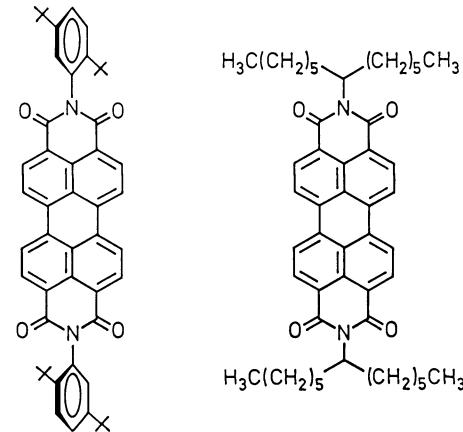


*Chimia* 43 (1989) 6–9  
© Schweizerischer Chemiker-Verband; ISSN 0009-4293

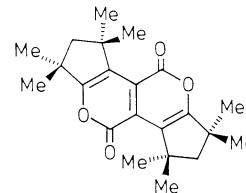
# **Elektronentransfer(ET)-Verhalten von Fluoreszenzfarbstoffen – untersucht am Beispiel von Perylenbisdicarboximiden und einem Dioxaindenoindendion mit Cyclovoltammetrie und mit UV/VIS-Spektroelektrochemie\*\***

Josef Salbeck, Horst Kunkely, Heinz Langhals, Rolf W. Saalfrank und Jörg Daub\*

**Abstract:** *N,N'-Bis(2,5-di-*tert*-butylphenyl)-3,4:9,10-perylenebis(dicarboximide)* (**1a**), *N,N'-bis(1-hexylheptyl)-3,4:9,10-perylenebis(dicarboximide)* (**1b**), and *1,1,3,3,6,6,8,8-octamethyl-1,2,3,6,7,8-hexahydro-5,10-dioxaindene[5,4-*e*]indene-4,9-dione* (**2**) have been used to study the electron-transfer behaviour of fluorescent dyes by cyclovoltammetry and by UV/VIS-spectroelectrochemistry in absorption and emission. Absorption spectra are reported for the ionic species,  $1^{\ominus\ominus}$ ,  $1^{\ominus\ominus}$ ,  $1^{\oplus\oplus}$ , and  $2^{\ominus\ominus}$ . Compounds **1** and **2** exhibit distinctive electrochemiluminescent behaviour.



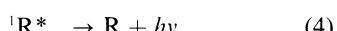
1a 1b



2

von hohen Emissionsquantenausbeuten des Fluoreszenzfarbstoffs. Auch sollten die Verbindungen chemisch sowie photochemisch stabil sein und möglichst reversibles ET-Verhalten aufweisen.

### *Schema 1*



Fluoreszenzfarbstoffe mit der Perylen-bis(dicarboximid)-Grundstruktur empfehlen sich für Untersuchungen im Hinblick auf ECL-Verwendbarkeit: Sie weisen hohe chemische und photochemische Stabilität und hohe Fluoreszenzquantenausbeuten auf, und auch die Löslichkeit ist bei entsprechender Substitution an den Stickstoffatomen hinreichend<sup>[5,6]</sup>. Deshalb haben wir nun die ECL von *N,N'*-Bis(2,5-di-*tert*-butylphenyl)-3,4:9,10-perylenbis(dicarboximid) **1a**<sup>[7]</sup> und von *N,N'*-Bis(1-hexylheptyl)-3,4:9,10-perylenbis(dicarboximid) **1b**<sup>[8]</sup> mittels Cyclovoltammetrie und UV/VIS-Spektroelektrochemie erforscht. Die Verbindung **1a** lag als Gemisch beider Diastereomere vor. In

Für die Experimente benutzten wir die bereits beschriebenen elektrochemischen und spektroelektrochemischen Messanordnungen<sup>[10]</sup>: Absorptions-UV/VIS-Spektroelektrochemie in Dünnschichtzelle mit optisch transparenten Elektroden (ITO = Indium-zinn-oxid); Emissions-UV/VIS-Spektroelektrochemie in ungeteilter Zelle mit Platinelektroden (Arbeitselektrode 4 × 8 mm) und Ag/AgCl-Referenzelektrode, modifizierte Zelle aus Lit.<sup>[11]</sup>. Die Elektrochemilumineszenzmessungen wurden in ruhender Lösung mit einem periodischen Rechtecksignal bei Potentialänderungen zwischen den durch Cyclovoltammetrie bestimmten Werten für die Radikal anion- und Radikalkationbildung durchgeführt. Die Pulsdauer wurde dabei zwischen 10 und 100 ms variiert.

### Cyclorvoltammetrie (CV)

Das Arylimid **1a** wird cyclovoltammetrisch reversibel zum Radikal anion **1a**<sup>•-</sup> ( $E_{1/2} = -925$  mV) und zum Dianion **1a**<sup>2-</sup> ( $E_{1/2} = -1150$  mV) reduziert, ebenfalls reversibel erfolgt die Bildung des Radikations **1a**<sup>•+</sup> bei einem Halbstufenpotential  $E_{1/2} = +1250$  mV (Tabelle 1, Fig. 1). Das Alkylimid **1b** zeigt nahezu gleiches Verhalten, die einzelnen Potentialstufen sind von denen von **1a** nur unwesentlich verschieden (Tabelle 1). Die Potentialdifferenzen für die jeweilige Bildung von Radikal anion und Radikalkation betragen: **1a**,  $\Delta E = 2,18$  V; **1b**,  $\Delta E = 2,19$  V. Das Radik-

kalanion  $2^{\bullet\ominus}$  wird ebenfalls reversibel (Diffusionskontrolle;  $E_{1/2} = -1670$  mV) gebildet. Im Gegensatz dazu folgt der Bildung des Radikalkations  $2^{\bullet\oplus}$  ein irreversibler chemischer Reaktionsschritt, so dass erst bei einem Scan  $> 10$  V/s ein reversibles Signal mit Peakstromverhältnis von 1 erhalten wird ( $E_{1/2} = +1060$  mV) (Tabelle 1, Fig. 2).

Tabelle 1. Elektrochemische Eigenschaften der Verbindungen **1a**, **1b** und **2** [in Acetonitril,  $c \approx 3 \cdot 10^{-4}$  M, Leitsalz TBAHFP (Tetrabutylammonium-hexafluorophosphat);  $E_{1/2}$  in mV vs. FOC (Ferrocen)].

	Radikal anion	Dianion	Radikalkation
<b>1a</b>	-925	-1150	+1250
<b>1b</b>	-980	-1215	+1210
<b>2</b>	-1670	-	+1060

#### UV/VIS-Spektroelektrochemie

Die spektroelektrochemischen Untersuchungen bestätigen durch die isosbestischen Punkte ebenfalls die chemische Reversibilität der elektrochemischen Elektronentransferprozesse. Das bei einem Potential von -1050 mV erzeugte Radikal anion von **1a** absorbiert bei  $\lambda_{\max} = 696$  nm (Fig. 3)<sup>[12]</sup>. Die intensivste Bande für das Dianion **1a**<sup>2-</sup> (Erzeugungspotential -1350 mV) liegt bei  $\lambda_{\max} = 564$  nm (Fig. 4). Das Radikalkation **1a**<sup>•+</sup> (Erzeugungspotential +1350 mV) absorbiert bei  $\lambda_{\max} = 583$  nm (Tabelle 2). Wiederum unterscheiden sich die Elektronenspektren der Radikal anionen und der Neutralverbindungen von **1a** und **1b** nur wenig.

Tabelle 2. UV/VIS-Spektroelektrochemie der Fluoreszenzfarbstoffe **1a**, **1b** und **2**:  $\lambda_{\max}$  [nm], elektrochemisches Erzeugungspotential [mV] in runden Klammern [in Acetonitril  $c = 3 \cdot 10^{-4}$  M, Leitsalz TBAHFP 0.1 M, vs. FOC (Ferrocen)].

	Neutral- verbindung	Radikal- anion	Dianion	Radikalkation
<b>1a</b>	452, 482 518	(-1050) 678(s), 696 705(s), 761, 791	(-1350) 530(s), 564 596(s), 641	(+1350) 583
<b>1b</b>	452, 482 518	(-1050) 679(s), 699 707(s), 764, 794	(-1350) 535(s), 566 589(s), 637	(+1350) 587
<b>2</b>	402(s), 415 440(s)	(-1800) 367(s), 384 550, 598	-	-

Die elektrochemische Reduktion von **2** bei einem Potential von -1800 mV führt zu einer Spezies mit Absorptionen bei  $\lambda_{\max} = 550$  und 598 nm, die dem Radikal anion  $2^{\bullet\ominus}$  zuzuordnen sind (Fig. 5, Tabelle 2). Die bereits durch Cyclovoltammetrie angezeigte geringe Lebensdauer von  $2^{\bullet\ominus}$  verhindert unter den hier gegebenen Messbedingungen die spektroskopische Identifizierung.

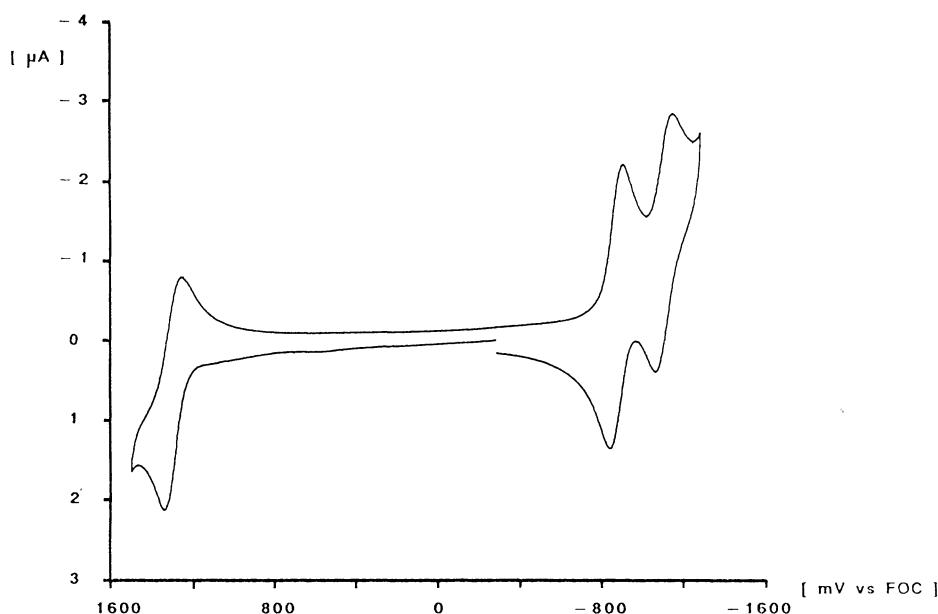


Fig. 1. Cyclovoltammogramm von **1a** in Acetonitril,  $c \approx 3 \cdot 10^{-4}$  M, Leitsalz TBAHFP (Tetrabutylammonium-hexafluorophosphat), Scan 50 mV/s.

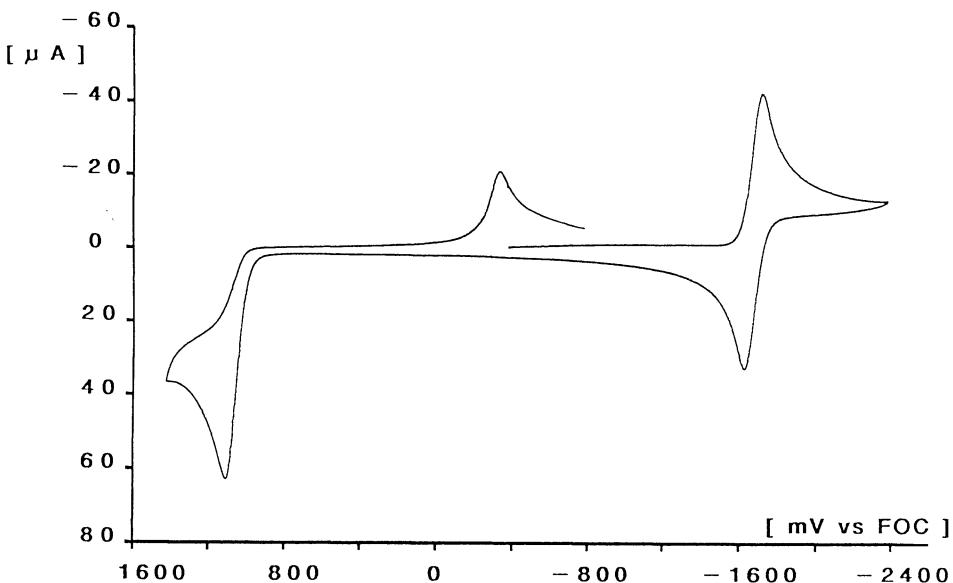


Fig. 2. Cyclovoltammogramm von **2** in Acetonitril,  $c \approx 3 \cdot 10^{-4}$  M, Leitsalz TBAHFP, Scan 50 mV/s.

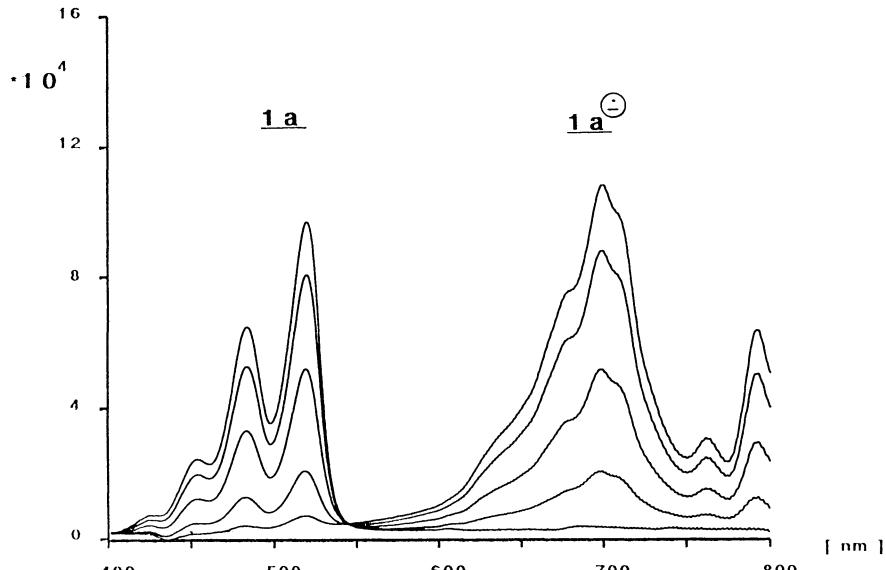


Fig. 3. UV/VIS-Spektroelektrochemie von **1a**, Bildung des Radikal anions aus der Neutralverbindung (in Acetonitril,  $c \approx 3 \cdot 10^{-4}$  M, Leitsalz TBAHFP).

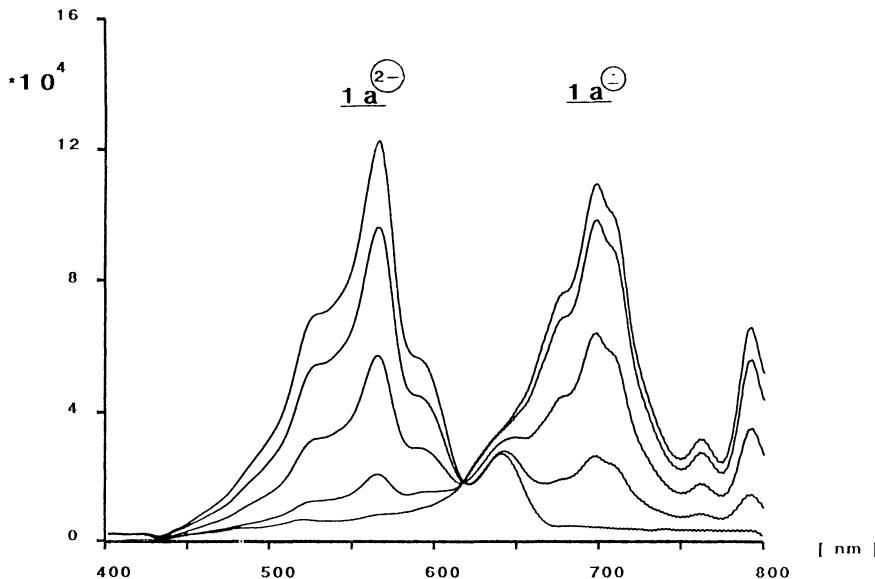


Fig. 4. UV/VIS-Spektroelektrochemie von **1a**, Bildung des Dianions aus dem Radikal anion (in Acetonitril,  $c \approx 3 \cdot 10^{-4}$  M, Leitsalz TBAHFP).

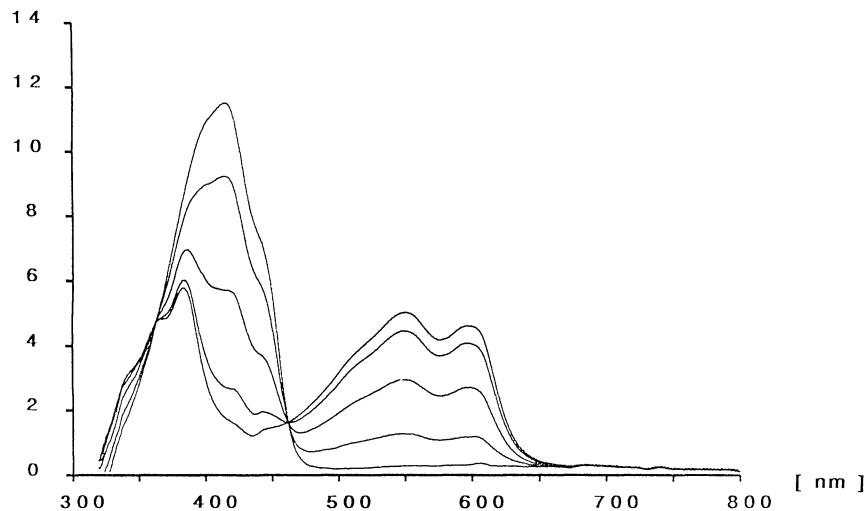
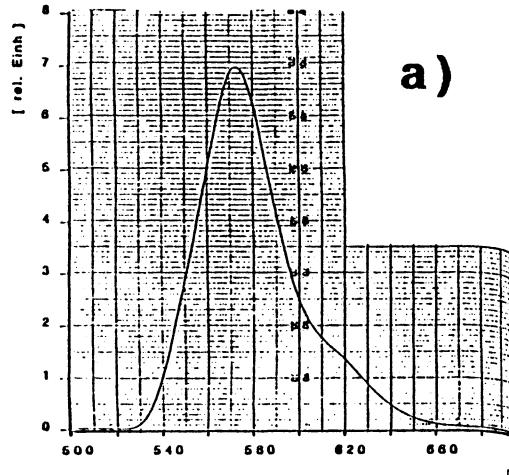


Fig. 5. UV/VIS-Spektroelektrochemie von **2**, Bildung des Radikal anions aus der Neutralverbindung (in Acetonitril,  $c \approx 3 \cdot 10^{-4}$  M, Leitsalz TBAHFP).

### Elektrochemisch ausgelöste Chemilumineszenz (ECL)

Alle drei Verbindungen geben unter den Bedingungen schnell wechselnder Potentiale deutliche Emission im sichtbaren Bereich. Die Emissionsspektren (siehe Fig. 6) entsprechen nahezu den durch photochemische Anregung erhaltenen Emissionspektren (vgl. Fig. 7). Eine Abschätzung der energetischen Verhältnisse anhand von

$$\begin{aligned} -\Delta H &= \Delta E^0 - T \Delta S \\ \Delta E^0 &= E^0(R^{\circ\oplus}/R) - E^0(R/R^{\circ\ominus}) \end{aligned} \quad (5)$$

ergab (Tabelle 3), dass in den gewählten Beispielen die elektrochemisch gespeicherte Energie für die Besetzung des Singulettzustands ausreichen sollte und ein Reaktionsverlauf nach (1) und (4) wahrscheinlich ist. Bemerkenswert ist die lang-

Tabelle 3. Elektrochemisch und photochemisch induzierte Lumineszenz (energetische Betrachtung anhand Gleichung (5)).

	$\Delta E^0$ [V]	$-\Delta H^a$ [eV]	$\Delta E_s^{a,b}$ [eV]	$\Delta E_s^c$ [eV]
<b>1a</b>	2.18	2.08	2.07	2.16
<b>1b</b>	2.19	2.09	1.98	1.97
<b>2</b>	2.73	2.73	2.44	2.44

<sup>a)</sup> Für  $T \Delta S$  wird 0.10 eV eingesetzt.<sup>[13]</sup> <sup>b)</sup> Emission (Peakmaximum), elektrochemisch erzeugt. <sup>c)</sup> Emission (Peakmaximum), photochemisch erzeugt.

wellige Emission, wie sie am Beispiel der Verbindung **1b** ( $\lambda_{\max} = 735$  nm) in Fig. 6 gezeigt ist. Dieses Signal könnte auf ein intermediär entstehendes Excimer zurückzuführen sein. Weitere Untersuchungen zum Mechanismus der Reaktionen und im Hinblick auf mögliche Anwendungen bei Elektronentransfer- und Energietransfer-Prozessen sind im Gange.

Eingegangen am 1. Dezember 1988 [FC 154]

- [1] Übersicht Farbstoffchemie: H. Zollinger: *Color Chemistry*. VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim (1987).
- [2] a) Lichtsammelapparat: K. Sauer, *Acc. Chem. Res.* 11 (1978) 257; b) Fluoreszenzsolarkollektoren: H. Langhals, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* 28 (1980) 716; M. J. Cook, A. J. Thomson, *Chem. Br.* 20 (1984) 914.
- [3] Laserfarbstoffe: M. Maeda: *Laser Dyes: Properties of Organic Compounds for Dye Lasers*, Academic Press, New York (1984).
- [4] Elektrochemisch ausgelöste Chemilumineszenz: L. R. Faulkner, *Methods Enzymol.* 57 (1978) 494; F. Pragst, *Z. Chem.* 18 (1978) 41; L. R. Faulkner, A. J. Bard, *J. Electroanal. Chem.* 10 (1977) 1.
- [5] A. Rademacher, S. Märkle, H. Langhals, *Chem. Ber.* 115 (1982) 2927; M. Sadrai, G. R. Bird, *Opt. Commun.* 51 (1984) 62.
- [6] ECL-Untersuchungen an unsubstituiertem Perylen: D. M. Hercules, *Science* 145 (1964) 808; E. A. Chandross, J. W. Longworth, R. E. Visco, *J. Am. Chem. Soc.* 87 (1965) 3259; T. Kuwana, *Electroanal. Chem.* 1 (1966) 197; T. C. Werner, J. Chang, D. M. Hercules, *J. Am. Chem. Soc.* 92 (1970) 5560; E. W. Grabner, E. Brauer, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 76 (1972) 106, 111.
- [7] H. Langhals, *Chem. Ber.* 118 (1985) 4641.
- [8] S. Demmig, H. Langhals, *Chem. Ber.* 121 (1988) 225.
- [9] R. W. Saalfrank, *Angew. Chem.* 86 (1974) 162; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 13 (1974) 143; D. Basting, F. P. Schäfer, B. Steyer, *Appl. Phys.* 3 (1974) 81.
- [10] Vorhergehende Untersuchungen auf diesem Gebiet mit Angaben zur experimentellen Arbeitstechnik: a) J. Bindl, P. Seitz, U. Seitz, E. Salbeck, J. Salbeck, J. Daub, *Chem. Ber.* 120 (1987) 1747; b) J. Salbeck, I. Aurbach, J. Daub, *DECHEMA Monogr.* 112 (1988) 177.
- [11] H. Kunkely, A. Merz, A. Vogler, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 7241.
- [12] ESR-Untersuchungen an einem vergleichbaren Farbpigment: A. Staško, A. Bartl, G. Domischke, *Z. Chem.* 28 (1988) 218.
- [13] L. R. Faulkner, H. Tachikawa, A. J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.* 94 (1972) 691.

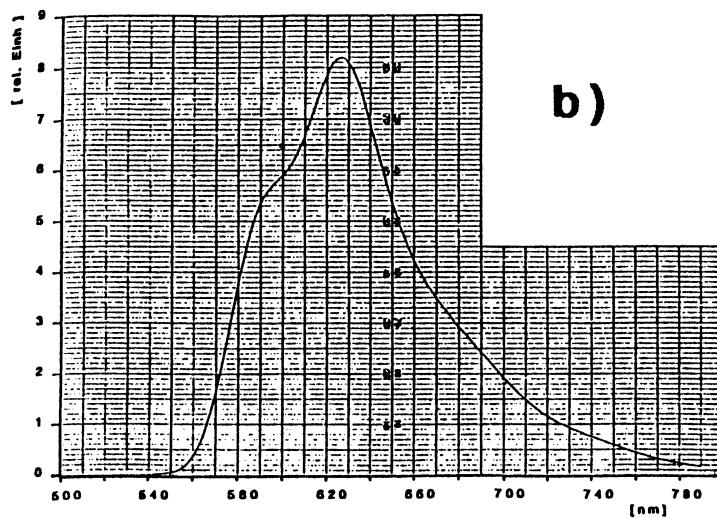
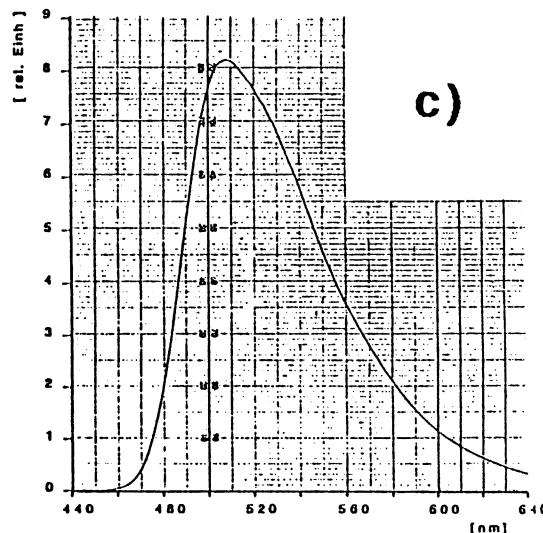
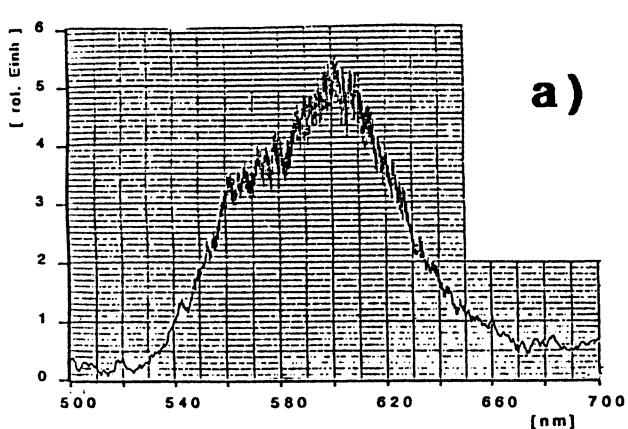
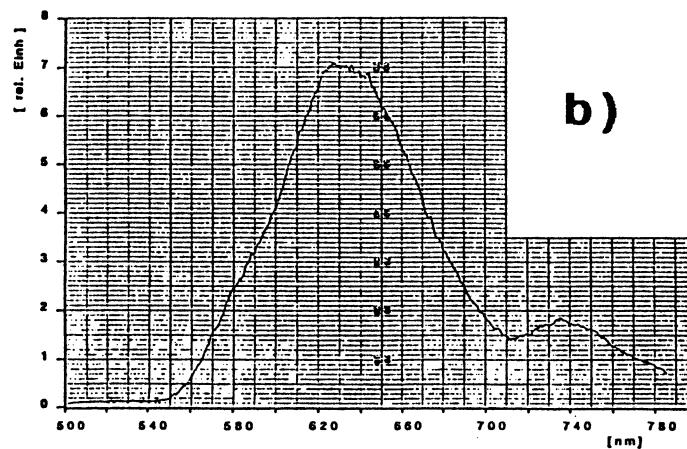
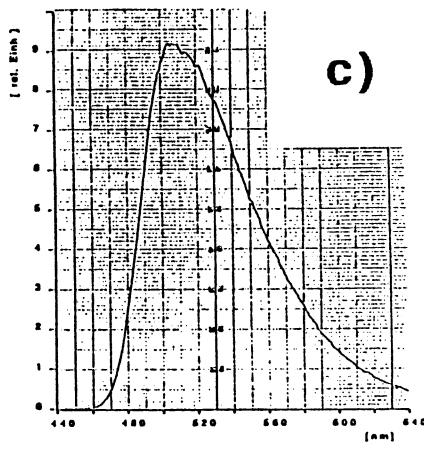
**b)****c)****a)****b)****c)**

Fig. 6. Emissionssignale, erhalten durch elektrochemisch erzeugte Anregung der Verbindungen a) 1a, b) 1b, c) 2.