

NEUARTIGE FLUORESZENZFARBSTOFFE

Bor bringt Farbstoffe zum Leuchten

Von Dieter E. Kaufmann, Karsten Albrecht, Christian Burmester und Martin Köster

Farben übten schon immer eine große Anziehungskraft auf Menschen aus; bereits in der Steinzeit wurden deshalb die Höhlen mit Jagdzeichnungen auf der Farbbasis mineralischer Pigmente und Holzkohle geschmückt. Seither hat der Wunsch nach einer farbigen Gestaltung der Umgebung zu einer ständigen technologischen Weiterentwicklung von Pigmenten und Farbstoffen geführt. Farbstarke Pigmente jenseits der Erdfarben waren dabei stets besonders gefragt, bis hin zum Aufwiegen mit Gold im Falle des seltenen Blaupigmentes aus *Lapis Lazuli*. Lösliche organische, aus natürlichen Quellen gewonnene Farbstoffe erlaubten erstmals die dauerhafte Färbung von Kleidungsstücken. Ein berühmtes Beispiel ist der tyrrhenische Purpur, der sowohl wegen seiner Leuchtkraft als auch seiner Seltenheit und des damit verbundenen Wertes bei den frühen Hochkulturen des Mittelmeerraumes als Statussymbol hoch geschätzt wurde. Dem antiken Purpur **4** (Bild 3), der aus einer Drüse verschiedener Meeresschneckenarten gewonnen wurde, strukturell eng verwandt ist der älteste und wichtigste blaue organische Farbstoff Indigo **2**, der neben dem später gewonnenen roten Alizarin **1** aus Krappwurzeln (*Rubia tinctorum*) bereits seit 4 Jahrtausenden verwendet wird. Die Gewinnung des Indigos erfolgte in den gemäßigten Klimazonen aus Färberwaid (*Isatis tinctoria*); in tropischen und subtropischen Gebieten wurden die ergiebigeren *Indigofera*-Arten verwendet (Bild 1).

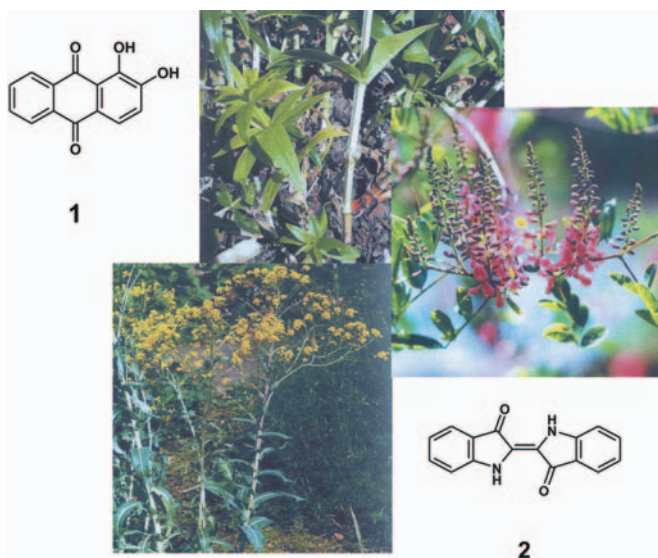


Bild 1: Bekannte Färbepflanzen: *Rubia tinctorum* (Alizarin **1**, oben), *Indigofera tinctoria* (mitte) und *Isatis tinctoria* (Indigo **2**, unten)

Der einzigartige Siegeszug der natürlichen Farbstoffe wurde erst spät gebremst. Die in der zweiten Hälfte des 19. Jahrhunderts langsam entstehende organisch-chemische Industrie, deren weitere Entwicklung maßgeblich von der Entdeckung des ersten Anilinfarbstoffs Mauvein 1856 durch Sir

Henry Perkin (Perkins Violett) profitierte, konnte 1871 und damit bereits drei Jahre nach der Erstdarstellung synthetisches Alizarin auf den Markt bringen. Es brachte infolge seiner stetig sinkenden Produktionskosten in kurzer Zeit den Krappanbau völlig zum Erliegen. Relativ spät gelang es dagegen, einen synthetischen Konkurrenten für den Indigo bereitzustellen. Wichtige Eigenschaften dieses natürlichen Farbstoffs wie Lichtechtheit und Auswaschverhalten wurden erst 1902 von dem synthetischen Indanthrenblau übertroffen, fünf Jahre, nachdem der erste synthetische Indigo auf den Markt gebracht worden war, aufbauend auf den grundlegenden Arbeiten von A. v. Baeyer. Aber obwohl der neue blaue Farbstoff deutliche färbetechnische Vorteile bot, hat der Synthese-Indigo bis heute seinen Platz als wichtiger Baumwoll-Farbstoff behalten, seit den Sechzigerjahren des vorigen Jahrhunderts vorwiegend bedingt durch die Entstehung einer lässiger werdenden Jeans-Mode.

Neben diesen klassischen Aspekten haben sich in den letzten beiden Jahrzehnten maßgeschneiderten Farbstoffen zunehmend neue Anwendungsfelder im Bereich elektronischer und optischer Bauelemente eröffnet. Materialien mit nichtlinear optischen Eigenschaften sind für den Bau von Frequenzwandlern in der Lasertechnik gleichermaßen interessant wie für die Entwicklung elektrisch-optischer Schalter. Leuchtdioden (OLEDs, Bild 2) erleben als Bausteine energieeffizienter, auch flächiger Beleuchtungssysteme eine ebenso rasante Entwicklung wie als Nachfolgeneration von Flüssigkristallbildschirmen. Die Flexibilität polymerer Materialien in Kombination mit organischen Funktionsfarbstoffen eröffnet völlig neue geometrische Möglichkeiten zum Einsatz von Displays.

Auch die Herstellung hocheffizienter Polymer-fixierter Solarzellen, die flexibel auf Träger aufgeklebt werden können, könnte zukünftig eine interessante Alternative zu herkömmlichen Siliziumzellen darstellen. So bleibt die Weiterentwicklung funktionaler Farbstoffe eine faszinierende Herausforderung für interdisziplinäre Arbeiten an der Grenze zwischen Chemie, Physik und den Ingenieurwissenschaften.

Donor-Akzeptor-substituierte π -Elektronen-Systeme stellen eine wichtige Farbstoffgruppe dar. Unter diesen besitzt der Indigo eine Sonderstellung; kein anderes Farbstoffsystem vereint auf so engem Raum je zwei Donor- und Akzeptorgruppen. Farbentscheidend ist dabei der kreuzkonjugierte Grundchromophor **3**, in dem jede Hälfte capto-dativ substituiert ist (Bild 3); wie M. Klessinger anhand quantenmechanischer Rechnungen zeigen konnte, sind die verbrückenden Benzolringe im Indigo für die Farbe nur von nachgeordneter Bedeutung.

Der blaue Grundton lässt sich durch chemische Variationen gezielt modifizieren. Ringsubstituenten können zusätzlich wichtige Eigenschaften wie Farbbrillanz und Löslichkeit beeinflussen. Die Bromsubstituenten im Purpur verschieben den Farbton bathochrom von Blau nach Rotviolett. Eine weitere Variationsmöglichkeit ergibt sich durch den stufenweisen Ersatz der capto-dativen Gruppen im Kreuzchromophor selbst. Bei Austausch des Donorzentrums Stickstoff durch die größeren Elemente Schwefel (Friedländer Indigo **5**, rot) oder Selen (Selenindigo **6**, rotviolett) verschiebt sich das Absorptionsmaximum der Indigoderivate wiederum deutlich bathochrom aufgrund eines verbesserten Elektronenausgleichs (Bild 4). ▶

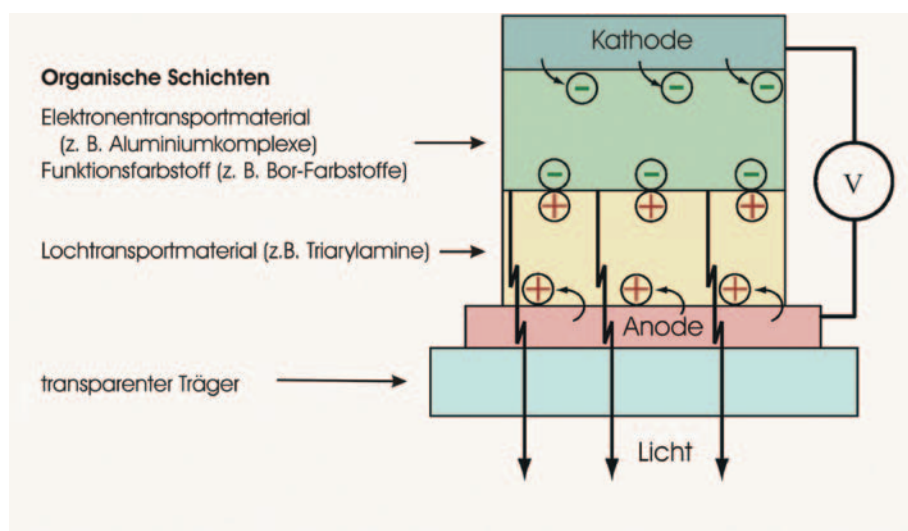


Bild 2: Schematischer Aufbau einer Organischen Licht-Emitternden Diode (OLED)

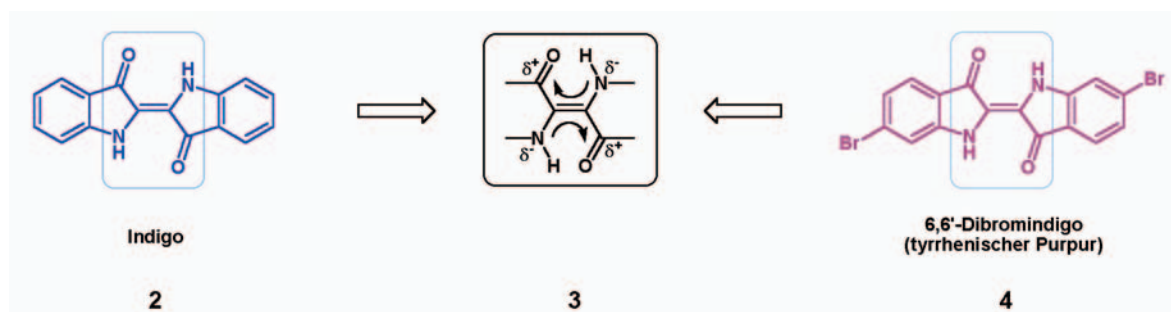


Bild 3: Indigo 2, Indigo-Grundchromophor 3, Purpur 4

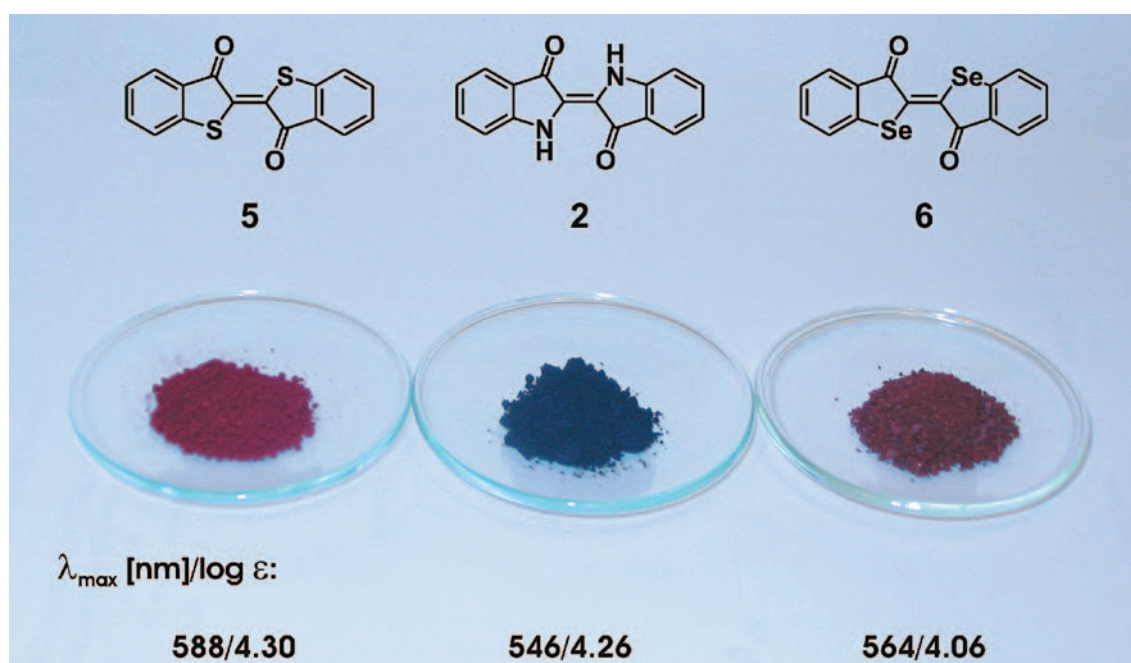


Bild 4: Indigo 2, Thioindigo 5 und Selenoindigo 6

Synthetisch deutlich aufwändiger ist es, die Carbonylgruppen des Indigo-Grundchromophors als Akzeptoren durch sp^2 -hybridisierte Einheiten wie Borylgruppen zu ersetzen; als Elemente derselben Periode besitzen Bor und Stickstoff eine hohe Affinität und sollten als capto-dative Substituenten eine effektive Delokalisierung von π -Elektronen im Sinne eines B,N -Chromophors erlauben. Dieses Substitutionsprinzip könnte auch auf andere Farbstoffklassen mit Carbeniumionen oder Carbonylgruppen als Akzeptorgruppe übertragen werden. Dabei müsste der Sauerstoffempfindlichkeit von Organoboranen durch Substitution mit sterisch anspruchsvollen Arylgruppen Rechnung getragen werden.

Offen bleibt, welche optischen Eigenschaften ein Bor-analoger Indigo hätte. Würde eine Borylgruppe als neutraler Akzeptor ausschließlich eine Verschiebung des Absorptionsmaximums bewirken oder würden zusätzliche optische Eigenschaften resultieren? Diesen Fragen folgend, wurden Versuche unternommen, sowohl das chromophore Grundsystem als auch das Bor-analoge Indoxyl darzustellen.

Der erste Aufbau des Bor-analogen *cis*-Indigo-Grundchromophors **10** gelang elegant durch eine unkatalysierte und lösungsmittelfreie Addition von Diboran(4) **9a** an das über **7** zugängliche Dialkylamino-substituierte Alkin **8** in quantitativer Ausbeute (**Bild 5**). Eine nachfolgende Bestrahlung dürfte zur Ausbildung eines photostationären Gleichgewichtes aus der *cis*- und *trans*-Form führen. In dem dargestellten System ist das Bor durch den benachbarten Sauerstoff jedoch bereits zu elektronenreich für ein effektiv capto-datives System, so dass eine weitere Derivatisierung der Borylgruppe vor einer optischen Charakterisierung sinnvoll erscheint.

Dieses Synthesekonzept ist übertragbar auf durch π -Elektronensysteme verlängerte und damit im Vergleich zu **8** stabilisierte Diaminoalkine wie **12**. Deren Synthese gelang durch Palladium-katalysierte C-C-Kupplung des *p*-Aminophenylacetyls **11** mit *p*-Iodanilin, gefolgt von der Überführung der Aminogruppen in Pyrrollderivate. An das derart synthetisierte Diaminotolan **12** konnte dann die Addition des Diborans(4) **9b** zu einem zweifach B,N -funktionalisierten Stilben **13** erfolgen (**Bild 6**).

Indigo und seine Derivate sind am einfachsten durch dehydrierende Dimerisierung seiner symmetrischen Molekülhälften, der Indoxyle, zugänglich. Es war deshalb naheliegend, auch die Synthese des Bor-analogen Indigos **17** derart zu planen. Als Schlüsselschritt war dabei die 5-Ring-Cyclisierung mit einem sterisch geschützten Mesitylborsäureester **15** vorgesehen (**Bild 7**). Die korrespondierende Dilithiumspezies war durch primäre Addition von Lithiumorganylen wie *tert*-Butyllithium an Phenylisonitril **14** zugänglich, gefolgt von einer regioselektiven *ortho*-Lithiierung des Aromaten. Spektroskopisch ist in dem Cyclisierungsprodukt **16** bereits eine B,N -Wechselwirkung nachweisbar. Zusätzlich zeigt das schwach gelbliche Indoxylderivat im Gegensatz zum strukturanalogen Kohlenwasserstoff Indan bei UV-Anregung in Cyclohexan eine starke blaue Fluoreszenz: Bor-Substitution bringt es zum Leuchten!

Reaktionen und Eigenschaften bicyclischer, 8π -anti-aromatischer Pentalene beschäftigen Theoretiker wie Synthetiker seit langem. Durch *B*- und *N*-Substitution je eines Ring-Kohlenstoffs sind jetzt neuartige B,N -analoge Pentalene zugänglich. Die Synthese erfolgt ausgehend von dem Keton **18** zu dem Tosylhydrazon **19**, das dann in einer *Shapiro*-Reaktion ein dilithiertes Zwischenprodukt **20** ergibt, das schließlich mit dem Borsäureester **15** ►

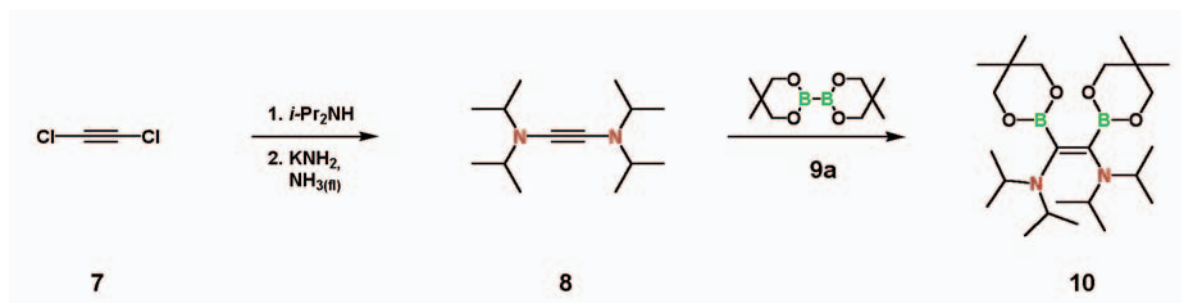


Bild 5: Chromophores *cis*-Grundsystem eines Bor-analogen Indigos

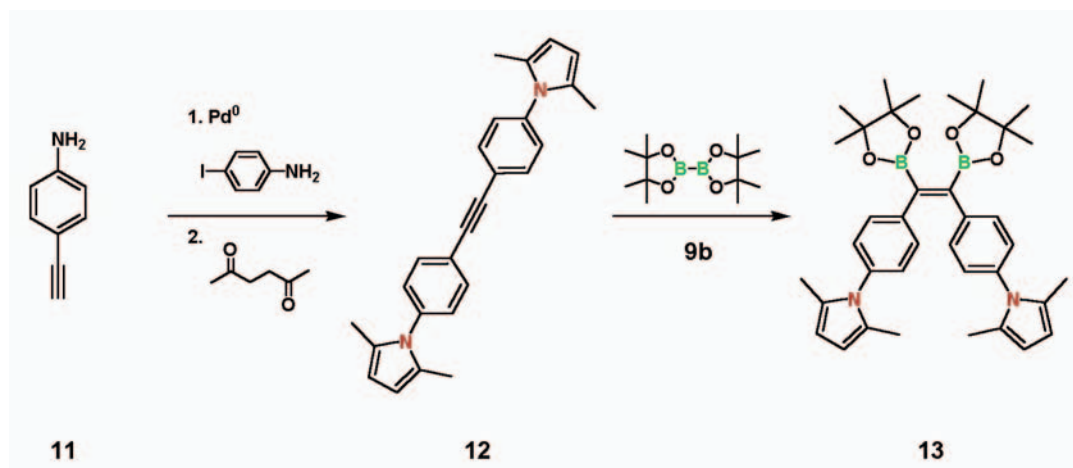


Bild 6: Neue B,N -funktionalisierte Stilbene

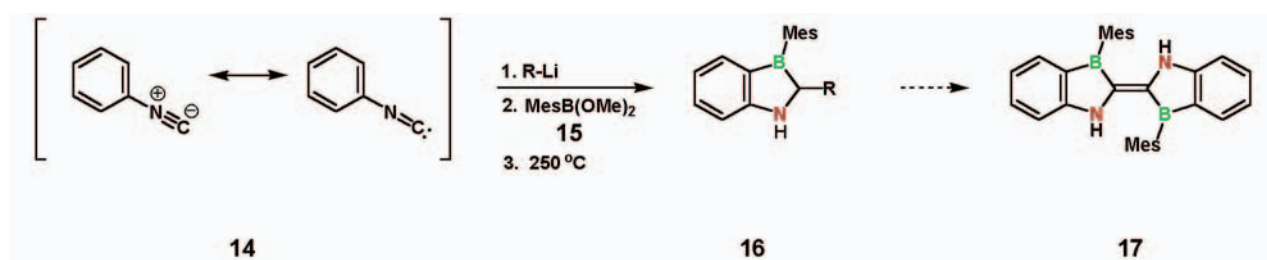


Bild 7: Darstellung des Bor-analogen Indoxyls 16

leicht zu dem gewünschten Produkt **21** abgefangen werden kann (Bild 8). Die so darstellbaren, *anti*-aromatischen Borane sind ebenfalls stark fluoreszierend, allerdings als *anti*-aromatische, nicht hochsubstituierte Borane thermisch und luftempfindlich.

Im Zusammenhang mit der analytischen Bedeutung von Natriumtetraphenylboraten als Reagenzien für den Nachweis von Alkalimetallionen wurde bereits 1955 von G. Wittig auch das Tris[(dimethylamino)phenyl]boran **23** hergestellt, das isoster mit dem kationischen Kristallviolett **22** ist (Bild 9). Beide Verbindungen unterscheiden sich deutlich in ihren optischen

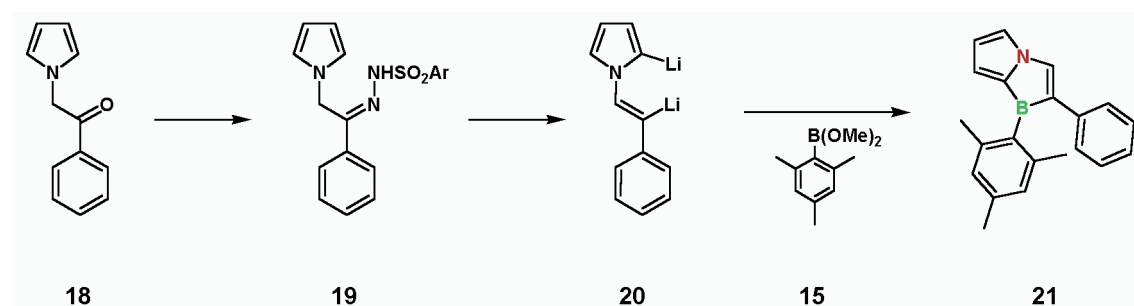


Bild 8: Synthese eines 1-Aza-4-borapentalens 21

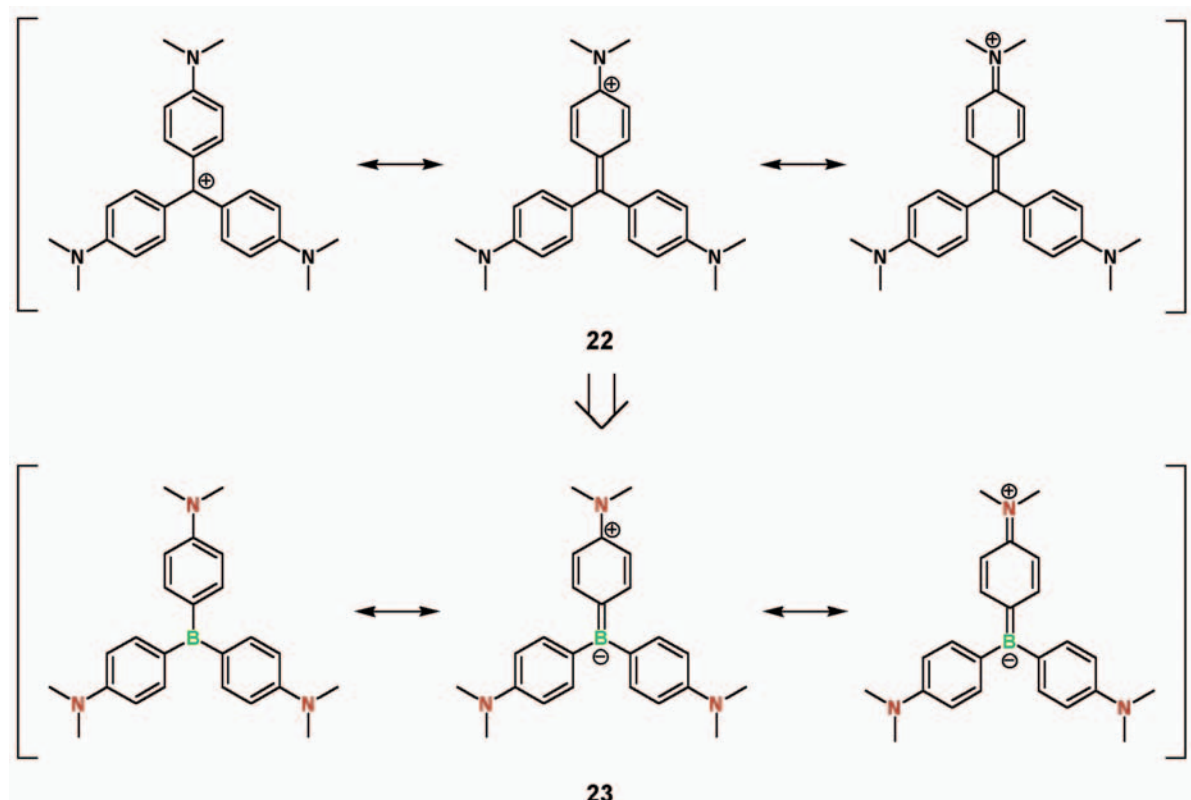


Bild 9: Mesomere Formen des Kristallvioletts 22 und des isoelektronischen Triarylborans 23

Eigenschaften: die langwelligste Absorption des Triarylborans **23** ist gegenüber dem kationischen C-Analogon **22** hypsochrom verschoben, während ausschließlich die Borverbindung in acetonischer Lösung kräftig blau fluoresziert.

In den siebziger Jahren wurden Synthese und optische Eigenschaften *para*-substituierter Triphenylborane mit größerer Breite von Wissenschaftlern der Fa. *Eastman-Kodak* untersucht. Die Eigenschaftsprofile der dargestellten Verbindungen erwiesen sich bereits als sehr interessant, für Anwendungen war die Zeit aber noch nicht reif. Die rasante Weiterentwicklung elektronischer Bauelemente und insbesondere von Flachbildschirmen hat in den letzten Jahren das Interesse an derartigen Funktionsfarbstoffen wieder stark zunehmen lassen, so dass eine Weiterentwicklung von mehreren Gruppen weltweit vorangetrieben wird.

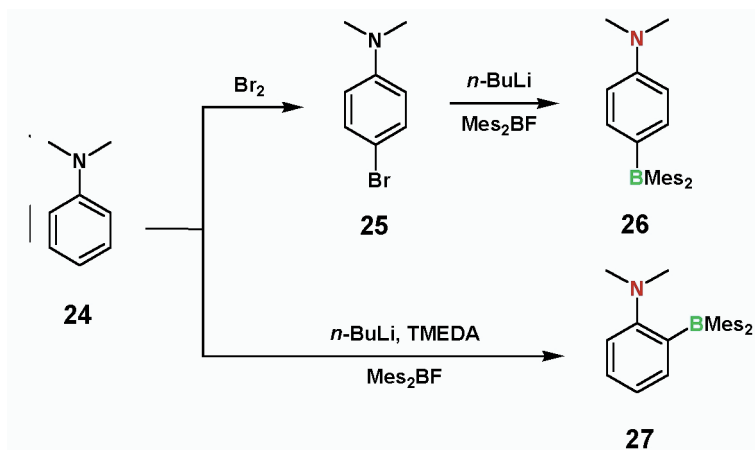


Bild 10: Regioselektive *para*- bzw. *ortho*-Borylierung von *N,N*-Dialkylanilinen

Eine systematische Untersuchung weiterer Substitutionsmuster und die gezielte Einführung funktioneller Gruppen gestaltet sich jedoch mitunter auf dem klassischen Weg über Grignard- oder Lithiumreagenzien als schwierig. So wurden von *Eastman-Kodak* fast ausschließlich *para*-Dialkylamino-substituierte Triphenylborane dargestellt. Interessant war deshalb sowohl die Darstellung *ortho*-substituierter Phenyllderivate, bei denen es zusätzlich zu einer Wechselwirkung über das verknüpfende Phenylsystem auch zu einer Raum-Wechselwirkung kommen könnte, als auch eine stufenweise Verlängerung der π -Systeme. Die Darstellung *ortho*-Amino-substituierter Triphenylborane **27** konnte von uns durch eine *ortho*-dirigierende Metallierung realisiert werden, so dass jetzt *B,N*-chromophore Systeme in einem Schritt aus käuflichen Edukten wie **24** dargestellt werden können. Bei einer *para*-selektiven Borylierung zu **26** ist dagegen stets ein vorgezogener Halogenierungsschritt zu **25** erforderlich, um selektiv metallieren zu können (Bild 10).

Alle derart synthetisierten *ortho*-Dialkylaminosysteme erwiesen sich im Hinblick auf ihre Fluoreszenz-Quantenausbeuten, also dem Verhältnis von absorbierten zu emittierten

Photonen, als den *para*-funktionalisierten Systemen deutlich überlegen. Der klassischen Anwendungsproblematik von Borverbindungen, ihrer Hydrolyse- und Oxidationsempfindlichkeit, kann dabei durch Substitution mit sterisch gehinderten Arylgruppen wirkungsvoll begegnet werden.

Eine Kombination aus Boryl- und Aminogruppen, verbunden durch ein π -System, führt offenbar sehr häufig zu stark fluoreszierenden Verbindungen. Auch eine Variation der verbindenden π -Einheit in Form und Ausdehnung sollte Auswirkungen auf Lage und Intensität der Fluoreszenzbanden haben. Für eine systematische Untersuchung solcher Verbindungen ist die klassische Lithierungschemie jedoch zu aufwändig, da die Einführung der Bortragenden Funktionalität erst im letzten Schritt erfolgt. Diese Vorgehensweise wird *divergent* genannt, für jedes Derivat müsste ein geeigneter Vorläufer in einer sequentiellen Reihe von Reaktionen dargestellt werden. Eine parallele Vorgehensweise, also eine *konvergente* Synthese, hat sich wegen der vielen zu testenden Verbindungen insbesondere in der Wirkstoffchemie durchgesetzt; in der Bor-Chemie ist dieses Konzept bisher nicht verwendet worden.

In Weiterführung der *para*-substituierten Phenylensysteme war geplant, das verbrückende System zu verlängern; der schematische Aufbau der angestrebten substituierten Oligophenylene ist in Bild 11 dargestellt. Die Synthese dieser Verbindungen gelang durch Anwendung Boronat-selektiver *Suzuki-Miyaura*-Kupplungen, einer speziellen Variante Palladium-katalysierter C-C-Verknüpfungen. Beispielhaft sei die Synthese eines Biphenylderivates in Bild 12 kurz skizziert.

Mithilfe dieser neu entwickelten Methode konnte eine Vielzahl neuer Triarylborane dargestellt werden, die bisher nicht einfach zugänglich waren. Die Untersuchung einer Reihe *B,N*-substituierter Systeme ergab eine interessante Veränderung der Fluoreszenz in Abhängigkeit vom verwendeten Grundkohlenwasserstoff, so betragen die Stokes-Verschiebungen (d. h. die Wellenlängendifferenzen von Anregungs- und Emissionsmaxima) bei dem Biphenyl **33**, Terphenyl **34** und dem Quaterphenyl **35** jeweils 34, 60 und 73 nm (Bild 13). Außerdem weisen diese Verbindungen eine sehr starke Solvatochromie auf, was den Einsatz als Sensor zur Messung der lokalen Polarität in biologischen oder polymeren Systemen als möglich erscheinen lässt. Bei bereits jetzt sehr hohen Quantenausbeuten von bis zu 90 % ist ihre Verwendung als Laserfarbstoffe und in organischen Leuchtdioden gleichermaßen aussichtsreich.

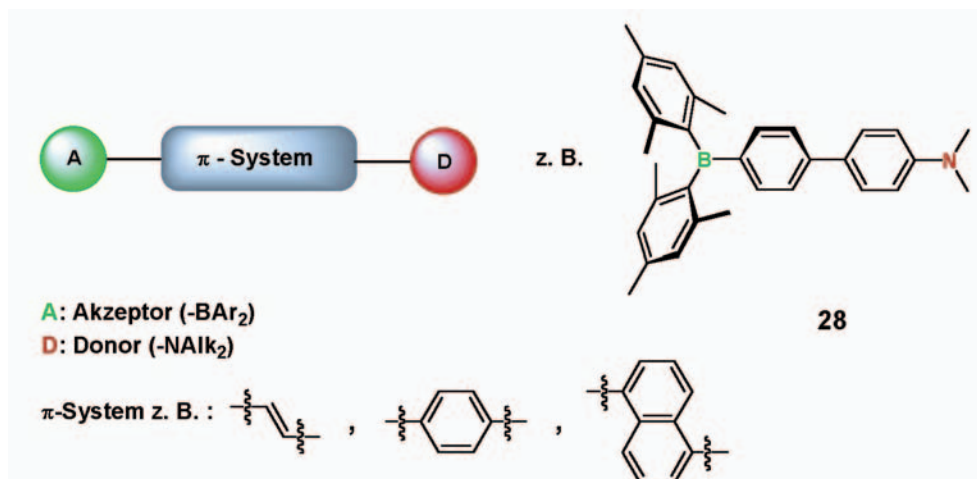


Bild 11: Strukturelemente *B,N*-substituierter Oligophenylene

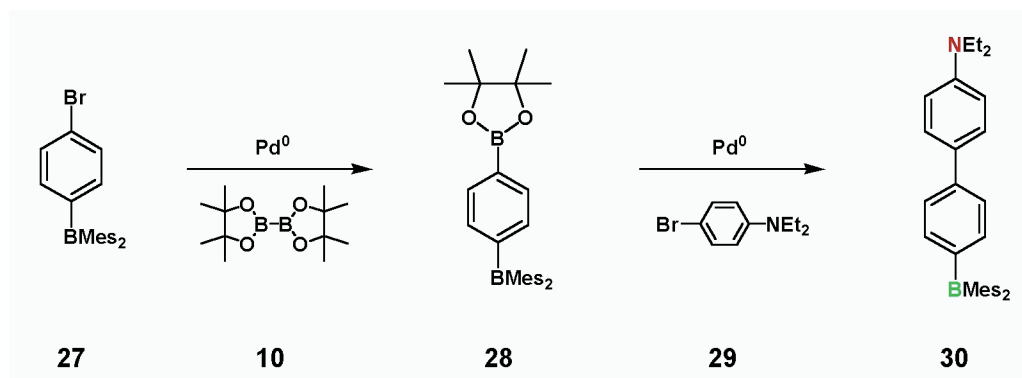


Bild 12: Exemplarische Synthese borylierter Oligophenylene

Derzeit laufende, systematische Untersuchungen zur Korrelation detaillierter Fragestellungen nach der optimalen molekularen Struktur *B,N*-substituierter Systeme, wie einer wünschenswerten Rigidität bzw. Flexibilität des π -Systems, mit wichtigen optischen Kennzahlen wie Quantenausbeuten und Fluoreszenzlebensdauern, dürften zu einem tieferen Verständnis der Vorgänge und nachfolgend zur Entwicklung hocheffizienter *B,N*-Systeme für Anwendungen im Bereich der Sensorik und Photonik führen.

Literatur

- [1] Albrecht, K.; Kaufmann, D. E.: J. Chem. Res. 1999, 264.
- [2] Albrecht, K.; Kaiser, V.; Boese, R.; Adams, J.; Kaufmann, D. E.: J. Chem. Soc.,
- [3] Perkin Trans. 2, 2000, 2153.
- [4] Köster, M.: Dissertation, Clausthal Dezember 2001.
- [5] Burmester, Chr.: Dissertation, Clausthal August 2004.

Prof. Dr. Dieter E. Kaufmann
 Dr. Karsten Albrecht
 Dr. Christian Burmester
 Dr. Martin Köster
 Institut für Organische Chemie
 Leibnizstraße 6
 38678 Clausthal Zellerfeld
 Telefon: 05323/72-2027
 Fax: 05323/72-2834
 E-Mail: dieter.kaufmann@tu-clausthal.de

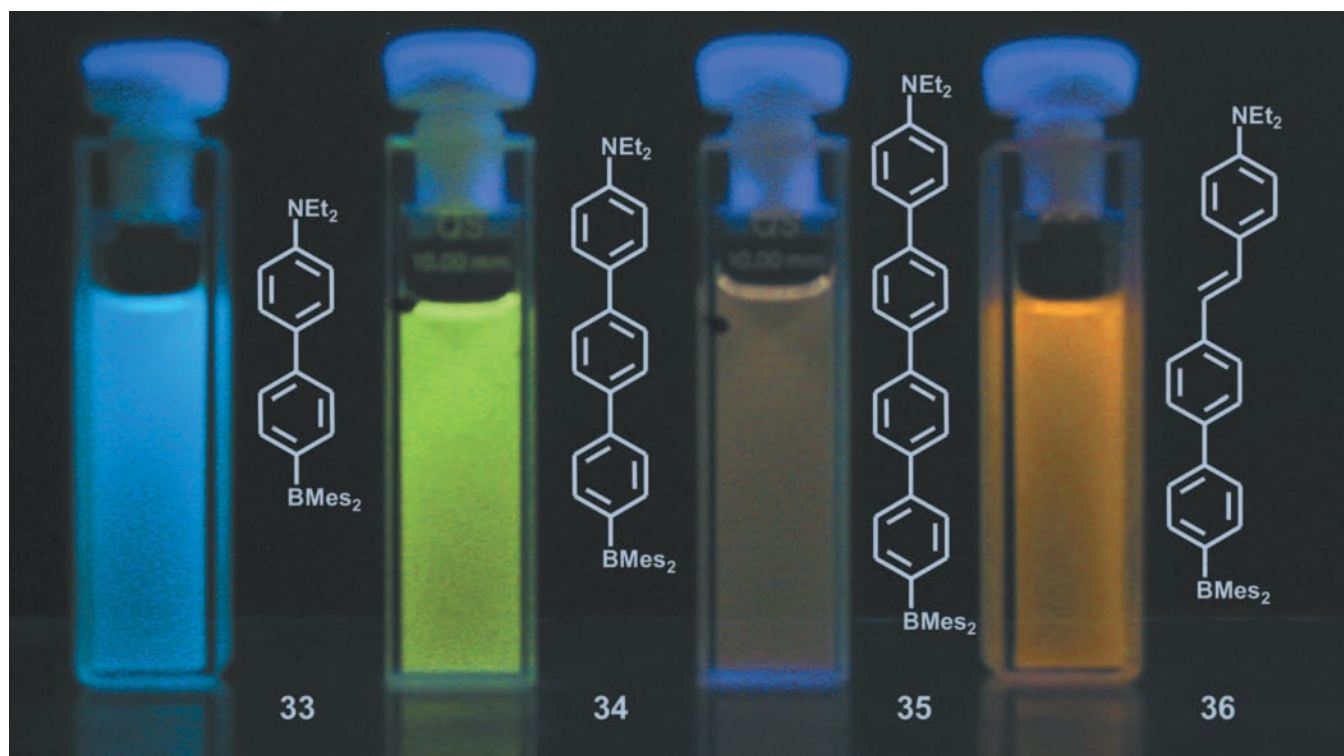


Bild 13: Fluoreszenz ausgewählter Triarylborane unter langwelligem UV-Licht