

- [22] R. Englman, J. Jortner, *Mol. Phys.* **1970**, *18*, 145.
 [23] Das Auftragen des Logarithmus des Kehrwerts der Triplettzustand-Lebensdauer gegen die Triplettenergie liefert bei nicht alkinsubstituierten $[\text{Ru}^{\text{II}}\text{bis(terpy)}]$ -Komplexen in Übereinstimmung mit dem Energielücken-Gesetz eine vernünftige Gerade. Aus ihrer Steigung ließ sich die für eine nicht alkinsubstituierte Verbindung mit bekannter Triplettenergie erwartete Lebensdauer τ_0 des Triplettzustands abschätzen. Anschließend wurde die Größe des Stabilisierungseffekts (τ/τ_0) ermittelt, indem man diese extrapolierte Lebensdauer mit der Lebensdauer τ eines alkinsubstituierten Komplexes mit gleicher Triplettenergie verglich.
 [24] Die spektroskopische Charakterisierung erfolgte bei $[(\text{Co}^{\text{II}}/\text{Co}^{\text{III}})\text{bis(terpy)}]$ spektroelektrochemisch und bei **Ru(1)** und **Ru(2)** durch pulsradiolytische Elektronen-Reduktion.

Lumineszenz durch Elektronentransfer-aktivierung: fluoreszente Donor/Acceptor-substituierte stilbenoide Verbindungen mit pyrenoiden und heteroaromatischen Teilstrukturen**

Andreas Knorr und Jörg Daub*

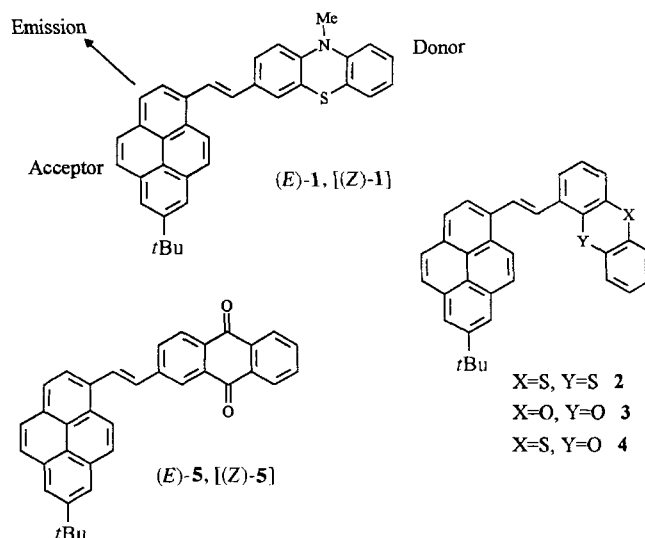
Professor Paul von Ragué Schleyer zum 65. Geburtstag gewidmet

Das Donor/Acceptor-Prinzip erlangte grundlegende Bedeutung für die Chemie und Physik chromogener Verbindungen, denn es beschreibt sowohl das Absorptionsverhalten von Verbindungen mit auxochromen und antiauxochromen Gruppen als auch das Entstehen nichtlinear-optischer (NLO) Effekte (molekulare Hyperpolarisierbarkeit)^[1]. Donor- und Acceptorgruppen führen jedoch nicht nur zur Polarisierung konjugierter π -Elektronensysteme, sie können auch zur Abgabe oder Aufnahme von Elektronen unter Bildung von Radikalkationen bzw. Radikalanionen beitragen. Im weitesten Sinne ist der Basisprozeß der artifiziellen und natürlichen Photosynthese (photochemisch induzierte Ladungstrennung) auf dieses Strukturprinzip zurückzuführen^[2], und es dient auch als Grundlage für die Entwicklung von Modellsystemen^[3]. Die im Radikalanionen/Radikalkationen-Paar gespeicherte Energie kann auch die Emission von elektromagnetischer Strahlung bewirken, ein Vorgang, der in Lösung als elektrochemisch induzierte Lumineszenz (ECL)^[4] vorkommt und derzeit intensiv für die Anwendung polymerer und oligomerer Verbindungen in lichtemittierenden Bauteilen untersucht wird^[5]. Der folgende Beitrag berichtet über neue maßgeschneiderte Donor/Acceptor-substituierte stilbenoide Verbindungen, deren „optoelektronische“ Multifunktionalität durch die elektronentransferaktiven Donor- und Acceptor-teilstrukturen und durch die lumineszente Substruktur geprägt wird. Diese Verbindungen wurden mit elektrochemischen und optoelektrochemischen Methoden untersucht, um damit die Zusammenhänge zwischen Elektronenübertragung, Elektronenstruktur und Molekülstruktur aufzuklären mit dem Ziel, Verbindungen und Materialien für die Umwandlung elektrochemischer Energie in photonische Energie zu entwickeln^[6].

[*] Prof. Dr. J. Daub, Dr. A. Knorr
 Institut für Organische Chemie der Universität
 Universitätsstraße 31, D-93040 Regensburg
 Telefax: Int. + 941/943-4984
 E-mail: joerg.daub@chemie.uni-regensburg.de

[**] A. K. dankt der Stiftung Stipendien-Fonds des Verbandes der Chemischen Industrie, Frankfurt, für ein Doktorandenstipendium. Diese Untersuchungen wurden vom Bundesministerium für Forschung und Technologie (Förderkennzeichen 03N1004C6) und von der Bayerischen Staatsregierung (Sonderprogramm für Infrastrukturmaßnahmen) gefördert.

Die Stilbenoide **1–4** enthalten jeweils den Pyrenchromophor als Acceptor und Phenothiazin-, Thianthren-, Dibenzodioxin- oder Phenoxathiin-Teilstrukturen als Donoren. Diese kombinierten Einheiten lassen gutes Emissionsverhalten erwarten^[7].



Pyrenylvinylanthrachinon **5** ist zum Vergleich in die Untersuchungen miteinbezogen worden. Die Verbindungen **1–5** wurden durch Wittig-Reaktionen aus geeigneten Vorstufen synthetisiert. Die Trennung der (E)/(Z)-Isomere erfolgte über konventionelle Säulenchromatographie an Kieselgel^[8].

Die cyclovoltammetrischen Messungen zeigen, daß die Bildung der Radikalkationen von **2–4** nicht aus der Oxidation des heterocyclischen Strukturteils resultiert, sondern aus der der Pyren-teilstuktur: Die Radikalkationen entstehen bei einem für Pyrenverbindungen typischen Potential, und der Prozeß ist irreversibel. Auch die Oxidation der Anthrachinonderivate (Z)-**5** und (E)-**5** ist irreversibel. Im Falle der Phenothiazinderivate **1** beobachtet man die für das heterocyclische Grundgerüst typischen reversiblen Oxidationsstufen. Der Elektronentransfer im Reduktionsbereich wird erwartungsgemäß bei **1–4** durch die Pyren-teilstuktur bestimmt. Bei den Anthrachinonderivaten (Z)-**5** und (E)-**5** hingegen erhält man drei reversible Reduktionswellen im Cyclovoltammogramm, wobei die ersten beiden Elektronenübertragungen auf die Anthrachinon-, die dritte Elektronenübertragung jedoch auf die Pyreneinheit zurückgeführt werden kann (Tabelle 1).

Generell findet man bei allen elektrochemischen Prozessen von **1–5** eine Verschiebung der Elektronenübertragungsprozesse zu niedrigeren Potentialen gegenüber den Werten der unsubstituierten Elektrophoren, ein Hinweis für die Anhebung der höchsten besetzten Orbitale und/oder eine Absenkung der tiefsten unbesetzten Orbitale im Vergleich zu denen der Stammverbindungen (Tabelle 1).

Diese Beobachtung wird durch spektroelektrochemische Untersuchungen weiter bestätigt. Reversible Prozesse auf der Zeitskala der Spektroelektrochemie werden für die Oxidation von (E)-**1** zum Radikalkation sowie für die Reduktion von **2–5** zum Radikalanion gefunden. Die spektralen Daten zeigen in allen Fällen außer bei (Z)-**5** sowohl im Hinblick auf die Lage der Banden als auch die Struktur der Spektren beachtliche Unterschiede gegenüber denen der unsubstituierten Elektrophoren (Tabelle 2). Insbesondere die langwelligsten Absorptionsbanden von **1–5** sind im Vergleich zu denen der unsubstituierten

Tabelle 1. Ausgewählte, durch cyclovoltammetrische Messungen ermittelte elektrochemische Daten. Foc = Ferrocen.

	E/mV vs FOC	E_{pc}	E_{pa}	$E_{1/2}$
(Z)-1 [a]	Ox. 1	235	326	280
	Ox. 2	573	686	630
	Red. 1	–2339	–2241	–2290
	Red. 2	–2570	–2525, –695	–
(E)-1 [a]	Ox. 1	223	287	255
	Ox. 2	569	686	625
	Red. 1	–2306	–2238	–2270
	Red. 2	–2585	–2530, –481	–
(Z)-5 [a]	Ox.	546	840	–
	Red. 1	–1320	–1250	–1285
	Red. 2	–1905	–1826	–1865
	Red. 3	–2466	–2408	–2435
(E)-5 [a]	Ox.	530	755	–
	Red. 1	–1297	–1236	–1265
	Red. 2	–1844	–1783	–1815
	Red. 3	–2462	–2381	–2420
2 [a]	Ox.	–	705	–
	Red. 1	–2176	–2113	–2145
	Red. 2	–2450	–2347	–
3 [a]	Ox.	595	680	–
	Red. 1	–2215	–2154	–2185
	Red. 2	–2510, –2600	–2530, –495	–
4 [a]	Ox.	605	685	–
	Red. 1	–2235	–2176	–2205
	Red. 2	–2605	–2535, –2440, –710, –505	–

[a] Cyclovoltammetrisch bestimmte Halbstufenpotentiale $E_{1/2}$ [mV] der Stammverbindungen: Pyren: Red. –2535, Ox. (E_{pa}) 910; *N*-Methylphenothiazin: Ox. 325; 9,10-Anthrachinon: Red. 1 –1320, Red. 2 –1920; Thianthren: Ox. 835; Dioxin: Ox. 995; Phenoxathiin: Ox. 800.

Stammverbindungen deutlich bathochrom verschoben (Tabelle 2). Dies deutet darauf hin, daß nicht Teilstrukturen, sondern der gesamte Chromophor für die optischen Eigenschaften bestimmend ist. Bei (Z)-5 hingegen können durchaus Analogien zum unsubstituierten Anthrachinon gesehen werden, so daß hier wohl von einem typischen Anthrachinon-Semichinon-Spektrum gesprochen werden kann, ein Effekt, der auf eine deutliche Verdrillung der Molekülstruktur hinzuweisen scheint.

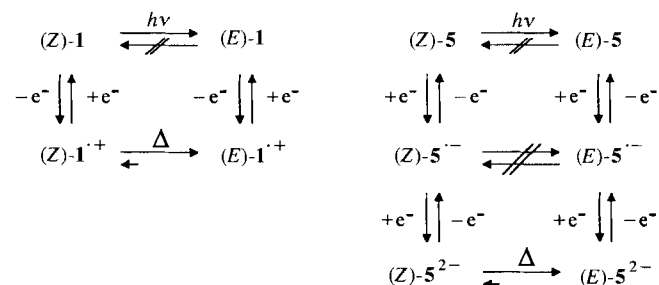
Die *cis*-Stilbene (Z)-1 und (Z)-5 weisen photochemische „One-Way“-Isomerisierungen auf^[9]: Bestrahlt man die (Z)-Verbindung in Lösung (Cyclohexan oder Acetonitril), so wird

Tabelle 2. Spektroelektrochemisch ermittelte UV/Vis/NIR-Daten der Radikalanionen sowie UV/Vis-Daten der Neutralverbindungen. Isosb. Pkt. = Isosbestischer Punkt.

Prozeß [a]	Neutralverb. λ [nm] (log ϵ) [b]	Radikalanion λ [nm] [c]	Isosb. Pkt. λ [nm] [c]
SN \rightarrow SN ^{•+}	/	846	331
(E)-1 \rightarrow (E)-1 ^{•+}	398 (4.5), 358 (sh), 287 (4.4), 236 (4.6)	1115	443
An \rightarrow An ^{•–}	/	980	337
(Z)-5 \rightarrow (Z)-5 ^{•–}	425 (3.6), 343 (4.3), 327 (sh), 275 (sh), 265 (4.6), 241 (4.7)	1025	444
(E)-5 \rightarrow (E)-5 ^{•–}	436 (4.4), 370 (4.6), 295 (sh), 278 (sh), 235 (4.8)	1111	504
P \rightarrow P ^{•–}	/	1030	339
2 \rightarrow 2 ^{•–}	375 (4.4), 283 (4.3), 235 (4.6)	1305	418
3 \rightarrow 3 ^{•–}	375 (4.6), 286 (4.4), 233 (4.7)	1325	416
4 \rightarrow 4 ^{•–}	375 (4.6), 285 (4.4), 233 (4.8)	1345	420

[a] Zur besseren Vergleichbarkeit sind die Daten für die unsubstituierten Elektrophore ebenfalls aufgeführt: SN = *N*-Methylphenothiazin, An = 9,10-Anthrachinon, P = Pyren. [b] Messungen in Acetonitril; sh = Schulter; in der Tabelle nicht aufgeführt: (Z)-1 UV/Vis: λ [nm] (log ϵ): 386 (sh), 342 (4.2), 326 (sh), 274 (4.4), 267 (4.4), 242 (4.5). [c] Es sind nur die langwelligsten Absorptionen und isosbestischen Punkte der Radikalanionen aufgeführt.

ausschließlich das (E)-Isomer gebildet (Identifikation durch Vergleich mit den Spektren des reinen (E)-Isomers), während die Bestrahlung des (E)-Isomers keine Veränderungen in den UV-Spektren hervorrufen. Bei der spektroelektrochemischen Untersuchung dieser cisoiden Stilbene konnte bei der Oxidation von (Z)-1 zum Radikalkation die Isomerisierung zum (E)-Isomer beobachtet werden, wobei nach Abschluß des spektroelektrochemischen Experiments das UV-Spektrum von neutralem (E)-1 beobachtet wird (Schema 1). Auch bei der Reduktion von



Schema 1. Isomerisierungsverhalten von (Z)-1 und (Z)-5 unter Bestrahlung und Elektronentransfer.

(Z)-5 zum Dianion erhält man nach Abschluß des Prozesses eindeutig das Spektrum des Dianions von (E)-5, nach Beendigung des Experiments findet man ferner die UV-Absorptionen von (E)-5. Demgegenüber ist das Radikalanion von (Z)-5 konfigurationsstabil. Man kann also feststellen, daß die „One-Way“-Isomerisierungen nicht nur durch photochemische Einflüsse, sondern sowohl durch reduktive als auch durch oxidative Elektronentransfer-Prozesse hervorgerufen werden können.

Neben dem elektrochemischen und spektroelektrochemischen Verhalten sind insbesondere die Fluoreszenzeigenschaften dieser Verbindungen von Interesse. (Experimentelle optische Daten: Tabelle 3; Bedingungen: siehe *Experimentelles*). Neben

Tabelle 3. Aus Emissions- und ECL-Messungen ermittelte Daten; siehe auch Abb. 1.

λ_{em} [nm]	Emission	Excimer [a]	ECL
(E)-1	593 [b]	620	600
2	455, 555 (sh)	550	525
3	433, 447	545	510
4	439 (sh), 456, 525 (sh)	541	523

[a] Es sind ca.-Werte angegeben. [b] Nicht korrigiert; korrigiertes Emissionsmaximum liegt jenseits von 600 nm.

der herkömmlichen Emissionsbande konnte in fast allen Fällen bei konzentrationsabhängigen Messungen in unterschiedlichen Lösungsmitteln (Cyclohexan, Methylenchlorid und Acetonitril) eine Excimeremission nachgewiesen werden, ein Verhalten, das für pyrenoide Verbindungen nicht unüblich ist^[10].

Bemerkenswert ist desweiteren, daß in allen Fällen außer für 5 (keine Emission in Acetonitril) auch eine elektrochemische Aktivierung zur Bildung eines angeregten Zustands möglich ist. Während für (E)-1 die ECL-Kurve mit den optischen Spektren übereinstimmt, ist dies für die Verbindungen 2–4 nicht der Fall: Hier legt der Vergleich der elektrochemischen und optischen Experimente vielmehr nahe, daß bei der elektrochemischen Erzeugung der Leuchterscheinung die Emission im wesentlichen auf die Bildung eines Excimers zurückzuführen ist (Tabelle 3, Abb. 1), zumal die hier elektrochemisch in das System einge-

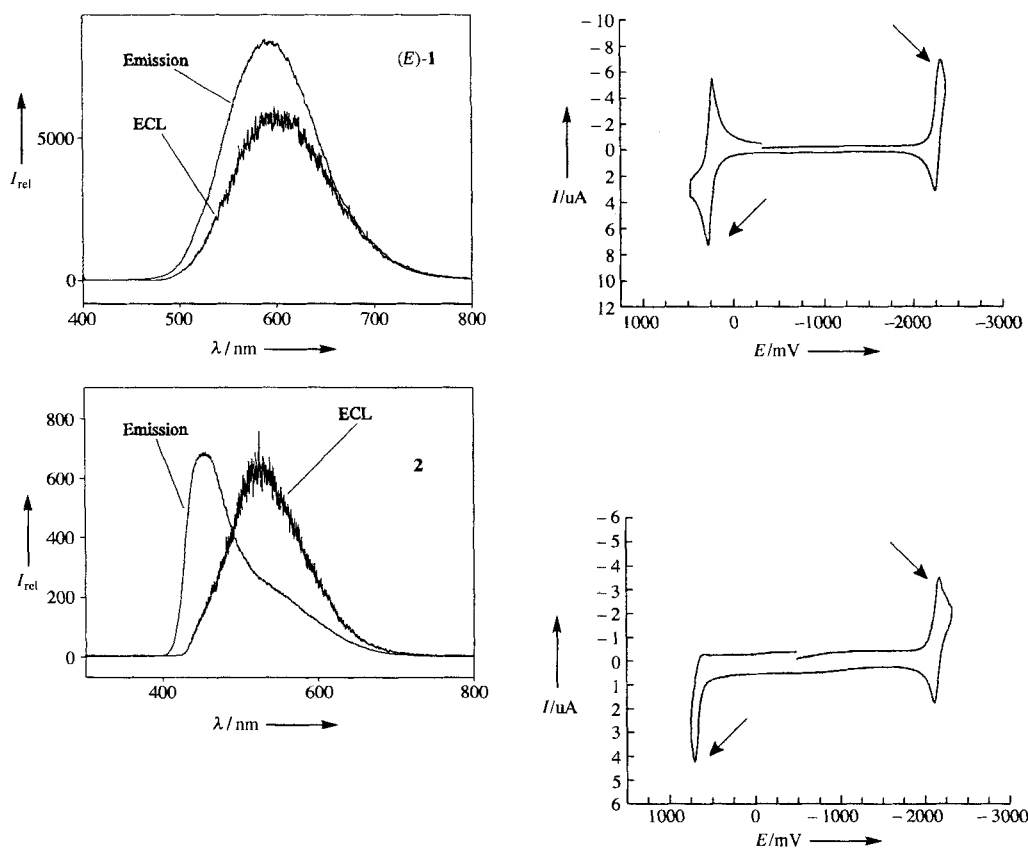


Abb. 1. Links: Vergleich der ECL- und Emissionsspektren von (E)-1 und 2; Bedingungen siehe Experimentelles. Rechts: korrespondierende Cyclovoltammogramme mit angegebenen Sprungpotentialen (Pfeile).

brachte Energie nicht mehr für die direkte Populierung des S_1 -Zustandes der monomeren Spezies ausreichen sollte. Desweiteren liegt in dem einer Elektronenübertragung vorausgehendem Begegnungskomplex sicherlich eine Struktur zugrunde, die der Geometrie eines Excimers relativ nahe kommt.

Experimentelles

Cyclovoltammetrie: Solvens Acetonitril; Potentialangaben [mV] gegen Ferrocen (FOC): reversibles Halbstufenpotential $E_{1/2}$, anodische und kathodische Peakpotentiale E_{pa} und E_{pc} . Meßbedingungen: Raumtemperatur, Vorschubgeschwindigkeit: 250 mVs^{-1} , Arbeitselektrode: Platinscheibenelektrode, Quasireferenzelektrode: Ag/AgCl, Gegenelektrode: Platinspiralelektrode; Leitsalz: 0.1 M Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat (TBAHFP).

Optische Spektren: Alle Messungen in Acetonitril als Solvens. Die Emissionsspektren sind korrigiert. Verwendete Konzentrationen: zwischen 5×10^{-5} und $5 \times 10^{-6} \text{ M}$. Anregungswellenlänge: (E)-1: 398 nm, 2-4: 375 nm (diese Anregungswellenlängen wurden auch bei der Messung der Excimeremission verwendet). Wegen der vergleichsweise geringen Löslichkeit ist eine Angabe der Lage der Excimeremission nur relativ grob möglich, da diese Bande nur als zusätzliche Schulter im Vergleich zum normalen Emissionsspektrum auftaucht (Bestimmung aus Konzentrationsreihen).

ECL: Die ECL-Spektren wurden durch wechselseitiges Anlegen des durch Cyclovoltammetrie bestimmten Oxidations- und Reduktionspotentials für eine Zeitspanne von je 20 ms in ungerührter Lösung in einer eigens hierfür konstruierten Zelle [11] aufgenommen. Verwendete Konzentrationen: 1×10^{-3} bis $1 \times 10^{-4} \text{ M}$, Leitsalz: 0.1 M TBAHFP.

Eingegangen am 12. Mai,
veränderte Fassung am 22. August 1995 [Z 7979]

Stichworte: Elektronentransfer · Isomerisierungen · Lumineszenz · Pyrene · Stilbenoide

- [1] H. Zollinger, *Color Chemistry – Syntheses, Properties and Applications of Organic Dyes and Pigments*, 2. Aufl., VCH, Weinheim, 1991.
- [2] Primary Events in Photosynthesis (*Isr. J. Chem.* **1992**, 32, 369–518).
- [3] M. R. Wasielewski, M. P. O'Neil, D. Gosztola, M. P. Niemczyk, W. A. Svec, *Pure Appl. Chem.* **1992**, 64, 1319–1325; D. Gust, T. A. Moore, *Adv. Photo-*

chem. **1991**, 16, 1–65; L. Sung, I. von Gersdorff, D. Niethammer, P. Tian, H. Kurreck, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 2396–2399; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 2318–2320.

- [4] T. Kuwana, *Electroanal. Chem.* **1966**, 1, 197–240; D. M. Hercules, *Acc. Chem. Res.* **1969**, 2, 301–307; L. R. Faulkner, *Int. Rev. Sci. Phys. Chem. Ser. Two* 1975–1976 **1975**, 9, 213–263; F. Pragst, *Z. Chem.* **1978**, 18, 41–50; L. R. Faulkner, A. J. Bard, *Electroanal. Chem.* **1977**, 10, 1–95.
- [5] J. H. Burroughes, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. N. Marks, K. Mackay, R. H. Friend, P. L. Burns, A. B. Holmes, *Nature* **1990**, 347, 539–541.
- [6] J. Pommerehne, H. Vestweber, W. Guss, R. F. Mahrt, H. Bässler, M. Porsch, J. Daub, *Adv. Mater.* **1995**, 7, 551–554.
- [7] B. M. Krasovitskii, B. M. Bolotin, *Organic Luminescent Materials*, VCH, Weinheim, 1988.
- [8] A. Knorr, Dissertation, Universität Regensburg, 1995.
- [9] G. Bartocci, U. Mazzucato, A. Spalletti, G. Orlandi, G. Poggi, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1992**, 88, 3139–3144; T. Arai, T. Karatsu, H. Misawa, Y. Kuriyama, H. Okamoto, T. Hiresaki, H. Furuuchi, H. Zeng, H. Sakuragi, K. Tokumaru, *Pure Appl. Chem.* **1988**, 60, 989–998.
- [10] T. Förster, *Angew. Chem.* **1969**, 81, 364–374; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1969**, 8, 333; T. J. Maloy, A. J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, 93, 5968–5981.
- [11] S. Hien, Dissertation, Universität Regensburg, 1995.