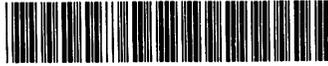




DGMK DEUTSCHE WISSENSCHAFTLICHE GESELLSCHAFT FÜR ERDÖL, ERDGAS UND KOHLE E.V.

UB Clausthal 104

07 180 810



Tagungsbericht 9105

Vorträge der Fachtagung des
DGMK-Fachbereiches Kohlenveredlung
„Herstellung und Anwendung
mehrkerniger Aromaten und Heteroaromaten“
am 28. November 1991 in Bochum
(Autorenmanuskripte)

~~Institut für Erdölforschung~~

~~Walther-Nernst-Str. 7~~

~~8002 Clausthal-Zellerfeld~~

Inv.-Nr. 113/91

Verzeichnis der Vorträge

Seite

M. Zander	Herstellung sowie chemische und physikalische Eigenschaften von mehrkernigen Aromaten und Heteroaromaten / Ein Überblick	1
B. Fucili	Formaldehyde-Naphtalene Sulphonic Condensates as Superplasticizers in Concrete.	23
J. Polaczek J. Pielichowski	Naphtalin als Molekülbaustein für neuartige Thermoplaste	43
P. Adolphs	Neue Duroplaste aus mehrkernigen Aromaten	55
W. Deucker	Pigmente und Farbstoffe aus polycyclischen Aromaten	77
H. Langhals	Mehrkernige Aromaten als Basis für hochlichtechte Fluoreszenzfarbstoffe - Neuere Anwendungen	95
W. Krätschmer	C ₆₀ und andere Fullerite: Neue Modifikationen des Kohlenstoffs	119

DGMK-FACHBEREICH KOHLENVEREDLUNG
Fachtagung "Herstellung und Anwendung
mehrkerniger Aromaten und Heteroaromaten"
28. November 1991 in Bochum

Autor: Heinz Langhals, Institut für Organische Chemie
der Universität München, Karlstr. 23, 8000 München 2

MEHRKERNIGE AROMATEN ALS BASIS FÜR HOCHLICHTECHE
FLUORESZENZFARBSTOFFE - NEUERE ANWENDUNGEN

Zusammenfassung

Es werden neuere Anwendungen von hoch lichtechten Fluoreszenzfarbstoffen beschrieben, bei denen polycyclische aromatische Systeme die Basis-Strukturen bilden. Als Beispiele werden die Perylenfarbstoffe, das 1,7-Diazaperylen, Derivate des Coronens, Benzperylens, des Periflanthens und des Rubicens und schließlich die Diketopyrrolopyrrole behandelt. Als neuere Anwendungen wird die Verwendung der Substanzen als Laser-Farbstoffe, in Solarsystemen, bei hochempfindlichen Analysenverfahren - Lokalisierung einzelner atomarer Strukturen -, für Materialien mit hohen Dielektrizitätskonstanten und in optischen Speichermedien besprochen.

1. Einleitung

Die Lichtehtheit von Farbstoffen spielt nicht nur bei ihren traditionellen Anwendungen wie im Bereich der Textilfarbstoffe oder als Pigmente für Lacke eine zentrale Rolle, sondern auch bei vielen der neueren Anwendungen. Hier wären Anwendungen von Fluoreszenzfarbstoffen in der Analytik, z.B. der medizinischen Diagnostik oder alle Anwendungen zu nennen, an denen kohärente Lichtstrahlung beteiligt ist, z.B. bei Farbstoff-Lasern.

Probleme bezüglich der Lichtehtheit können bei Farbstoffen, die nur zur Lichtabsorption eingesetzt werden, partiell durch Komplexierung mit Metallen (z.B. durch Chromieren) beseitigt werden¹⁾. Die Metalle bewirken dabei i.allgem. eine forcierte Desaktivierung des ersten elektronisch angeregten Zustands (S_1) nach der Lichtabsorption. Durch die Verringerung der Lebensdauer des S_1 -Zustands bestehen für ihn weniger Möglichkeiten für photochemische Abreaktionen, die zu einer Bleichung des Farbstoffs führen - die Lichtehtheit des Farbstoffs wird nachhaltig erhöht.

Eine Möglichkeit dieser Art besteht bei Fluoreszenzfarbstoffen grundsätzlich nicht, denn bei diesen Farbstoffen ist zum Erzielen von hohen Fluoreszenzquan-

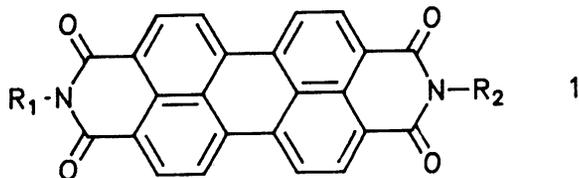
tenausbeuten eine große Lebensdauer des S_1 -Zustands erforderlich, so daß das Anregungslicht als Fluoreszenzlicht wieder abgestrahlt wird. Jeglicher Prozeß muß dabei vermieden werden, der die Lebensdauer des angeregten Zustands verringert. Entsprechend groß sind die Möglichkeiten irgend einer photochemischen Reaktion, die schließlich zum Ausbleichen des Farbstoffs führt. Die Quantenausbeuten für solche Prozesse dürfen bei stabilen Farbstoffen nicht größer als 10^{-7} bis 10^{-8} , besser 10^{-9} bis 10^{-10} sein.

2. Verwendung polycyclischer Aromaten

Bei der Anregung von Fluoreszenzfarbstoffen werden im sichtbaren bzw. im UV-Bereich (300 bis 750 nm) Energiebeträge zwischen 95 und 38 kcal/mol (400 bis 160 kJ/mol) vom Farbstoff aufgenommen und als Fluoreszenzlicht wieder abgestrahlt. Diese Energiebeträge liegen in der Größenordnung der Bindungsenergien von Einfachbindungen in organischen Verbindungen. Um sicherzustellen, daß die Aufnahme solch großer Energie-Mengen nicht zu einer Destabilisierung des Farbstoffs führt, ist es günstig, die Energie nicht auf wenige Atome zu lokalisieren, sondern über ein Gerüst von vielen Atome zu verteilen. Zusätzlich muß dafür gesorgt werden, daß dieses Gerüst dann weiter stabilisiert wird. Eine wirkungsvolle Stabilisierung des Gerüsts ist durch den Einbau in ein durchgehendes polycyclisches aromatisches System möglich. (Bei den klassischen Küpenfarbstoffen ist hiervon ausgiebig Gebrauch gemacht worden.) In den polycyclischen Aromaten kann natürlich ein Teil der Kohlenstoff-Atome durch Heteroatome - speziell Stickstoff - ersetzt werden, so daß den polycyclischen aromatischen Heterocyclen eine ähnliche Bedeutung zukommt.

3. Perylen-Fluoreszenzfarbstoffe

Perylenfarbstoffe, Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimide (I), sind als Fluoreszenz-Marker interessant, da sie große Fluoreszenzquantenausbeuten (nahezu 100%) und große molare Extinktionskoeffizienten (nahezu 100 000) besitzen.



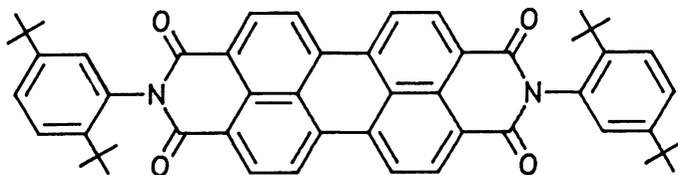
Die Lichtechtheit der Farbstoffe ist ausgesprochen hoch. Eine weitere Eigenschaft macht sie als Fluoreszenzmarker besonders interessant: An den Stickstoff-Atomen, die sich synthetisch leicht mit Substituenten versehen lassen (R_1 und R_2 in **1**), sind in den farbgebenden Orbitalen HOMO und LUMO Knoten²⁾. Darüber hinaus sind auch noch Knoten im ersten Orbital oberhalb des LUMO und im ersten Orbital unterhalb des HOMO (Konfigurationswechselwirkung!). Das führt dazu, daß der Chromophor an den Stickstoff-Atomen quasi abgeschlossen ist (vgl. das Modell eines Elektrons im Kasten). Als Konsequenz daraus hat eine nahezu beliebige Substitution an diesen Positionen nur einen verschwindend geringen Einfluß auf die Spektren. Dies ist z.B. bei einer Verknüpfung des Chromophors mit Substraten bei Fluoreszenzmarker-Anwendungen wichtig.

Perylenfarbstoffe sind seit 1913 bekannt³⁻⁵⁾ und werden seit dieser Zeit als hoch stabile Küpenfarbstoffe oder als Pigmente eingesetzt. Ihre Stabilität begründet sich u.a. darauf, daß das robuste Perylen-Grundgerüst mit Carbonsäureimid-Gruppen verknüpft ist, die ihrerseits durch ihre große Mesomerieenergie zur Stabilität des Systems beitragen. Die außerordentliche Schwerlöslichkeit der Farbstoffe, die bei der Verwendung als Küpenfarbstoffe oder Farbpigmente erwünscht ist, steht aber einer Anwendung als Fluoreszenzfarbstoff in homogener Lösung entgegen. Dies führte dazu, daß die ausgeprägte Fluoreszenz der Farbstoffe erst spät erkannt wurde⁶⁾. Geissler und Remy gelang es, erstmals eine nennenswerte Löslichkeit der Farbstoffe durch das Einführen von langkettigen Alkylresten an den Stickstoff-Atomen zu erreichen und damit die Fluoreszenz in Lösung zu beobachten.

Einen großen Fortschritt^{7,8)} brachte dann das Einführen von tert-Butylgruppen, das generell die Löslichkeit aromatischer Systeme erhöht⁹⁾. Dieses Prinzip wird heute bei schwerlöslichen Aromaten in zahlreichen Bereichen allgemein angewendet (siehe z.B. Lit.^{10,11)}).

Es sind eine ganze Reihe von Perylenfarbstoffen synthetisiert worden, die mit tert-Butylgruppen substituiert sind^{12,13)}. Von diesen hat sich der Farbstoff **1a** als bester Kompromiß zwischen synthetischer Zugänglichkeit, Photostabilität und Fluoreszenzquantenausbeute erwiesen.

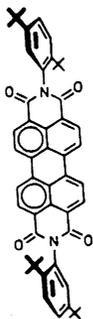
Farbstoff **1a** läßt sich als Laser-Farbstoff¹⁴⁾, in Fluoreszenz-Solarkollektoren⁷⁾, und als Tracer^{15,16)} einsetzen und zählt zu den stabilsten Fluoreszenzfarbstoffen überhaupt.



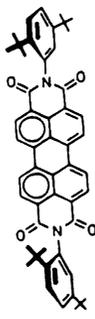
1a

$$\epsilon = 95\ 000, \phi = 99\%, \lambda_{\max} = 525\ \text{nm}$$

Der Fluoreszenzfarbstoff **1a** hat noch die Besonderheit, daß durch die sterischen Wechselwirkungen zwischen der tert-Butyl-Gruppe die freie Rotation um die Einfachbindung zwischen den Stickstoffen und den terminalen Phenylresten eingeschränkt ist. Es können die beiden Atropisomeren **1A** und **1B** dargestellt werden¹³⁾. Die Energiebarriere für die Umwandlung zwischen den beiden Formen beträgt mehr als 43 kcal/mol²⁾, so daß die Substanzen bei Zimmertemperatur völlig stabil sind.



1A



1B

Die beiden Atropisomeren **1A** und **1B** weisen die weitere Besonderheit auf, daß sie deckungsgleiche UV/VIS- und IR-Spektren besitzen (sie unterscheiden sich aber in ihren NMR-Spektren). Man hat damit zwei Substanzen in der Hand, die bei identischen Spektren eine unterschiedliche äußere Form haben. Dies ist interessant für die Untersuchung der Wechselwirkungen von Farbstoffen mit organischen Gläsern¹⁷⁾. Solche Wechselwirkungen sind für das spektrale Lochbrennen von zentraler Bedeutung.

Mit dem Farbstoff **1a** steht ein äußerst lichtechter Fluoreszenzfarbstoff für vielseitige Anwendungen zur Verfügung. Es ist zu fragen, wie die guten Eigenschaften des Farbstoffs noch weiter verbessert werden können. Insbesondere wäre es für verschiedene Anwendungen von Interesse, Farbstoffe zu synthetisieren, die rein aliphatische Reste an den Stickstoffatomen tragen.

Der Einbau von langkettigen Alkylresten^{18,19)} an den Stickstoffen brachte nicht den gewünschten Erfolg. Zwar steigt die Löslichkeit der Farbstoffe in organischen Lösungsmitteln mit der Kettenlänge zunächst geringfügig bis zum 1-Pentyl-substituierten Farbstoff an, sie fällt aber dann mit größer werdender Kettenlänge wieder bis auf sehr kleine Werte ab (siehe Abb. 1).

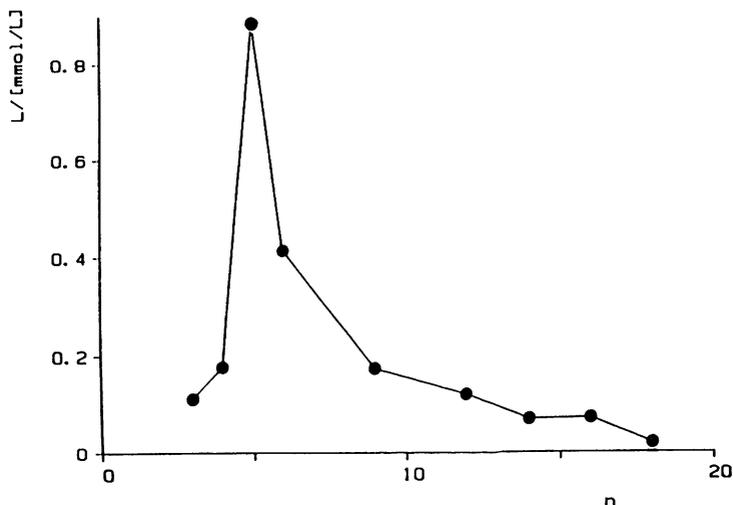


Abb. 1: Löslichkeit der Perylenfarbstoffe **1** mit R = n-Alkyl als Funktion der Kettenlänge n (in CHCl₃ bei 20°C).

Wesentlich bessere Löslichkeiten sind mit Farbstoffen zu erreichen, die mit Cycloalkylresten substituiert sind. Hier wird in Abhängigkeit von der Ringgröße zunächst ein flaches Maximum der Löslichkeit bei dem Farbstoff erreicht, der

einen Fünfring trägt. Bis zum Achtring sinkt dann die Löslichkeit auf sehr kleine Werte ab und steigt im Bereich der mittleren bis großen Ringe stark an. Bei dem Farbstoff, der einen vierzehngliedrigen Ring trägt, wird dann eine sehr hohe Löslichkeit erreicht (Abb. 2).

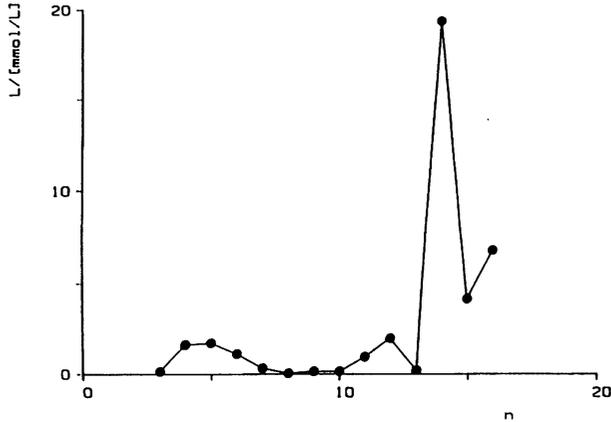


Abb. 2: Löslichkeit der Perylenfarbstoffe I mit R = Cycloalkyl als Funktion der Anzahl der Ring-Kohlenstoffatome (in CHCl_3 bei 20°C).

Die Konformation der große Kohlenstoff-Ringe entspricht im wesentlichen der zweier paralleler Zick-Zack-Ketten. Man könnte nun diese Ringe an der Bindung auftrennen, die der Substitution am Stickstoff gegenüber liegt. Dies führt zu Frage nach der Löslichkeit von Farbstoffen, die an den Stickstoffatomen jeweils ein Kohlenstoffatom mit zwei langen n-Alkylresten tragen. Die Steigerung der Löslichkeit fällt unerwartet hoch aus - die Farbstoffe sind so gut löslich, daß Chloroform als Lösungsmittel nicht mehr verwendet werden konnte, sondern es mußte gegen das schlecht solvatisierende n-Heptan ausgetauscht werden. Man findet nun eine exponentielle Steigerung der Löslichkeit mit größer werdender Kettenlänge (Abb. 3a).

Bei einer Kettenlänge von 13 C-Atomen wird schließlich eine außerordentlich hohe Löslichkeit erreicht - dieser Farbstoff übertrifft an Löslichkeit die bekannten bei weitem. Bei noch längeren Ketten wird zunächst ein Plateau auf einem sehr hohen Wert erreicht und schließlich darüber hinaus eine sprunghafte Steigerung bei dem Farbstoff, der Ketten mit 19 C-Atomen trägt. Macht man die Ketten noch länger, so sinkt die Löslichkeit wieder ab und strebt bei langen Ketten kleinen Werten zu (Abb. 3b).

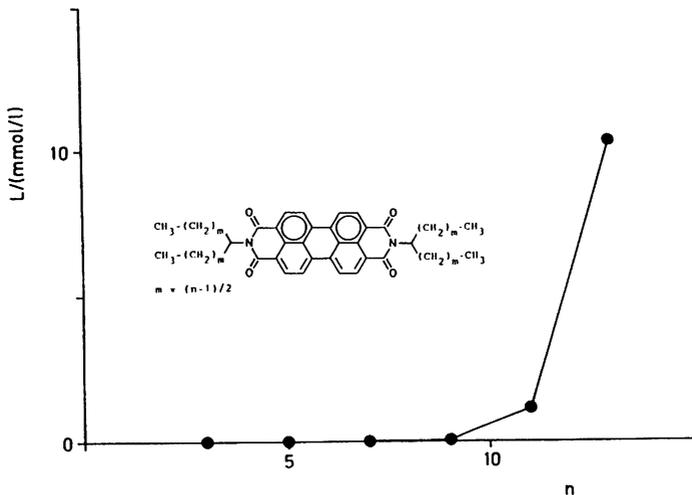


Abb. 3a: Löslichkeit der Perylenfarbstoffe I mit zwei 1-n-Alkylgruppen an eine N-gebundenen Methylengruppe. Kettenlänge n. Substitution an Position (n-1)/2 (in n-Heptan bei 20°C).

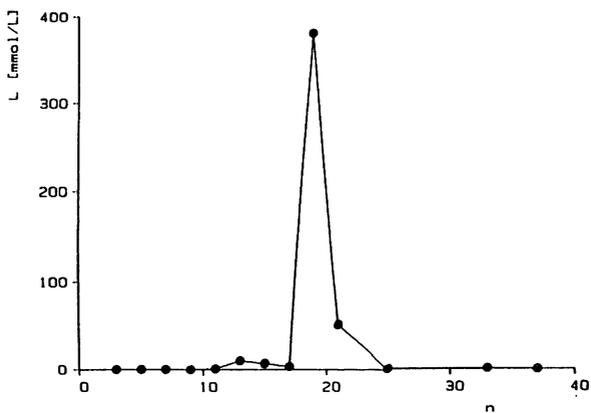
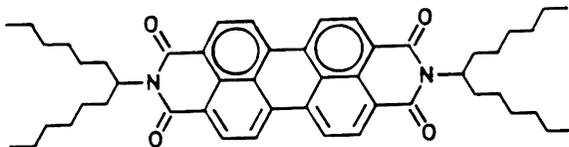


Abb. 3b: Löslichkeit der Perylenfarbstoffe I mit zwei 1-n-Alkylgruppen an eine N-gebundenen Methylengruppe. Kettenlänge n. Substitution an Position (n-1)/2 (in n-Heptan bei 20°C).

Um Informationen über die ungewöhnliche Kettenlängen-Abhängigkeit der Löslichkeit zu erhalten, wurden TLC- R_f -Werte der Farbstoffe bestimmt. Es ergab sich dabei eine monotone Veränderung in Abhängigkeit von der Kettenlänge. Es steht damit zu erwarten, daß sich auch die Wechselwirkungen der Farbstoffe mit dem Lösungsmittel monoton mit der Kettenlänge verändern. Ebenso wurde bei den Schmelzpunkten eine monotone Veränderung in Abhängigkeit von der Kettenlänge gefunden. Eine Lösung brachte schließlich die Messung der Schmelzenthalpien und der Schmelzentropien¹⁹⁾. Man findet bei kurzen Ketten kleine Werte für die Schmelzenthalpie und kleine Werte für die Entropie und bei langen Ketten große Werte für die Enthalpie und die Entropie - der Farbstoff mit 19 C-Atomen liegt gerade in diesem Übergangsbereich. Die Ergebnisse sind so zu interpretieren, daß bei kurzen Ketten die intermolekularen Wechselwirkungen im Kristall durch die Wechselwirkungen der Chromophore bestimmt wird - ein wenig geordneter Feststoff geht in eine partiell geordnete Schmelze über. Bei langen Ketten werden die Wechselwirkungen dagegen durch die Paraffin-Ketten bestimmt - ein geordneter, partieller Paraffin-Kristall geht in eine Schmelze über mit statistischen Knäueln der Alkylketten.



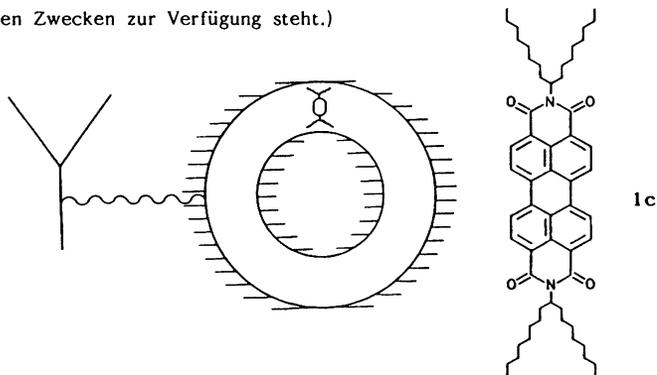
1b

Mit dem Farbstoff **1b** steht nun ein Perylen-Fluoreszenzfarbstoff zur Verfügung, der an Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln auch noch den Farbstoff **1a** erheblich übertrifft. Er läßt sich ebenfalls als hoch stabiler Laserfarbstoff²⁰⁾ einsetzen und erlaubt aufgrund seiner besseren Löslichkeit eine höhere Energiedichte als der Farbstoff **1a**. An Photostabilität übertrifft er z.B. Rhodamin-6G erheblich. Aufgrund seiner großen Lichtechtheit läßt er sich als Fluoreszenz-Standard einsetzen.

Wegen der guten Löslichkeit des Farbstoffs läßt sich das elektrochemische Redoxverhalten problemlos studieren²¹⁾. Man findet eine völlige Reversibilität bei der Oxydation und bei der Reduktion der Farbstoffe, so daß er sich in Ketten von Elektronenübertragungsreaktionen einsetzen läßt.

Die extreme Lichtechtheit des Fluoreszenzfarbstoffs **1b** läßt sich bei der Entwicklung von hochempfindlichen analytischen Nachweisverfahren ausnutzen. Unter optimierten Bedingungen wird eine Nachweisempfindlichkeit von 10^{-13} mol/l bei einer Absolutmenge von 10^{-18} mol und einer Genauigkeit von 5% erreicht^{22,23}). Eine Simultanbestimmung von mehreren Perylenfarbstoffen ist möglich. Der Vorteil der Verwendung der Fluoreszenz ist dabei darin zu sehen, daß das analytische Signal, das Fluoreszenzlicht, über viele Zehnerpotenzen linear von der Konzentration des Analyten abhängt und mit dessen abnehmender Konzentration gegen Null strebt.

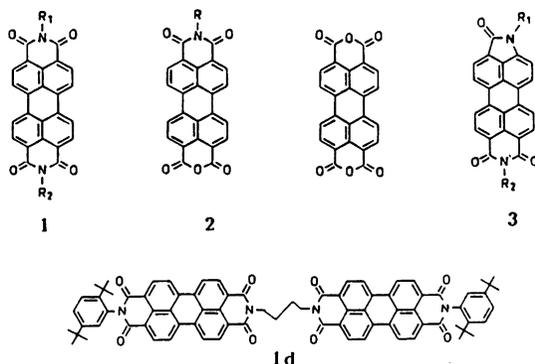
Wenn man die hohe Nachweisempfindlichkeit der Perylenfarbstoffe mit einem Selektivitäts-bestimmenden Element verbindet, das eine molekulare Erkennung erlaubt, so steht ein Universal-Analysenverfahren zur Verfügung. Das gelingt durch die Verwendung von Antikörpern, die zur molekularen Erkennung von nahezu beliebigen Strukturelementen dienen können. Sie werden mit Liposomen verknüpft, deren Doppelschicht mit Perylen-Fluoreszenzfarbstoffen beladen wird²⁴). (Dies hat darüber hinaus den Vorteil, daß die Vakuole des Liposoms noch zu anderen Zwecken zur Verfügung steht.)



Optimal ist hierfür der Farbstoff **1c** geeignet, der sich genau in die Lipid-Doppelschicht einpaßt²⁵). Man kann so Liposomen erhalten, die mit bis zu 500 Molekülen Fluoreszenzfarbstoff **1c** beladen sind, ohne, daß eine Fluoreszenzquenchung oder Destabilisierung der Liposomen auftritt oder der Farbstoff mit anderen Liposomen austauscht - die Liposomen sind problemlos bei 5°C ein Jahr lagerfähig. Die ausgeprägte Fluoreszenz und Lichtechtheit des Farbstoffs **1c** ermöglicht unter dem Fluoreszenzmikroskop einzelne molekulare Bindungsstellen der Antikörper rein visuell zu lokalisieren und auch photographisch problemlos zu dokumentieren - es sind Bestrahlungszeiten von über 5 Minuten möglich²⁶).

4. Monofunktionalisierte Perylenfarbstoffe

Bisher waren nur leicht lösliche Perylenfarbstoffe (**1**) zugänglich, die zwei gleiche Substituenten R_1 und R_2 hatten. Für Tracer-Anwendungen wäre es aber von Interesse, monofunktionalisierte Perylenfarbstoffe zur Verfügung zu haben, die dann mit beliebigen Substraten verknüpft werden können. Die Darstellung solcher Farbstoffe ist durch eine gezielte, partielle Verseifung der symmetrischen Farbstoffe (**1**, $R_1 = R_2$) möglich, wobei das Anhydrid-Imid **2** entsteht²⁷⁾.



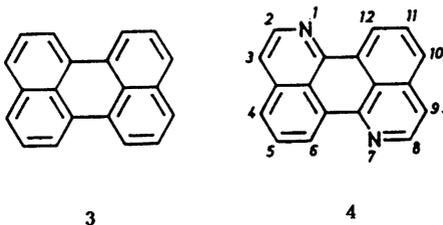
Dies kann nun seinerseits mit beliebigen primären Aminen (R_2-NH_2) kondensiert werden, wobei dann unsymmetrisch substituierte Perylenfarbstoffe (**1**, R_1 R_2) entstehen. Zweckmäßigerweise wird R_1 so gewählt, daß der Rest eine große Löslichkeit vermittelt, und der Rest R_2 wird mit einer Verknüpfungsstelle zu anderen Substraten funktionalisiert. Auf diesem Wege sind dann auch bifluorophore Perylenfarbstoffe wie **1d** zugänglich.

Werden bei der Verseifungsreaktion bestimmte Reaktionsbedingungen eingehalten, so entsteht über eine neue Umlagerungsreaktion das Lactam **3** in bis zu 80% Ausbeute, das einen neuen Chromophor-Typ darstellt und sich als violetter Küpenfarbstoff oder als lichtehtes, violettes Pigment eignet.

5. "Planares Perylen" - 1,7-Diazaperylen

Perylen (3) ist aufgrund der sterischen Wechselwirkungen der Wasserstoffatome in den Positionen 1 und 12 bzw. 6 und 7 leicht verdrillt²⁸⁾. Diese sterisch bedingte Deformation kann u.a. die Leuchtechtheit von Derivaten vermindern. Es wäre interessant zu fragen, welche Auswirkungen es hat, Perylen einzuplanieren.

Eine Möglichkeit "planares Perylen" zu erhalten, ist der Ersatz der C-H-Einheiten in den Positionen 1 und 7 durch Stickstoff, bei dem geringere sterische Wechselwirkungen zu erwarten stehen, da der Raumbedarf eines freien Elektronenpaares geringer ist als der eines Wasserstoffatoms. Man müßte also die Eigenschaften von Perylen (3) mit denen des 1,7-Diazaperylens (4), Benz[de]isochinolin[1,8-g]chinolin, vergleichen



1,7-Diazaperylen ist aber unbekannt. Seine Synthese gelang in fünf Stufen²⁹⁾ ausgehend von technischem 1,5-Diaminoanthrachinon, das über eine Meerwein-Reaktion in den bis-Arylessigsäuremethylester überführt wurde. Eine Cyclisierung mit Zink in Ammoniak ergab das Bisphenol des Heterocyclus, das in das Pyrimidin-Derivat überführt wurde. Eine hydrierende Spaltung mit dem neuen Reagenz Raneynickel in DMF ergab schließlich entsprechendes Schema I das 1,7-Diazaperylen.

Eine Röntgenstrukturanalyse eines Derivats³⁰⁾ bestätigte die erwartete Planarität des Heterocyclus. Ein Vergleich der UV-VIS-Spektren beider Verbindungen, Abb. 4, bestätigt die Ähnlichkeit beider Systeme, so daß man zurecht von "planarem Perylen" sprechen kann.

Schema 1: Synthese von 1,7-Diazaperylen

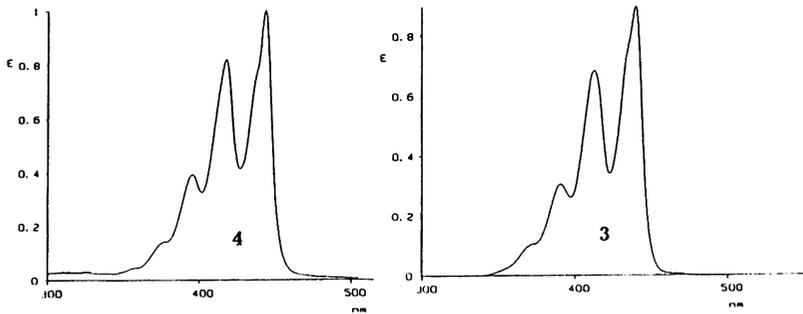
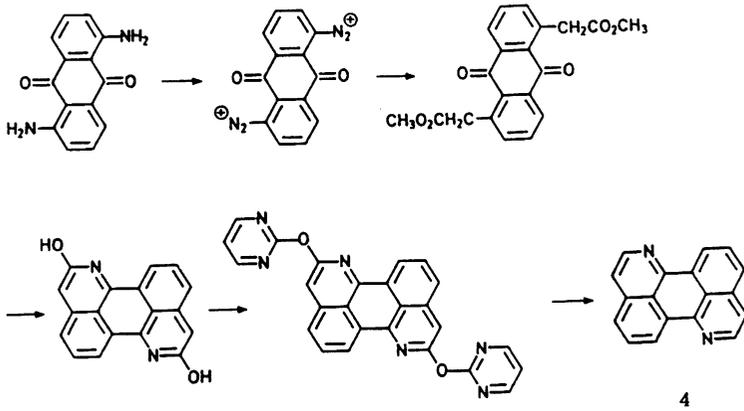
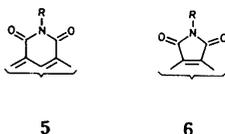


Abb. 4: UV/VIS-Spektren von Perylen (3) und 1,7-Diazaperylen (4) in Chloroform.

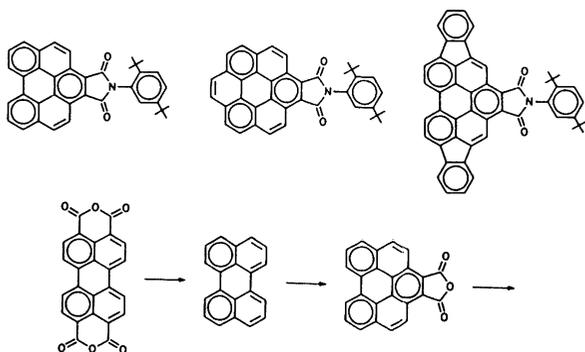
6. Fünfring-Carbonsäure-Imide

Bisher sind sechsgliedrige Carbonsäureimid-Strukturen (5) besprochen worden - es ist zu fragen, in wie weit sich Fünfring Carbonsäureimide (6) als Strukturelement von hoch lichtechten Fluoreszenzfarbstoffen eignen.



Da die Löslichkeit polycyclischer aromatischer Kohlenwasserstoffe in organischen Lösungsmitteln allgemein gering ist, wird der Stickstoff der Fünfring-Säureimid-Gruppe mit dem Löslichkeits-steigernden Rest 2,5-Di-tert-butylphenyl substituiert. Es sind entsprechend Reaktionsschema 2 Derivate des Coronens, Benzperylens und des Periflanthens dargestellt worden³¹⁾.

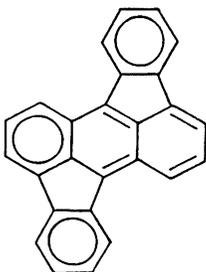
Schema 2



Diese Substanzen sind ebenfalls hoch lichtechte Fluoreszenzfarbstoffe. Die molaren Extinktionskoeffizienten sind aber wesentlich kleiner als die der Perylenfarbstoffe.

7. Rubicen

Durch eine lineare Kondensation von Aromaten kann leicht eine Verschiebung der UV/VIS-Absorption bis in den langwelligen Spektralbereich erreicht werden. Dies geht jedoch auf Kosten der Lichtechtheit. Man verwendet daher üblicherweise für Fluoreszenzfarbstoffe kleinere Systeme und versieht sie mit Gruppen, die eine bathochrome Farbverschiebung bewirken. Eine Alternative dazu wäre die Verwendung nichtalternierender Aromaten, bei denen bereits bei kleineren Systemen eine langwellige Absorption zu erreichen ist.



7

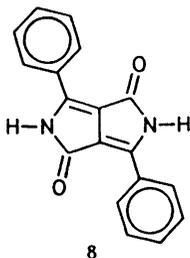
Ein interessantes Ausgangsmaterial für solche langwellig absorbierenden Farbstoffe ist das Rubicen (7), das bereits als Grundkörper einen roten Feststoff bildet. In Lösung ist seine Fluoreszenz orange. Rubicen entsteht bei vielen Prozessen in kleinen Anteilen ist aber in größeren Mengen in reiner Form nur schwer zugänglich. Es wurde deshalb eine neue Synthese entwickelt³²⁾, bei der technisches Fluorenon mit Magesium in siedendem Biphenyl umgesetzt wird. Hierbei kann die Reaktion dadurch kontrolliert werden, daß das Biphenyl die Reaktionswärme aufnimmt, so daß die Reaktion, die sonst leicht außer Kontrolle gerät, auch bei großen Ansätzen problemlos abläuft. Auf diesem Wege gelang es auch, erstmals hochreines Rubicen herzustellen. Über eine Röntgenstrukturanalyse eines Derivats³³⁾ ist die Geometrie des Kohlenwasserstoffs bekannt. Seine Di- bis Tetra-tert-butyl-Derivate sind in organischen Lösungsmitteln leicht löslich, so daß die sich problemlos näher untersuchen lassen. Rubicen geht in erheblichem Maße

eine I.S.C.-Reaktion ein und eignet sich als hoch lichtechter Sensibilisator-Farbstoff zur Gewinnung von Singulett-Sauerstoff.

Eine Verschiebung der Lichtabsorption von Rubicen in den langwelligen Spektralbereich kann durch eine Substitution mit Donor-Gruppen wie Aminogruppen erreicht werden. So bildet das Diaminorubicen bereits eine blaue Lösung.

8. Diketopyrrolopyrrole

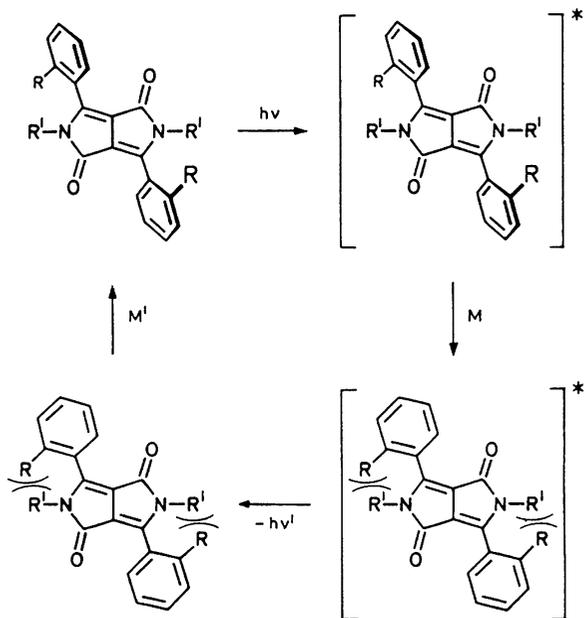
Die Diketopyrrolopyrrole (**8**) sind eine verhältnismäßig neue Klasse von organischen Farbpigmenten^{34,35}, die z.Zt. in größerem Umfang technisch synthetisiert werden. Durch Einführen von tert-Butylgruppen erhält man Farbstoffe³⁶, die in organischen Lösungsmitteln leicht löslich sind und mit hohen Quantenausbeuten fluoreszieren.



Durch eine geeignete Substitution von **8** in o-Position der Phenylreste und an den Stickstoff-Atomen erreicht man, daß die Phenylreste aus der Ebene des Chromophors gedreht und somit mesomer von diesem entkoppelt werden. Über diese sterische Mesomeriehemmung wird eine hypsochrome Verschiebung der Absorption erreicht.

Wählt man Substituenten, die groß, aber nicht zu groß sind so schwenken die Phenylreste nach der optischen Anregung wieder in die Chromophor-Ebene und werden elektronisch an den Chromophor gekoppelt. Die Fluoreszenz wird dadurch bathochrom verschoben. Über diesen Drehmechanismus können die Stokes-Shift der Diketopyrrolopyrrole bis auf 70 nm vergrößert werden. Farbstoffe mit großen Stokes-Shifts sind als Laser-Farbstoffe oder als Farbstoffe für Fluoreszenz-Solarkollektoren⁷⁾ von Interesse.

Schema 3



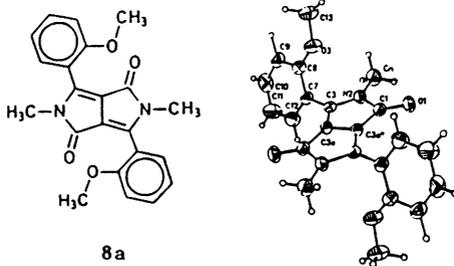
9. Optische Fluoreszenz-Datenspeicher

Die bereits weit verbreitete und immer noch schnell expandierende Datenverarbeitung benötigt in großem Maße Massenspeicher. Mit den für Computer bisher überwiegend verwendeten magnetischen Speichermaterialien können nur schwierig noch wesentlich höhere Speicherdichten erreicht werden. Außerdem sind sie in bezug auf die Langzeitstabilität problematisch, was sich besonders bei großen Datenmengen bemerkbar macht - schließlich stört auch ihre Anfälligkeit gegen magnetische Felder.

Optische Speicher³⁷⁾ sollten demgegenüber sehr hohe Speicherdichten und Langzeitstabilitäten zulassen und darüber hinaus unempfindlich gegen Magnetfelder sein. Wichtig wären Systeme, die beschrieben und nach Möglichkeit - selbst wenn auch nur wenige Male - gelöscht werden können.

Bei optischen Speichern sollte durch den Schreibvorgang ein definierter, stabiler chemischer Stoff eindeutig in einen zweiten stabilen Stoff umgewandelt werden, der sich in seinen optischen Eigenschaften vom ersten unterscheidet. Zunächst liegt es nahe, diese Umwandlung auf molekularer Basis erfolgen zu lassen, da dann ein räumliches Auflösungsvermögen und damit eine Packung der Information bis in den molekularen Bereich hinein möglich sein sollte. Ein so hohes Auflösungsvermögen kann aber bei optischen Speichern nicht genutzt werden, da die Speicherdichte durch die Wellenlänge des verwendeten Lichts begrenzt wird. Außerdem hat eine chemische Umwandlung den prinzipiellen Nachteil, daß bei einer chemischen Reaktion üblicherweise, wenn auch in kleiner Menge, Nebenprodukte gebildet werden. Bei einem Speicher mit vielen Schreib- und Löschkzyklen würde so allmählich das Speichermedium verbraucht werden. Die Nebenprodukte könnten darüber hinaus sogar den Speichervorgang stören.

Es wäre günstiger, wenn die molekulare chemische Struktur des Informationsträgers durch die Speicherprozesse nicht verändert würde. Ein solches System läßt sich mit Farbstoffen verwirklichen, bei denen Allotropie auftritt und die Information durch die Anordnung der Moleküle im Kristallgitter gespeichert wird. Der eine Zustand der Informationsspeicherung (logisch 0) ist dann die thermodynamisch stabile Modifikation des Farbstoffs und der zweite (logisch 1) eine metastabile. Damit die Information über lange Zeit stabil bestehen bleibt, muß für die Umwandlung in die stabile Modifikation eine erhebliche Barriere vorliegen (vgl. die Aufbewahrungsstabilität der metastabilen Kohlenstoff-Modifikation Diamant). Eine weitere Bedingung für den verwendeten Farbstoff ist eine große Tendenz, ein geordnetes Kristallgitter zu bilden, das ja der eigentliche Träger der Information ist. Zur Informationsspeicherung lassen sich die Diketopyrrolopyrrole (8) einsetzen.



Von diesen besitzt das Diketopyrrolopyrrol **8a** die ungewöhnliche Eigenschaft, in zwei Modifikationen zu kristallisieren, die sich in ihrer Fluoreszenz stark unterscheiden³⁸⁾. Aus homogener Lösung kristallisiert der Farbstoff in der thermodynamisch metastabilen Modifikation **8B** aus, die orangefarben ist und nur wenig fluoresziert. Wird diese Substanz auf 195°C erhitzt, dann wandelt sie sich in die thermodynamisch stabile, gelbe Modifikation **8A** um, die eine intensive Feststofffluoreszenz besitzt. Da dabei die chemische Struktur der Substanz nicht verändert wird, muß das Fluoreszenzverhalten an das jeweilige Kristallgitter des Farbstoffs gebunden sein.

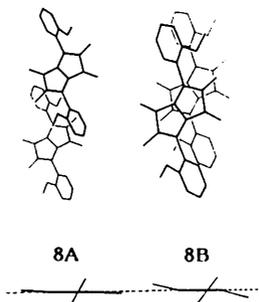


Abb. 5: Anordnung der Chromophore von **8A** und **8B** im Kristallgitter

Informationen über die für die Fluoreszenz wesentlichen Wechselwirkungen der Chromophore werden aus Röntgenstrukturanalysen erhalten, die von beiden Modifikationen aufgenommen werden konnten³⁸⁾. Ein Ausschnitt der Kristallgitter mit einer Blickrichtung senkrecht auf die Ebene der Chromophore ist in Abb. 5 an-

gegeben. Für die nur schwach fluoreszierende, orangefarbene Modifikation **8B** sieht man dort die Chromophore direkt übereinander gelagert. Bei einem Ebenenabstand von nur 3.81 \AA tritt eine intensive Wechselwirkung der Chromophore auf, die zum einen zu einer bathochromen Verschiebung der Absorption führt (orangefarben) und zum anderen eine starke Ankopplung der Elektronenanregung an Gitterschwingungen bewirkt. Durch die letztere fließt die Anregungsenergie in Gitterschwingungen ab, und eine Feststofffluoreszenz wird weitgehend gequenchet. Bei der Modifikation **8A** dagegen sind die Chromophore stark gegeneinander verschoben, so daß eine Chromophor-Chromophor-Wechselwirkung erst wieder mit der übernächsten Schicht erfolgen kann. Diese ist aber bereits 6.18 \AA entfernt - die Wechselwirkungen werden daher vernachlässigbar klein. Die im wesentlichen isolierten Chromophore verhalten sich im Kristall nun wie in verdünnter Lösung. Sie absorbieren kurzwellig (gelb) und fluoreszieren stark.

Die Kristallgitter beider Modifikationen sind sehr beständig. Die Farben der Substanzen und die Reflexe von Röntgen-Pulveraufnahmen verändern sich auch durch intensives Mörsern nicht. Damit ist sichergestellt, daß eine mechanische Beanspruchung der Substanzen keinerlei Umwandlung bewirkt. Auch gegen Lichtstrahlung sind beide Modifikationen sehr beständig - die Substanzen ertragen selbst ein monatelanges Bestrahlen mit direktem Sonnenlicht. Die Grundbedingungen für einen optischen Fluoreszenz-Datenspeicher werden damit vom Farbstoff **8a** erfüllt.

Für eine praktische Realisierung der Datenspeicher würde man eine Platte mit dem Farbstoff **8B** in einem Träger beschichten. Die Information würde dann mit einem Laserstrahl eingeschrieben werden - thermische Umwandlung in **8A**. Zum Auslesen der Information würde die Platte mit einem Laserstrahl abgetastet werden, der den Farbstoff an den umgewandelten Stellen zur Fluoreszenz anregt. Die Detektion könnte einfach durch eine Abbildung des fluoreszierenden Punktes auf einen lichtempfindlichen Empfänger erfolgen. Die Abklingzeit der Fluoreszenz ist mit ca 10^{-8} bis 10^{-9} s so kurz, daß mit hoher Frequenz ausgelesen werden kann.

Um den beschriebenen Speicher zu löschen, muß der Farbstoff **8A** wieder in die Form **8B** umgewandelt werden. Um dies zu erreichen, kann die große Kristallisationstendenz der Form **8B** ausgenutzt werden^(?), denn aus homogener Lösung kristallisiert freiwillig immer nur diese Form aus. Mischt man nun den Farbstoff mit einer thermisch stabilen Substanz, die wenig oberhalb des Umwandlungspunktes schmilzt, dann kann diese Schmelze den Farbstoff auflösen. Beim Abkühlen kristallisiert dann **8B** aus, und der Speicherpunkt ist wieder gelöscht. Die

hochschmelzende Hilfssubstanz sollte thermisch sehr stabil sein und damit nach Möglichkeit aus Aromaten bestehen.

In einem Versuch hat sich Reinst-Anthracen oder Reinst-Tetracen als gut geeignete Hilfssubstanz erwiesen. Mischt man den Farbstoff **8B** im Verhältnis 1 : 5 mit Anthracen so erhält man ein orangefarbenes Pulver, in dem der Farbstoff nicht fluoresziert (**8a** bildet keine Mischkristalle mit Anthracen). Erhitzt man diese Mischung auf 195°C, dann wandelt sich der Farbstoff in die gelbe, fluoreszierende Modifikation **8A** um (Schreibvorgang). Wird noch stärker, bis über den Schmelzpunkt des Anthracens (218°C) hinaus, erhitzt, dann löst das geschmolzene Anthracen den Farbstoff augenblicklich auf. Beim Abkühlen der Schmelze kristallisiert dann wieder der Farbstoff **8B** neben Anthracen aus (Löschvorgang). Dieser Zyklus kann viele Male durchlaufen werden und ist nur durch die thermische Langzeitstabilität der Komponenten begrenzt. Der Lese-, Schreib- und Löschvorgang ist schematisch in Abb. 6 dargestellt.

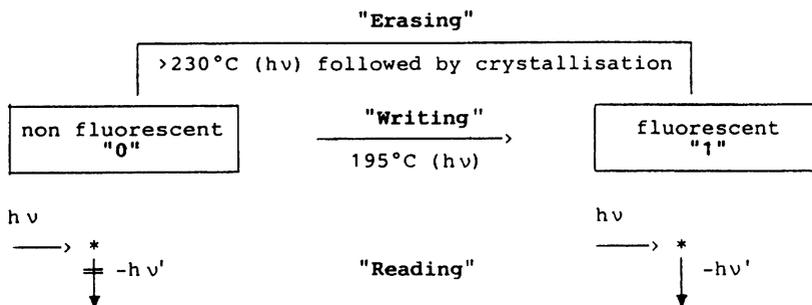
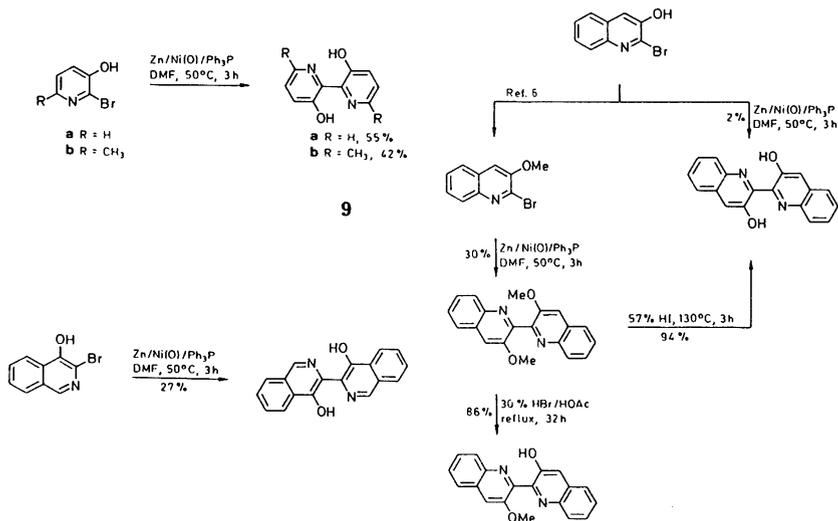


Abb. 6: Arbeitsprinzip der löschbaren optischen Fluoreszenz-Datenspeicher.

10. Arylverknüpfungen

Protonenübertragungsreaktionen nach der optischen Anregung können verwendet werden, um bei Fluoreszenzfarbstoffen große Stokes-Shifts zu erreichen. Geeignete Verbindungen sind hierfür substituierte 3,3'-Dihydroxy-2,2'-bipyridyle, z.B. **9**. Diese Verbindungen sind aber präparativ nur schwierig zugänglich.



Für **9** wurde ein spezielles Syntheseverfahren entwickelt³⁹⁾, das die Verbindung auf einfachem Wege zugänglich macht, aber für die Darstellung von Derivaten nicht geeignet ist.

Eine Darstellungsmöglichkeit der Derivate wäre eine reduktive Arylkopplung der einfach zugänglichen Halogenpyridine. Um **9** und seine Derivate direkt und ohne Verwendung von Schutzgruppen herstellen zu können, wird ein Kupplungsverfahren benötigt, das auch in Gegenwart freier OH-Gruppen angewendet werden kann. Wir fanden im Zusammenhang mit diesen Arbeiten, daß Zink in Dimethylformamid ein geeignetes Reagenz ist, um solche Arylkopplungen zu erreichen⁴⁰⁾. Nach den bisherigen Untersuchungen läßt sich das Verfahren breit einsetzen.

11. Organische Materialien mit hoher Dielektrizitätskonstante

Im Bereich der Elektronik werden Materialien mit hoher Dielektrizitätskonstante benötigt. Üblicherweise werden hohe Dielektrizitätskonstanten dadurch erhalten, daß Substanzen eingesetzt werden, die ein Ionengitter oder Dipolgitter bilden. Dies ist für niedrige Frequenzen ein sehr wirksames Verfahren, bei hohen Frequenzen, etwa im Bereich der Mikrowellen, macht sich die auf diesem Wege erfolgte Ankopplung des Hochfrequenzfeldes an die Gitterschwingungen als Verluste störend bemerkbar.

Günstiger wäre es deshalb, wenn durch das Hochfrequenzfeld nicht die Kerne, sondern nur die Elektronen bewegt werden. Um eine genügend große Polarisierbarkeit zu erhalten, braucht man große organische Elektronensysteme bei Molekülen, die selbst punktsymmetrisch sind und dadurch kein permanentes Dipolmoment aufweisen.

Verbindungen dieser Art sind im Bereich der Polycyclischen Aromaten und der Farbstoffe zu finden. Der Effekt kann durch eine Verknüpfung der Systeme noch weiter verstärkt werden, und es konnten bei polymeren Farbstoffen Dielektrizitätskonstanten bis 230 erzielt werden⁴¹⁾.

Die Arbeiten sind von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, der Volkswagenstiftung, dem Fonds der Chemischen Industrie und dem Bundesministerium für Forschung und Technologie unterstützt worden, denen an dieser Stelle gedankt wird.

12. Literatur

- 1) H.R.Schweizer, Künstliche organische Farbstoffe und ihre Zwischenprodukte, Springer-Verlag, Berlin, 1964.
- 2) H.Langhals, S.Demmig, H.Huber, Spectrochim.Acta **44A** (1988) 1189.
- 3) M.Kardos, Ber.Dtsch.Chem.Ges. **46** (1913) 2068.
- 4) C.Liebermann, M.Kardos, Ber.Dtsch.Chem.Ges. **47** (1914) 1203.
- 5) C.Liebermann, M.Zsuffa, Ber.Dtsch.Chem.Ges. **44** (1911) 202.
- 6) Hoechst (Erf. G.Geissler, H.Remy) D.O.S. 1130099 (14.10.1959); Chem.Abstr. **57** (1962) P11346f.
- 7) H.Langhals, Nachr.Chem.Tech.Lab. **28** (1980) 716.
- 8) A.Rademacher, S.Märkle, H.Langhals, Chem.Ber. **115** (1982) 2927.
- 9) H.Langhals D.O.S. 3016764 (30. April 1980); Chem.Abstr. **96** (1982) P70417x.

- 10) D.J.Gravesteijn, Neth.Appl. NL 8300,155 (17. Januar 1983); Chem.Abstr. **102** (1985) 70326j.
- 11) A.Bohnen, K.-H.Koch, W.Lüttke, K.Müllen, Angew.Chem. **102** (1990) 548.
- 12) A.Rademacher, S.Märkle, H.Langhals, Chem.Ber. **115** (1982) 2927.
- 13) H.Langhals, Chem.Ber. **118** (1985) 4641.
- 14) E.M.Ebeid, S.A.El-Daly, H.Langhals, J.Phys.Chem. **92** (1988) 4565.
- 15) C.Aubert, J.Fünfschilling, I.Zschokke-Gränacher, H.Langhals, Z.Analyt.Chem. **320** (1985) 361.
- 16) H.Langhals, Chem.Ind. (Düsseldorf) **37** (1985) 470.
- 17) H.Langhals, J.Fünfschilling, D.Glatz, I.Zschokke-Gränacher, Spectrochim.Acta **44A** (1988) 311.
- 18) S.Demmig, H.Langhals, Chem.Ber. **121** (1988) 225.
- 19) H.Langhals, S.Demmig, T.Potrawa, J.Prakt.Chem., im Druck.
- 20) H.-G.Löhmannsröben, H.Langhals, Appl.Phys. **B48** (1989) 449.
- 21) J.Salbeck, H.Kunkely, H.Langhals, R.W.Saalfrank, J.Daub, Chimia **43** (1989) 6.
- 22) C.Aubert, J.Fünfschilling, I.Zschokke-Gränacher, H.Langhals, Z.Analyt.Chem. **320** (1985) 361.
- 23) H.Langhals, Chem.Ind. (Düsseldorf) **37** (1985) 470.
- 24) R.A.Schwendener, T.Trüb, H.Schott, H.Langhals, R.F.Barth, P.Groscurth, H.Hengartner, Biochim.Biophys.Acta, **1026** (1990) 69.
- 25) H.Schott, D.v.Cunov, H.Langhals, Biochim.Biophys.Acta, eingereicht.
- 26) H.Langhals, H.Schott, R.A.Schwendener, D.O.S. 3935257.9 (23. Oktober 1989).
- 27) H.Kaiser, J.Lindner H.Langhals, Chem.Ber. **124** (1991) 529.
- 28) D.M.Donaldson, J.M.Robertson, J.G.White, Proc.Roy.Soc. **A220** (1953) 311.
- 29) C.Naumann, H.Langhals, Chem.Ber. **123** (1990) 1881.
- 30) H.Langhals, N.v.Füner, K.Polborn, 1991, unveröffentlichte Ergebnisse.
- 31) H.Langhals, S.Grundner, Chem.Ber. **119** (1986) 2373.
- 32) V.Sachweh, H.Langhals, Chem.Ber. **123** (1990) 1981.
- 33) K.Peters, H.Langhals, G.Werner, Cryst.Structure Commun. **10** (1981) 713.
- 34) D.G.Farnum, G.Metha, G.G.I.Moore, F.P.Siegal, Tetrahedron Lett. **1974**, 2549.
- 35) M.Jost, A.Iqbal, A.C.Rochat, E.P. 0133156A2 (13.2.1985) [Chem.Abstr. **102** (1985) 186667a].
- 36) T.Potrawa, H.Langhals, Chem.Ber. **120** (1987) 1075.
- 37) M.Emmelius, G.Pawlowski, H.W.Vollmann, Angew.Chem. **101** (1989) 1475; Angew.Chem.Int.Ed.Engl. **28** (1989) 1445.
- 38) H.Langhals, T.Potrawa, H.Nöth, G.Linti, Angew.Chem. **101** (1989) 497; Angew.Chem.Int.Ed.Engl. **28** (1989) 478.

- 39) H.Langhals, S.Pust, Chem.Ber. **118** (1985) 4674.
- 40) C.Naumann, H.Langhals, Synthesis **1990**, 279.
- 41) H.Langhals, Chem.Phys.Lett. **150** (1988) 321.