



Erzeugung von Festkörperlumineszenz durch Koordination der Lewis-Säure $B(C_6F_5)_3$ an nicht-emittierende Aldehyde

Max M. Hansmann, Alicia López-Andarias, Eva Rettenmeier, Carolina Egler-Lucas, Frank Rominger, A. Stephen K. Hashmi* und Carlos Romero-Nieto*

Abstract: Die einfache Koordination der Lewis-Säure $B(C_6F_5)_3$ an klassische, nicht-emittierende Aldehyde führt zu Festkörperphotolumineszenz. Das Variieren der elektronischen Eigenschaften der Carbonylverbindungen ermöglicht eine Wellenlängenmodulation der Festkörperemission, durch die das gesamte sichtbare Spektrum mit Quantenausbeuten bis zu 0.64 abgedeckt werden kann. Steady-State-Spektroskopie in Kombination mit Einkristall-Röntgenstrukturanalyse und DFT-Rechnungen bestätigt die intermolekularen Wechselwirkungen zwischen den Lewis-Addukten als Ursache für die beobachtete Lumineszenz. Änderungen dieser intermolekularen Wechselwirkungen induzieren darüber hinaus bemerkenswerte Festkörperphänomene wie Piezochromie. Die Vielseitigkeit und Einfachheit unserer Methode erleichtert die zukünftige Entwicklung festkörperemittierender Materialien.

Festkörperlumineszierende Materialien sind aufgrund ihrer Anwendung in Leuchtdioden (LEDs),^[1] Lasern^[2] und Lumineszenzsensoren von höchster Wichtigkeit.^[3] Die Materialforschung hat sich über die letzten Dekaden intensiv damit befasst, die entscheidenden Faktoren für die besten Emissionseigenschaften zu ermitteln. Als Ergebnis sind zwei Faktoren gut etabliert: 1) Idealerweise müssen intermolekulare Wechselwirkungen in lumineszierenden Materialien strahlungsfreie Relaxationsprozesse, namentlich intramolekulare Rotationen, einschränken.^[4] Die Energieniveaus können sich dann verschieben, was eine extrem effiziente photoinduzierte Emission ermöglicht. 2) Die Anwesenheit von Halogenen, einigen Übergangsmetallen und Carbonylgruppen muss vermieden werden, da deren $n-\pi^*$ -Übergänge typischerweise ein effizientes Intersystem-Crossing ermöglichen und daher das Abklingen der Fluoreszenz deaktivieren.^[5] Diese beiden Einschränkungen haben sicher die Vielfalt an effizienten festkörperemittierenden Materialien begrenzt. Die meisten molekularen Farbstoffe unterliegen einer Reduktion oder Löschung der Lumineszenz mit Erhöhung der molekularen

Dichte beim Übergang von der Lösung zum Festkörper. Dies beruht auf einem Verlust der absorbierten Energie durch intermolekulare Wechselwirkungen bzw. Intersystem-Crossing.^[6]

Es hat sich gezeigt, dass durch die Verwendung von Boranen diese Probleme erfolgreich vermieden werden können, und dementsprechend wurde über sehr viele chelatisierende tetrakoordinierte Organoborverbindungen berichtet.^[7] Fraser et al. beschrieben z.B. die Herstellung von Organoboranen mit außergewöhnlichen photophysikalischen Festkörpereigenschaften (Fluoreszenz bei Raumtemperatur und Phosphoreszenz) aus 1,3-Diketonen.^[8] Beispiele für nicht-chelatisierende Borane sind andererseits sehr selten. Bazan et al.^[9] berichteten über die Möglichkeit, die Absorptionseigenschaften von Benzothiadiazol-basierten Architekturen durch die Koordination der Lewis-Säure $B(C_6F_5)_3$ an die Stickstoffatome zu modifizieren. Die Bildung von B-N-Addukten führte zur Verkleinerung der optischen Bandlücke und damit zur Absorption im nahen Infrarot. Obwohl die Koordinationseigenschaften von $B(C_6F_5)_3$ von Piers et al. vor Jahren beschrieben wurden,^[10] war die Nutzung solcher Lewis-Säuren bislang auf die Chemie frustrierter Lewis-Paare oder Anwendungen in der Katalyse beschränkt.^[12] Dies motivierte uns, die Auswirkung der Koordination von $B(C_6F_5)_3$ auf die photophysikalischen Eigenschaften von Substanzen mit nicht-chelatisierenden Aldehydgruppen, die stark mit Boranen wechselwirken können, zu untersuchen.¹⁰

Um eine systematische Untersuchung durchzuführen, stellten wir eine Serie von Aldehyd-funktionalisierten Materialien her, die folgende Bedingungen erfüllen sollten: a) einfache Herstellung, b) schrittweise Veränderung der optischen Bandlücke, c) unterschiedliche elektronische Kommunikation zwischen dem π -System und der Carbonylgruppe, d) Anwesenheit von Doppel- oder Dreifachbindungen als ungesättigte Gruppen. In diesem Sinne entwarfen wir eine Serie von Tolan- und Stilbenderivaten mit elektronenschiebenden oder -ziehenden peripheren Gruppen und einer Carbonylgruppe in *ortho*- oder *para*-Position (Verbindungen **1b–k**; Schema 1).

DFT-Rechnungen (B3LYP/6-31G+(d)) zeigten eine schrittweise Veränderung der HOMO- und LUMO-Grenzorbitale innerhalb der *ortho*- und *para*-Serien (Abbildung S1 und Tabelle S1 in den Hintergrundinformationen, SI). Darüber hinaus betrachteten wir auch Benzaldehyd **1a** als Modellverbindung. Die Herstellung der Tolan- und Stilben-Derivate gelang jeweils durch einfache Sonogashira- oder Suzuki-Miyaura-Kreuzkupplung kommerziell erhältlicher Reaktanden.

[*] Dr. M. M. Hansmann, M. Sc. A. López-Andarias, Dr. E. Rettenmeier, Dr. C. Egler-Lucas, Dr. F. Rominger, Prof. Dr. A. S. K. Hashmi, Dr. C. Romero-Nieto
Organisch-Chemisches Institut
Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg
Im Neuenheimer Feld 270, 69120 Heidelberg (Deutschland)
E-Mail: hashmi@hashmi.de
carlos.romero.nieto@oci.uni-heidelberg.de

Prof. Dr. A. S. K. Hashmi
Chemistry Department, Faculty of Science, King Abdulaziz University
Jeddah 21589, (Saudi-Arabien)

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201508461> zu finden.

Lösungen zeigen Absorptionsmaxima bei 248 und 288 nm (Abbildung 2a). Erhöht man jedoch die Konzentration, erscheint eine neue Schulter im Absorptionsspektrum bei 316 nm (Abbildung 2a). Überraschenderweise ergab die Photoanregung der neuen Absorptionsbande ein neues Emissionsmaximum bei 400 nm. 3D-Steady-State-Spektroskopie lieferte bessere Einblicke in den Ursprung der neuen Emissionsbande (Abbildung 2a, Einschub). Ein Maximum bei 265 nm und eine breite Bande um 310 nm scheinen für die Photolumineszenz des Benzaldehyd-B(C_6F_5)₃-Addukts verantwortlich zu sein (siehe Abbildung 2a, Anregungsspektrum).

Das Auftreten dieser neuen Emissionseigenschaften, ausgehend von einer normalerweise nicht-emittierenden Carbonylverbindung, motivierte uns zu einer systematischen Studie mit substituierten Benzaldehyden. In allen Fällen induziert eine Erhöhung der Konzentration von **2b–k** die Bildung einer neuen Absorptionsbande niedrigerer Energie (Abbildung 2b und S8–S17). Wichtig ist, dass diese sich bei Verdünnung während der Zeit des Experiments als stabil erwies (Abbildung S18). Erneut sind die neu auftauchenden Absorptionsbanden im Wesentlichen verantwortlich für die starke Lumineszenz; Anregungsspektren zeigen dies (Abbildung S8–S17). Konzentrierte Lösungen zeigen daher Emissionsmaxima im Bereich von 437–613 nm, abhängig von den verschiedenen peripheren Gruppen (Abbildung S19). Die einzige Erklärung dafür ist die Bildung von Aggregaten im Grundzustand, welche die neuen spektroskopischen Eigenschaften bedingen.

Um die Rolle der O-B-Koordination bei der Aggregation zu verstehen, untersuchten wir den Einfluss von Methanol auf die stufenweise Substitution der Aldehyd-Boran-Addukte **2b–k** durch die entsprechenden Methanol-Addukte. Durch die schrittweise Zugabe von Methanol zu den konzentrierten Lösungen verschwanden die neuen Absorptionsbanden wieder (Abbildung 2b, Einschub und S20–S24). Das Fehlen von Verschiebungen der Absorptionsmaxima ist in Übereinstimmung mit der Bildung diskreter Aggregate;^[14] massive molekulare Aggregation würde stattdessen zu einer allmählichen Verschiebung der Absorptionsbanden bei Substitution der Aldehyd-Boran-Addukte führen.

Mit Blick auf die in konzentrierten Lösungen beobachtete Photolumineszenz untersuchten wir für **2b–k** auch die spektroskopischen Eigenschaften im Festkörper. Überraschenderweise zeigten die substituierten Benzaldehyd-Boran-Addukte eine starke Photolumineszenz (Abbildung S25–S35). Dabei ist wichtig, dass weder die freie Lewis-Säure B(C_6F_5)₃ noch die Verbindungen **1b–k** irgendwelche signifikanten Emissionseigenschaften im Festkörper zeigen. Bemerkenswerterweise erstrecken sich die Emissionsmaxima der Boranaddukte über das gesamte sichtbare Spektrum, d. h. von 444 nm für **2b** bis zu 625 nm für **2k** (Abbildung 3a). Somit werden die Emissionsmaxima von der Art der peripheren Gruppen bestimmt. Stärkere Donoreigenschaften führen zu einer Rotverschiebung der Emissionseigenschaften der Boran-Addukte. Die Farbkoordinaten (Abbildung 3b und Tabelle S3) liefern zusätzliche Informationen über die beobachteten Fluoreszenzfarben (Abbildung 3c). Die Festkörper-Fluoreszenzquantenausbeuten der Boran-Addukte liegen

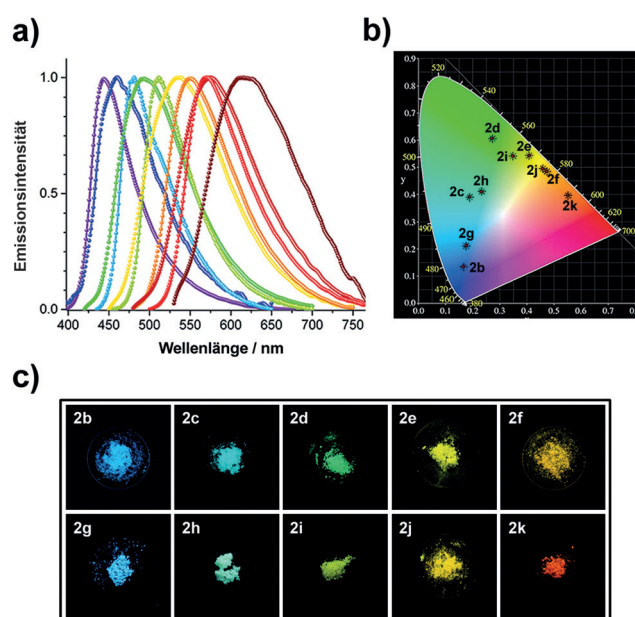


Abbildung 3. a) Normalisierte Festkörperemission von **2b–k**; b) CIE-Farbkoordinaten aus den Festkörperemissionen von **2b–k**. c) Festkörperphotolumineszenz der Verbindungen **2b–k**.

zwischen 0.64 für **2d** und 0.15 für **2k** (Tabelle S4), vermutlich aufgrund des stärkeren Donor-Akzeptor-Charakters im zuletzt genannten Addukt.

Insgesamt sind im Festkörper die Emissionsmaxima im Vergleich zu den konzentrierten Lösungen bathochrom verschoben. Dies weist auf zusätzliche intermolekulare Wechselwirkungen im Festkörper hin, und das Abklingen der Festkörperfluoreszenz verläuft daher biexponentiell (siehe Tabelle S4).^[15]

Um die intermolekularen Wechselwirkungen im Festkörper zu analysieren, betrachteten wir die Einkristall-Röntgenstruktur (Abbildung 4a und S36–S40). Man erkennt eine starke Bevorzugung der B(C_6F_5)₃-Gruppen für Wechselwirkungen untereinander. In allen Fällen resultierte der kürzeste Abstand aus F-F-Wechselwirkungen zwischen B(C_6F_5)₃-Gruppen, mit Werten zwischen 2.83 und 2.94 Å. Somit ist das Borzentrum mit einer erhöhten Elektronendichte, umgeben von hochpolarisierten C₆F₅-Gruppen, maßgeblich für die intermolekularen Wechselwirkungen verantwortlich (Abbildung 4a und S36–S40). Dies führt zu dimeren Strukturen, z. B. in **2d** (Abbildung 4a).^[16] DFT-Rechnungen dieser Assemblate liefern Informationen über die daraus resultierende elektronische Restrukturierung (Abbildung S42). Sowohl das HOMO als auch das LUMO sind zweifach entartet. Das HOMO ist am Diboran-Kern zentriert, während das LUMO an beiden Aldehydgruppen lokalisiert ist.

Diese Beobachtungen verweisen zusammen mit unseren spektroskopischen Untersuchungen auf zwei Fakten: 1) Die Koordination von B(C_6F_5)₃ an Carbonylgruppen verhindert die strahlungslosen Prozesse in individuellen Aldehydmolekülen nicht: Verdünnte Lösungen emittieren nicht. 2) Intermolekulare Wechselwirkungen im Grundzustand umgehen die strahlungslosen Deaktivierungsprozesse und ermöglichen damit Photolumineszenz. Wichtig ist, dass sich die Energie-

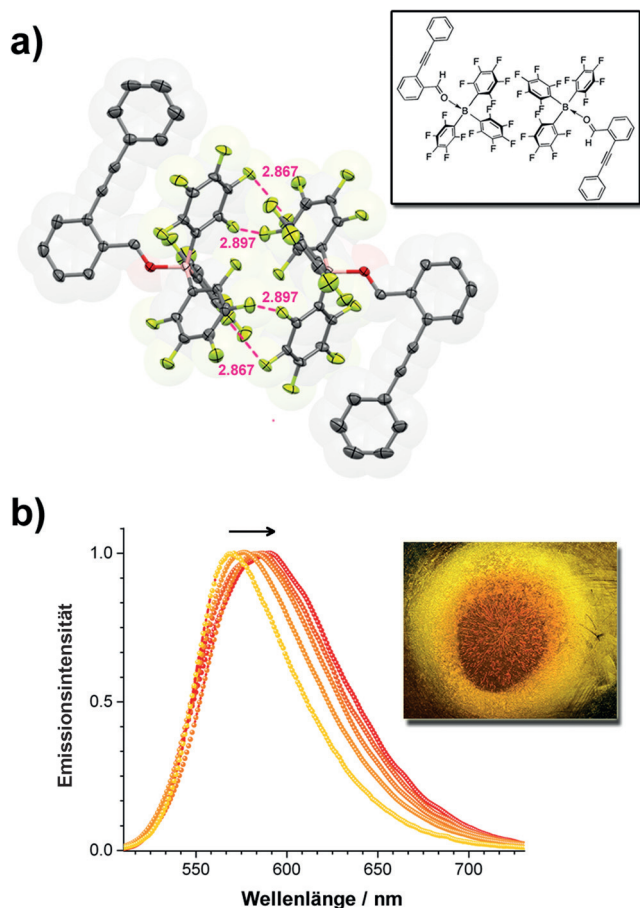


Abbildung 4. a) Aus der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse abgeleitete Packung von **2d**. Die kürzesten F-F-Wechselwirkungen sind mit gestrichelten Linien angedeutet. b) Veränderung der Festkörperphotolumineszenz von **2f** und Farbänderung von Orange nach Rot (Einschub) bei Druckerhöhung.

verteilung der Carbonyl-Boran-Addukte nach der Aggregation verändert (Abbildung S42), was zu dem emittierenden Zustand führt. Diese Umverteilung ist offenbar der entscheidende Prozess, um die strahlungslosen Übergänge zu vermeiden.

Dementsprechend sollte eine Beeinflussung der intermolekularen Interaktionen die photophysikalischen Eigenschaften im Festkörper verändern. Um diese Hypothese zu prüfen, wiederholten wir unsere spektropischen Messungen unter erhöhtem Druck. Bei Verbindungen mit kleiner optischer Bandlücke sind batho- oder hypsochrome Verschiebungen leichter zu identifizieren. Die Druckerhöhung induzierte im Feststoff **2f** Piezochromie, d.h. eine Rotverschiebung des Emissionsmaximums von 570 nm nach 590 nm (Abbildung 4b), einhergehend mit einem Farbwechsel von Orange nach Rot (Abbildung 4b, Einschub). Zermahlen der Probe stellte die ursprünglichen spektroskopischen Eigenschaften wieder her.

Zusammenfassend haben wir eine direkte Methode zur Erzeugung von Festkörperlumineszenz bei typischerweise nicht-emittierenden Carbonylverbindungen durch einfache Koordination der Lewis-Säure $B(C_6F_5)_3$ entwickelt. Unsere Methode ist kompatibel mit Edukten, die Doppel- oder

Dreifachbindungen enthalten. Kleine Änderungen an den Carbonylverbindungen führen zu einer Palette von Emissionsfarben, die mit hohen Quantenausbeuten das gesamte sichtbare Spektrum abdecken. Intermolekulare, vom $B(C_6F_5)_3$ bewirkte Wechselwirkungen führen darüber hinaus zu interessanten Phänomenen wie Piezochromie. Die kommerzielle Verfügbarkeit von $B(C_6F_5)_3$ und die Einfachheit unserer Methode erlauben die unkomplizierte Herstellung neuer Materialien mit verbesserten Festkörper-Fluoreszenzeigenschaften. Studien zur Entwicklung noch besserer Carbonylbasierter Architekturen sind derzeit im Gange.

Danksagung

C.R.N. und A.L.A. danken dem Fonds der Chemischen Industrie für ein Liebig-Stipendium. C.R.N., A.L.A. und C.E.L. danken Prof. Bunz und dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Heidelberg für die ausgezeichnete Unterstützung. M.M.H. dankt dem Fonds der chemischen Industrie für ein Promotionsstipendium sowie der Studienstiftung des deutschen Volkes.

Stichwörter: Aldehyde · Borane · Festkörperlumineszenz · Fluoreszenz · Piezochromie

Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, 55, 1196–1199
Angew. Chem. **2016**, 128, 1212–1216

- [1] S. B. Meier, D. Tordera, A. Pertegás, C. Roldán-Carmona, E. Ortí, H. J. Bolink, *Mater. Today* **2014**, 17, 217.
- [2] S. Chénais, S. Forget, *Polym. Int.* **2012**, 61, 390.
- [3] Z. M. Hudson, S. Wang, *Acc. Chem. Res.* **2009**, 42, 1584.
- [4] Y. Hong, J. W. Lam, B. Z. Tang, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, 40, 5361.
- [5] J. R. Lakowicz, *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, Springer, New York, **2007**.
- [6] J. Mei, Y. Hong, J. W. Y. Lam, A. Qin, Y. Tang, B. Z. Tang, *Adv. Mater.* **2014**, 26, 5429.
- [7] a) D. Li, H. Zhang, Y. Wang, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, 42, 8416; b) F. Jäkle, *Chem. Rev.* **2010**, 110, 3985; c) N. Boens, V. Leena, W. Dehaen, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, 41, 1130; d) S. Yamaguchi, A. Wakamiya, *Pure Appl. Chem.* **2006**, 78, 1413; e) A. Wakamiya, S. Yamaguchi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2015**, 88, 1357.
- [8] G. Zhang, G. M. Palmer, M. W. Dewhirst, C. L. Fraser, *Nat. Mater.* **2009**, 8, 747.
- [9] a) G. C. Welch, R. Coffin, J. Peet, G. C. Bazan, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 10802; see also: b) G. C. Welch, G. C. Bazan, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 4632; c) P. Zalar, Z. H. Henson, G. C. Welch, G. C. Bazan, T. Q. Nguyen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 7495; *Angew. Chem.* **2012**, 124, 7613.
- [10] D. J. Parks, W. E. Piers, M. Parvez, R. Atencio, M. J. Zaworotko, *Organometallics* **1998**, 17, 1369.
- [11] D. W. Stephan, G. Erker, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 46; *Angew. Chem.* **2010**, 122, 50.
- [12] a) X. Yang, C. L. Stern, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 10015; b) D. J. Parks, W. E. Piers, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 9440; bezüglich der einzigartigen Eigenschaften von $B(C_6F_5)_3$ siehe die folgenden Übersichten: c) W. E. Piers, T. Chivers, *Chem. Soc. Rev.* **1997**, 26, 345; d) W. E. Piers, *Adv. Organomet. Chem.* **2004**, 52, 1; e) G. Erker, *Dalton Trans.* **2005**, 1883; f) W. E. Piers, A. J. V. Marwitz, L. G. Mercier, *Inorg. Chem.* **2011**, 50, 12252.

- [13] a) G. G. Guilbault, *Practical Fluorescence*, 2. Aufl., M. Dekker, New York, **1990**; b) R. P. Haugland, *Handbook of Fluorescent Probes and Research Products*, Molecular Probes, Eugene, **2002**; c) B. Valeur, *Molecular Fluorescence: Principle and Applications*, Wiley-VCH, Weinheim, **2002**; d) J. Malkin, *Photophysical and Photochemical Properties of Aromatic Compounds*, CRC, Boca Raton, **1992**; e) *Handbook of Organic Photochemistry and Photobiology* (Hrsg.: W. M. Horspool, P.-S. Song), CRC, Boca Raton, **1995**.
- [14] B. Z. Tang, A. Qin, *Aggregation-Induced Emission: Fundamentals*, Wiley-VCH, Weinheim, **2013**.
- [15] Das Abklingen von Festkörperfluoreszenz verläuft im Allgemeinen multiexponentiell aufgrund der multiplen Deaktivierungspfade.
- [16] CCDC 1419191 – 1419196 enthalten die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos beim Cambridge Crystallographic Data Centre über www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif erhältlich.

Eingegangen am 9. September 2015
Online veröffentlicht am 10. Dezember 2015