \approx 20 \text{ nm}$ (Halbwertsbreite) erzielt. Der Durchmesser des Anregungsstrahls betrug 1/

Wir haben ein aufeinander abgestimmtes Molekülpaar aus Emittor und Sensibilisator gefunden, mit dem sich die Aufkonversion der Energie von Photonen durch inkohärente Anregung demonstrieren lässt. Die hypsochrome Verschiebung zwischen der Energie der anregenden und der emittierten Photonen beträgt ca. 0.7 eV. Der Prozess der Aufkonversion verläuft mit vergleichsweise großer Quantenausbeute von 0.04. Der NIR-Anteil des terrestrischen Sonnenspektrums lässt sich als nichtkohärente Anregungsquelle nutzen. Die dabei aufzubringende Intensität kann gering sein und z. B. nur 1 W cm^{-2} betragen und eine spektrale Breite von $\Delta \lambda \approx 20 \text{ nm}$ aufweisen. Soweit wir wissen, ist dies der erste Bericht über eine Aufkonzentration derart niedrigerenergetischer Triplets mit Energien, die – wie im hier vorgestellten Fall – lediglich 1.3 eV betragen, die zur Aufkonversion von Photonen genutzt wird.

Experimentelles

Die Lösungen wurden in einem Handschuhkasten in entgastem Toluol hergestellt. Als Anregungsquelle für die Messung der Intensitätsabhängigkeit der Anregung wurde ein Single-Mode-continuous-Wave-Diodenlaser ($\lambda = 695 \text{ nm}$) verwendet. Die Emissionsspektren wurden mit einem optischen Multikanalanalysator (Hamamatsu C7223, 16-Bit-analog-zu-digital-Wandler) aufgenommen. Licht im Bereich der Wellenlänge des zur Anregung verwendeten Lasers wurde mit einem Kantenfilter (Semrock Inc.) unterdrückt (Faktor 10^6). Die Emissionsspektren des Sensibilisators und des Emitters in den jeweiligen Lösungen, und zwar unter den Bedingungen von Einzelphotonenanregung, wurden nach den gleichen Regeln erhalten, wie sie auch für die Experimente zur Aufkonversion eingehalten wurden. Diese Spektren sind den Hintergrundinformationen zu entnehmen, ebenso wie alle Daten zu den Quantenausbeuten.

Ein Teleskop nach Dobson (12"Lightbridge, Meade Ins. Corp.) wurde verwendet, um das Sonnenlicht zu sammeln und in eine

Lichtleitfaser (Multimode, 1000 µm, NA = 0.48, Thorlabs Inc.) einzukoppeln. Der Infraranteil des Sonnenspektrums ($\lambda > 750$ nm) wurde dabei durch einen großen Interferenzfilter (AHF Analysentechnik GmbH) ausgeblendet. Der Teil des solaren Spektrums, der zur Anregung genutzt wurde, konnte durch ein Breitbandinterferenzfilter am Ausgang der Faser selektiert werden.

eingegangen am 30. Januar 2007,
veränderte Fassung am 2. Mai 2007
Online veröffentlicht am 23. August 2007

Stichwörter: Energieübertragung · Fluoreszenz · Makrocyclen · NIR-Sonnenlicht · Triplet-Triplet-Annihilierung

-
- [1] Y. R. Shen, *The Principles of Nonlinear Optics*, Wiley-VCH, Weinheim, **2002**.
 - [2] M. M. Fejer, G. A. Magel, D. H. Jundt, R. L. Byer, *IEEE J. Quantum Electron.* **1992**, *28*, 2631.
 - [3] J.-C. Boyer, L. A. Cuccia, J. A. Capobianco, *Nano Lett.* **2007**, *7*, 847–852.
 - [4] a) J. F. Suyver, A. Aebischer, D. Biner, P. Gerner, J. Grimm, S. Heer, K. W. Krämer, C. Reinhard, H. U. Güdel, *Opt. Mater.* **2005**, *27*, 1111; b) F. Auzel, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 139.
 - [5] S. Baluschev, T. Miteva, V. Yakutkin, G. Nelles, A. Yasuda, G. Wegner, *Phys. Rev. Lett.* **2006**, *97*, 143903.
 - [6] P. E. Keivanidis, S. Baluschev, T. Miteva, G. Nelles, U. Scherf, A. Yasuda, G. Wegner, *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 2095–2098.
 - [7] D. V. Kozlov, F. N. Castellano, *Chem. Commun.* **2004**, 2860–2861.
 - [8] R. R. Islangulov, F. N. Castellano, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 6103–6105; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 5957–5959.
 - [9] a) M. Kasha, *Discuss. Faraday Soc.* **1950**, *9*, 14–19; b) R. L. Fulton, M. Gouterman, *J. Chem. Phys.* **1961**, *35*, 1059–1064.
 - [10] A. Terenin, V. Ermolaev, *Trans. Faraday Soc.* **1956**, *52*, 1042–1052.
 - [11] a) G. Porter, M. W. Windsor, *Discuss. Faraday Soc.* **1954**, *17*, 178–182; b) C. A. Parker, C. G. Hatchard, T. A. Joyce, *Nature* **1965**, *205*, 1282; c) P. Avakian, R. E. Merrifie, *Mol. Cryst.* **1968**, *5*, 37–41.
 - [12] *The Porphyrin Handbook* (Hrsg.: K. Kadish, K. M. Smith), Elsevier, Amsterdam, **2003**.
 - [13] S. A. Vinogradov, D. F. Wilson, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1995**, *2*, 103–111.
 - [14] a) O. S. Finikova, S. E. Aleshchenkov, R. P. Brinas, A. V. Cheprakov, P. J. Carroll, S. A. Vinogradov, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 4617; b) O. S. Finikova, A. V. Cheprakov, P. J. Carroll, S. A. Vinogradov, *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 7517; c) O. S. Finikova, A. V. Cheprakov, S. A. Vinogradov, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 9562.
 - [15] O. S. Finikova, S. Y. Chernov, A. V. Cheprakov, M. A. Filatov, S. A. Vinogradov, I. P. Beletskaya, *Dokl. Chem.* **2003**, *391*, 222.
 - [16] Yu. Avlasevich, K. Müllen, *Chem. Commun.* **2006**, 4440–4442.
 - [17] A. M. Müller, Yu. Avlasevich, K. Müllen, C. J. Bardeen, *Chem. Phys. Lett.* **2006**, *421*, 518–522.
 - [18] J. Yin, M. P. Rainka, X. X. Zhang, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 1162.
 - [19] F. Lewitzka, H.-G. Liihmannsrijben, M. Strauch, W. Litke, *J. Photochem. Photobiol. A* **1991**, *61*, 191–200.