

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**

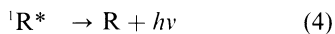
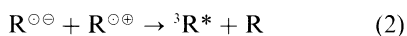
Josef Salbeck, Horst Kunkely, Heinz Langhals, Rolf W. Saalfrank und Jörg Daub*

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-dioxaindeno[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, $1^{\ominus\ominus}$, $1^{2\ominus}$, $1^{\ominus\oplus}$, and $2^{\ominus\ominus}$. Compounds **1** and **2** exhibit distinctive electrochemiluminescent behaviour.

Die Bedeutung der Fluoreszenzfarbstoffe reicht von den Antennenpigmenten des natürlichen Lichtsammelapparats über die lumineszierenden Solarkollektoren bis zu den Farbstofflasern^[1-3]. Elektronentransfer(ET)-aktive Fluoreszenzfarbstoffe wirken ausserdem in der Funktion eines «Katalysators» bei der Umwandlung elektrischer Energie in elektromagnetische Strahlung, einem Vorgang, der mit dem Akronym ECL (electrogenerated chemiluminescence) bezeichnet worden ist^[4]. Die chemischen und physikalischen Prozesse, die dem ECL-Verhalten zugrundeliegen, sind in Schema 1 zusammengestellt: Die eigentliche Emission erfolgt aus dem angeregten Singulettzustand (4), der aus den elektrochemisch erzeugten Radikalanionen direkt, nach (1), oder indirekt nach (2) oder (3) entsteht^[4]. Die Effizienz und der Wirkungsgrad von ECL hängen von verschiedenen Faktoren ab, so beispielsweise

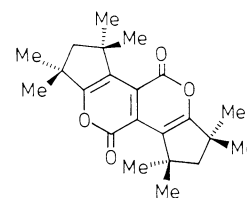
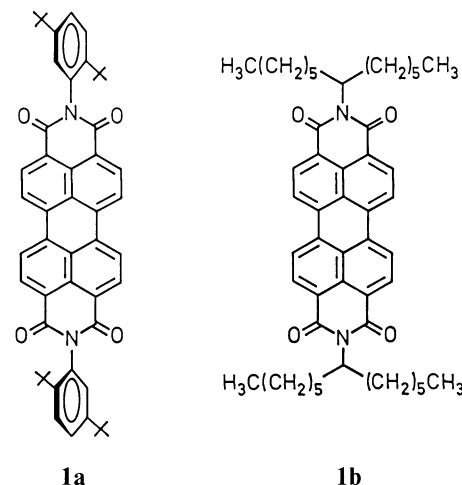
von hohen Emissionsquantenausbeuten des Fluoreszenzfarbstoffs. Auch sollten die Verbindungen chemisch sowie photochemisch stabil sein und möglichst reversibles ET-Verhalten aufweisen.

Schema 1



Fluoreszenzfarbstoffe mit der Perylenbis(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^[5,6]. Deshalb haben wir nun die ECL von *N,N'*-Bis(2,5-di-*tert*-butylphenyl)-3,4:9,10-perylenebis(dicarboximid) **1a**^[7] und von *N,N'*-Bis(1-hexylheptyl)-3,4:9,10-perylenebis(dicarboximid) **1b**^[8] mittels Cyclovoltammetrie und UV/VIS-Spektroelektrochemie erforscht. Die Verbindung **1a** lag als Gemisch beider Diastereomere vor. In

diese Untersuchungsreihe wurde zusätzlich der bisher nur wenig bekannte Fluoreszenzfarbstoff 1,1,3,3,6,6,8,8-Octamethyl-1,2,3,6,7,8-hexahydro-5,10-dioxaindeno[5,4-*e*]indene-4,9-dion **2** einbezogen^[9].



2

Für die Experimente benutzten wir die bereits beschriebenen elektrochemischen und spektroelektrochemischen Messanordnungen^[10]: 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.^[11]. Die Elektrochemilumineszenzmessungen wurden in ruhender Lösung mit einem periodischen Rechtecksignal bei Potentialänderungen zwischen den durch Cyclovoltammetrie bestimmten Werten für die Radikalanion- und Radikalkationbildung durchgeführt. Die Pulsdauer wurde dabei zwischen 10 und 100 ms variiert.

Cyclovoltammetrie (CV)

Das Arylimid **1a** wird cyclovoltammetrisch reversibel zum Radikalanion $1a^{\ominus\ominus}$ ($E_{1,2} = -925$ mV) und zum Dianion $1a^{2\ominus}$ ($E_{1,2} = -1150$ mV) reduziert, ebenfalls reversibel erfolgt die Bildung des Radikalkations $1a^{\ominus\oplus}$ 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 Radikalanion und Radikalkation betragen: **1a**, $\Delta E = 2.18$ V; **1b**, $\Delta E = 2.19$ V. Das Radi-

* Korrespondenz: Prof. Dr. J. Daub
 Institut für Organische Chemie
 Universität Regensburg
 Universitätsstrasse 31 – Postfach 397
 D-8400 Regensburg
 (Bundesrepublik Deutschland)

** Diese Arbeit wurde von der Stiftung Volkswagenwerk (Methoden für die Untersuchung von Elektronentransferverbindungen) und der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Lichtsensitive Elektronentransferverbindungen) gefördert.

kalanion $2^{\ominus\ominus}$ wird ebenfalls reversibel (Diffusionskontrolle; $E_{1/2} = -1670$ mV) gebildet. Im Gegensatz dazu folgt der Bildung des Radikalkations $2^{\oplus\oplus}$ 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)].

	Radikalanion	Dianion	Radikalkation
1a	- 925	- 1150	+ 1250
1b	- 980	- 1215	+ 1210
2	- 1670	-	+ 1060

UV/VIS-Spektroelektrochemie

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

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

Neutralverbindung	Radikalanion	Dianion	Radikalkation	
1a	452, 482 518	(-1050) 678(s), 696 705(s), 761, 791	(-1350) 530(s), 564 596(s), 641	(+1350) 583
1b	452, 482 518	(-1050) 679(s), 699 707(s), 764, 794	(-1350) 535(s), 566 589(s), 637	(+1350) 587
2	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 Radikalanion $2^{\ominus\ominus}$ zuzuordnen sind (Fig. 5, Tabelle 2). Die bereits durch Cyclovoltmetrie angezeigte geringe Lebensdauer von $2^{\ominus\ominus}$ verhindert unter den hier gegebenen Messbedingungen die spektroskopische Identifizierung.

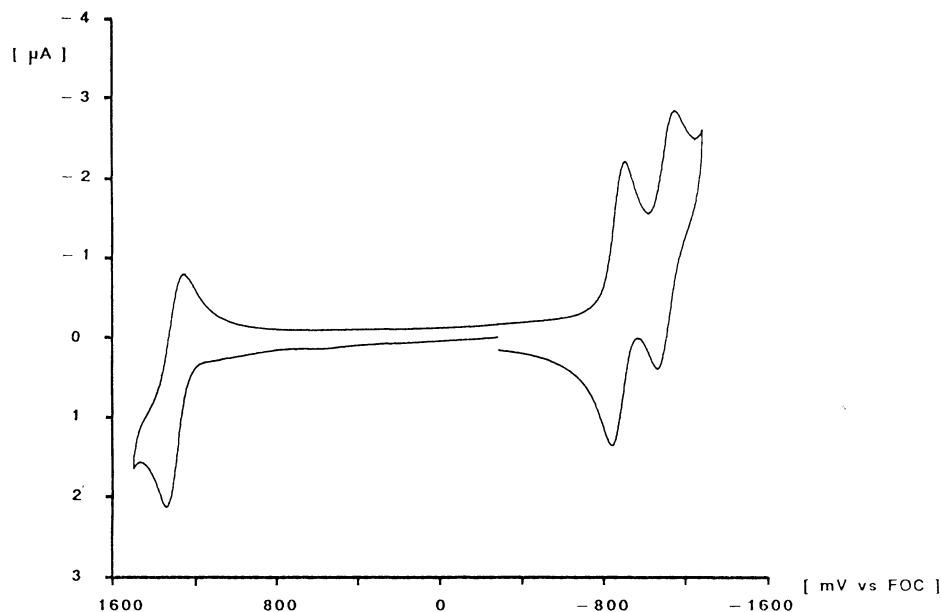


Fig. 1. Cyclovoltammogramm von **1a** in Acetonitril, $c \approx 3 \cdot 10^{-4}$ M, Leitsalz TBAHFP (Tetrabutylammonium-hexafluorophosphat), Scan 50 mV/s.

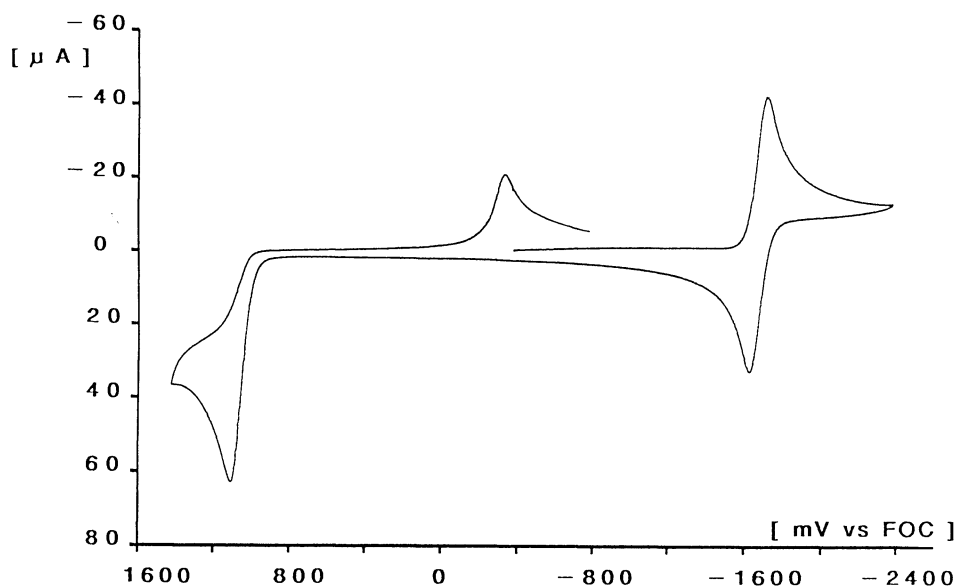


Fig. 2. Cyclovoltammogramm von **2** in Acetonitril, $c \approx 3 \cdot 10^{-4}$ M, Leitsalz TBAHFP, Scan 50 mV/s.

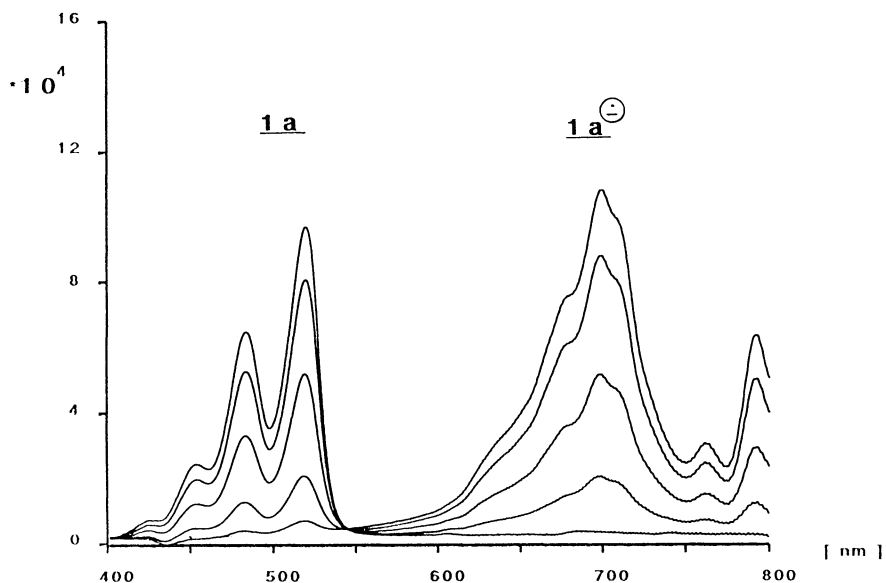


Fig. 3. UV/VIS-Spektroelektrochemie von **1a**, Bildung des Radikalanions aus der Neutralverbindung (in Acetonitril, $c \approx 3 \cdot 10^{-4}$ M, Leitsalz TBAHFP).

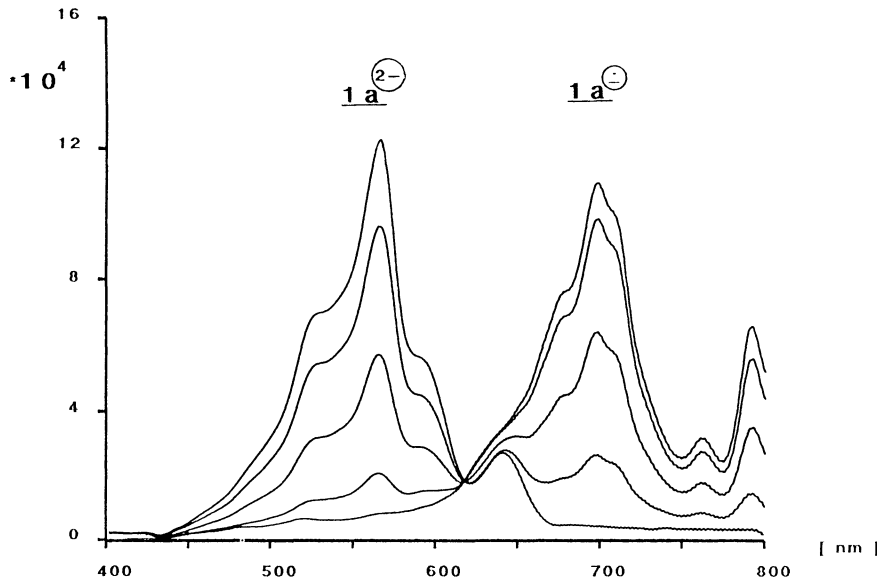


Fig. 4. UV/VIS-Spektroelektrochemie von **1a**, Bildung des Dianions aus dem Radikalanion (in Acetonitril, $c \approx 3 \cdot 10^{-4}$ M, Leitsalz TBAHFP).

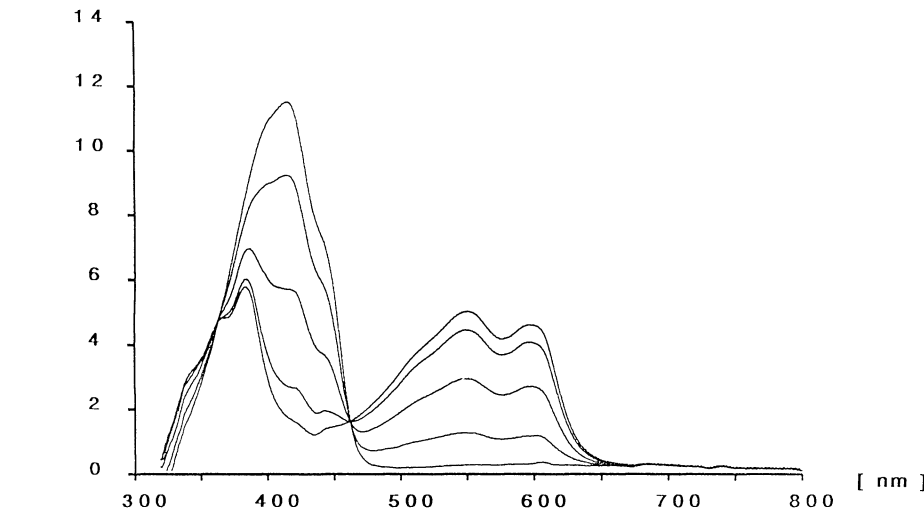
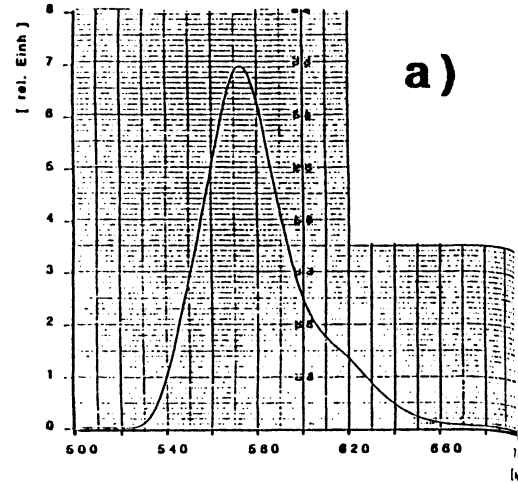


Fig. 5. UV/VIS-Spektroelektrochemie von **2**, Bildung des Radikalanions aus der Neutralverbindung (in Acetonitril, $c \approx 3 \cdot 10^{-4}$ M, Leitsalz TBAHFP).

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 Emissionsspektren (vgl. Fig. 7). Eine Abschätzung der energetischen Verhältnisse anhand von

$$-\Delta H = \Delta E^0 - T\Delta S \quad (5)$$

$$\Delta E^0 = E^0(\text{R}^{\ominus\oplus}/\text{R}) - E^0(\text{R}/\text{R}^{\ominus\oplus})$$

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)).

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

^{a)} Für $T\Delta S$ wird 0.10 eV eingesetzt^[13]. ^{b)} Emission (Peakmaximum), elektrochemisch erzeugt. ^{c)} Emission (Peakmaximum), photochemisch erzeugt.

wellige Emission, wie sie am Beispiel der Verbindung **1b** ($\lambda_{\text{max}} = 735$ 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 Energietransferprozessen 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. Domschke, *Z. Chem.* 28 (1988) 218.
 [13] L. R. Faulkner, H. Tachikawa, A. J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.* 94 (1972) 691.

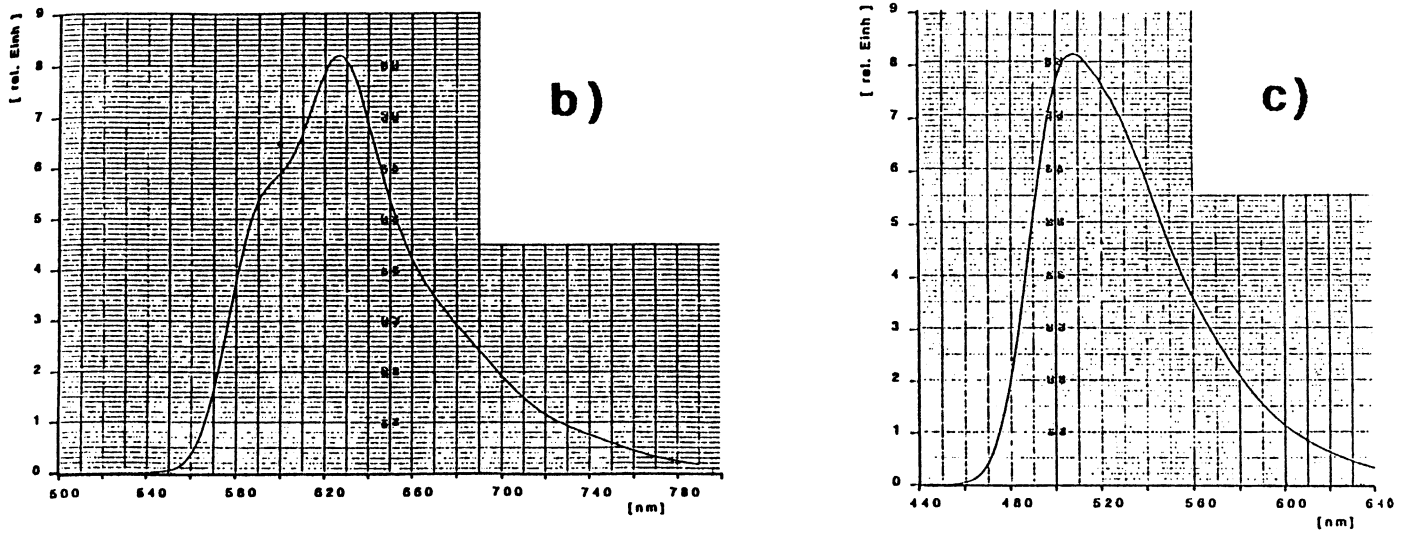


Fig. 6. Emissionssignale, erhalten durch elektrochemisch erzeugte Anregung der Verbindungen a) 1a, b) 1b, c) 2.

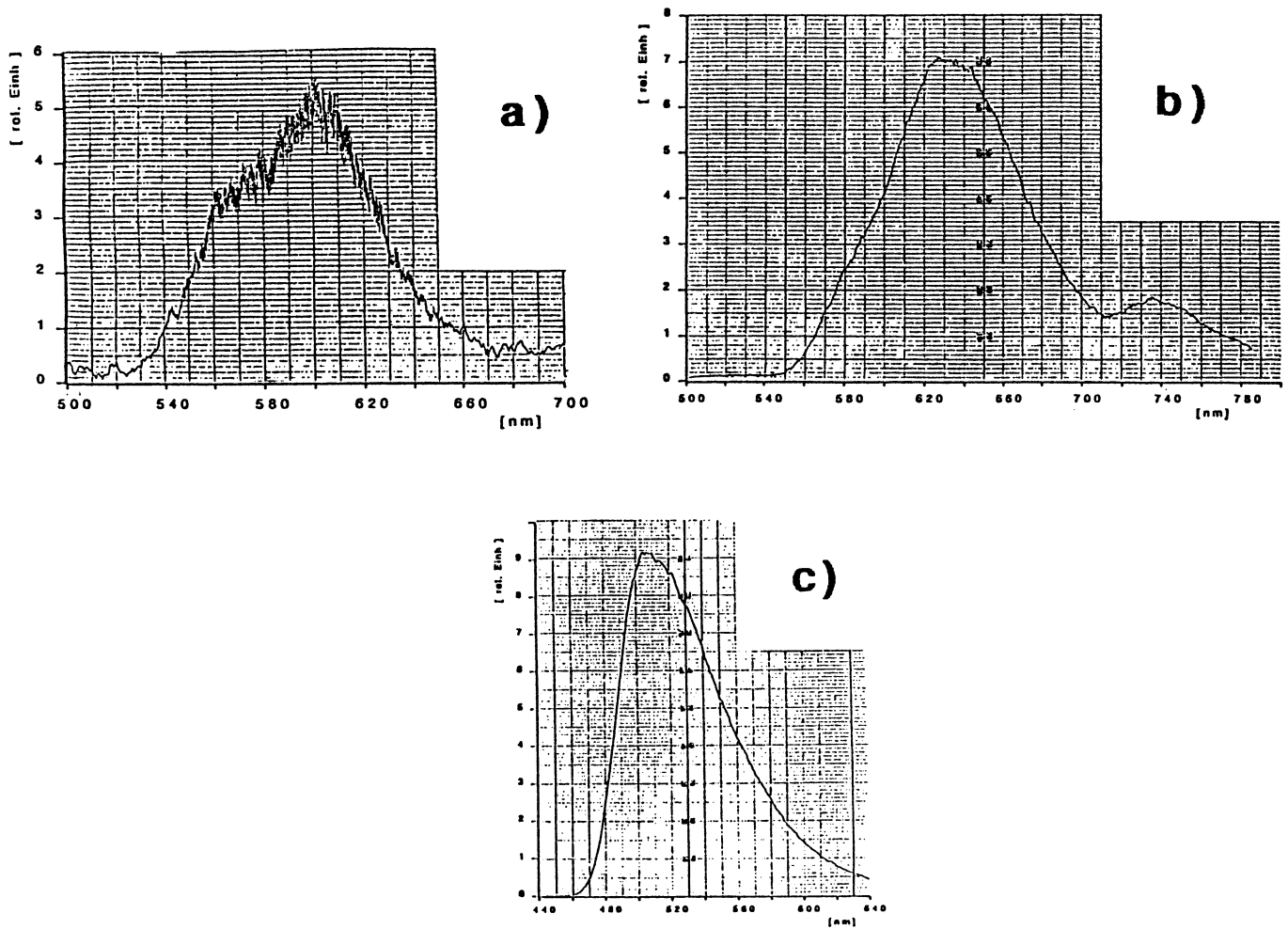


Fig. 7. Emissionssignale, erhalten durch photochemische Anregung der Verbindungen a) 1a, b) 1b, c) 2.