

## Dyestuffs and Information Technology

Chimia 48 (1994) 512-514  
 © Neue Schweizerische Chemische Gesellschaft  
 ISSN 0009-4293

# Moleküldesign bei Fluoreszenzfarbstoffen

Horst Hartmann\*

**Abstract.** For a better understanding of the relationships between the chemical structure and the fluorescence properties of organic dyes a larger group of such dyes which constitute from some common building blocks has been considered. These dyes could be prepared from certain phenolic or bridged aniline educts by simple routes which require, in some cases, new synthetic strategies.

Fluoreszierende Farbstoffe stellen eine interessante und bedeutsame Klasse organischer Farbstoffe dar, deren erste Vertreter bereits vor mehr als einhundert Jahren bekannt geworden sind [1], von denen es aber gegenwärtig eine grosse Anzahl einzelner Vertreter gibt. Sie können in der Färberei sowohl zum brillanten Anfärben von Fasern und Geweben [2] als auch zum optischen Aufhellen von Geweben und Papier [3] benutzt werden. Sie erlangten weiterhin Bedeutung als aktive Materialien und passive Schalter in der Lasertechnik [4] sowie als lichtemittierende Verbindungen in Solarkollektoren [5]. Zu-

nehmendes praktisches Interesse finden sie darüber hinaus auch als Sensor- und Sondenmoleküle zur Charakterisierung der stofflichen Zusammensetzung unterschiedlichster polymerer und insbesondere biologischer Medien [6] sowie zur Konstruktion von Laserdioden [7]. Schliesslich eignen sich bestimmte fluoreszierende Farbstoffe auch als photoaktive Verbindungen bei der photodynamischen Krebstherapie [8] sowie als lichtempfindliche Komponenten in fluoreszenzoptischen Datenspeichern [9].

Die vielfältige praktische Verwendbarkeit fluoreszierender Farbstoffe hat zur Folge, dass gegenwärtig nicht nur intensiv nach weiteren, neuartigen Vertretern dieses Farbstofftyps gesucht wird, sondern dass im zunehmenden Masse Fragen nach den Zusammenhängen zwischen der chemischen Struktur eines Fluoreszenzfarbstoffes und dessen Fluoreszenzfähigkeit sowie deren Beeinflussbarkeit durch äus-

sere Einflüsse, wie Temperatur, Lösungsmittel, Anwesenheit zusätzlicher Stoffe in der Umgebung des Fluorophors u.ä., gestellt und zu beantworten versucht werden. Ein wichtiger Ansatzpunkt hierzu besteht in der Untersuchung der Eigenschaftscharakteristik einer grösseren Anzahl von strukturell sehr ähnlichen, z.B. aus gemeinsamen Edukten hervorgehenden, Farbstoffen.

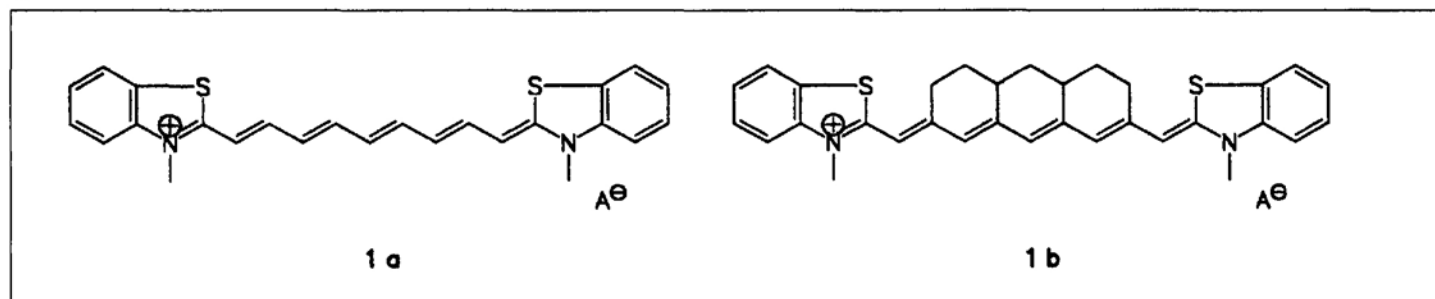
Aus der Fülle bisher vorliegenden Materials über organische Farbstoffe ist bekannt, dass unter üblichen Bedingungen normalerweise nur verhältnismässig wenige von ihnen fluoreszenzfähig sind. Ein entscheidendes Kriterium für die Fluoreszenzfähigkeit eines Farbstoffs ist, dass dieser neben einer intensiven langwelligen Absorptionsbande ein weitgehend starres Molekülgerüst besitzt, das möglichst frei von Schweratomen sowie von flexiblen Strukturelementen ist, da über deren Schwingungszustände eine bevorzugte oder ausschliessliche Desaktivierung des jeweils angeregten Farbstoffmoleküls stattfinden kann [10].

Wie die Erfahrung zeigt, lassen sich starre Molekülgerüste bei organischen Farbstoffen auf unterschiedliche, z.T. jedoch in synthetisch recht aufwendiger Weise realisieren. Ein Beispiel hierfür stellt der verbrückte Polymethinfarbstoff **1b** dar, der in einer mehrstufigen Synthese aus handelsüblichen Edukten aufgebaut wurde und eine Fluoreszenzquantenausbeute aufweist, die gegenüber seinem unverbrückten Grundkörper **1a** um den Faktor 2 höher liegt [11].

Eine besonders einfache Möglichkeit zum Aufbau starrer Molekülstrukturen besteht alternativ jedoch darin, das chromophore System eines Farbstoffs durch geeignete Heteroatom-Brücken zu versteifen. Als einfach verfügbare Edukte dafür

\*Korrespondenz: Prof. Dr. H. Hartmann  
 Fachbereich Chemie und Umweltingenieurwesen  
 Fachhochschule Merseburg  
 Geusaer Strasse  
 D-06217 Merseburg

Schema 1



eignen sich Phenole des Formeltyps **2**, die zweckmässigerweise in ihrer 3-Stellung eine Donorgruppierung tragen, indem diese in Analogie zu ihren Hydroxygruppenfreien Vertretern mit geeigneten, zur Farbstoffbildung befähigten Reagenzien umgesetzt werden. So können auf der Basis dieser Phenole **2** durch Sauerstoffbrücken versteifte heteroanaloge Di- und Triphenylmethan-Farbstoffe der Xanthylium- und Rhodamin-Reihe **3a** bzw. **3b** sowie der Oxazin-Reihe **3c** gewonnen werden [12].

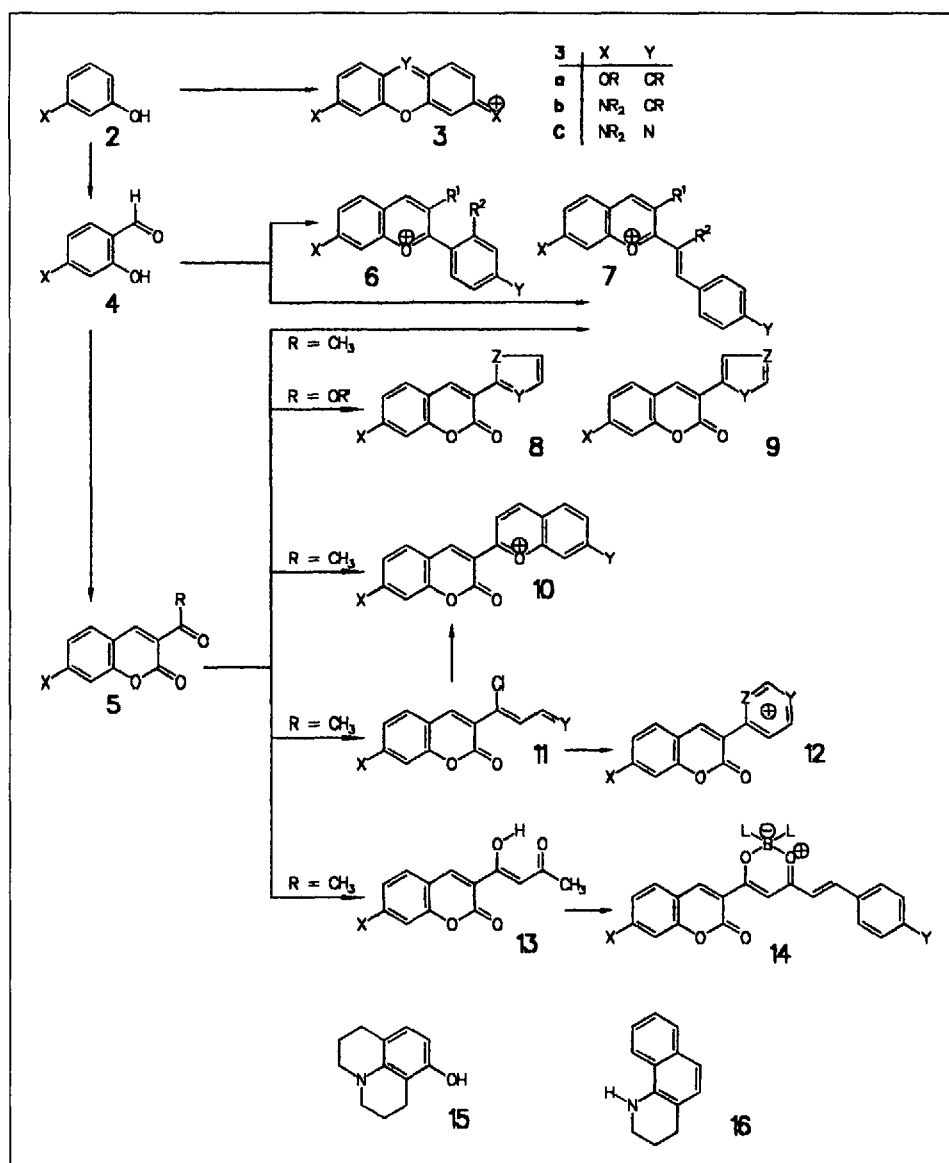
Das synthetische Potential der Phenole des Typs **2** lässt sich über die Gewinnung von Xanthen- und Rhodamin-Farbstoffen hinaus nutzen, indem diese in entspr. Aldehyde **4** übergeführt werden. Damit können besonders einfach Cumarine des Typs **5** [13], Flavilyumsalze des Typs **6** sowie styrylsubstituierte Benzopyryliumsalze des Typs **7** aufgebaut werden, die zudem zusätzlich noch über ihre Reste  $R^1$  und  $R^2$  in geeigneter Weise verbrückt sein können und dann meist sehr intensiv fluoreszieren [14].

Die Cumarine des Typs **5** können ihrerseits selbst wieder als Edukte für den Aufbau weiterer fluoreszierender Farbstoffstrukturen genutzt werden. So lassen sich aus ihnen sehr einfach heterocyclisch substituierte Cumarine der Typen **8**, **9** und **10** [15] sowie acyclisch funktionalisierte Cumarine der Typen **11** und **13** [16] herstellen. Letztgenannte Verbindungen sind wiederum zum Aufbau weiterer fluoreszenzfähiger Farbstoffe geeignet, so zur Gewinnung von Cumarinen des Typs **12** oder **14** [17]. Beide Cumarin-Typen besitzen ein gegenüber ihren Edukten **11** und **13** stark verlängertes Konjugationssystem, das zu einer deutlich langwelligeren Emission dieser Verbindungen führt. Wegen hoher Fluoreszenzquantenausbeuten wurde von einigen Cumaryl-substituierten Benzopyrylium-Verbindungen des Typs **10** sogar ihre Eignung als Fluoreszenzstandard vorgeschlagen [18].

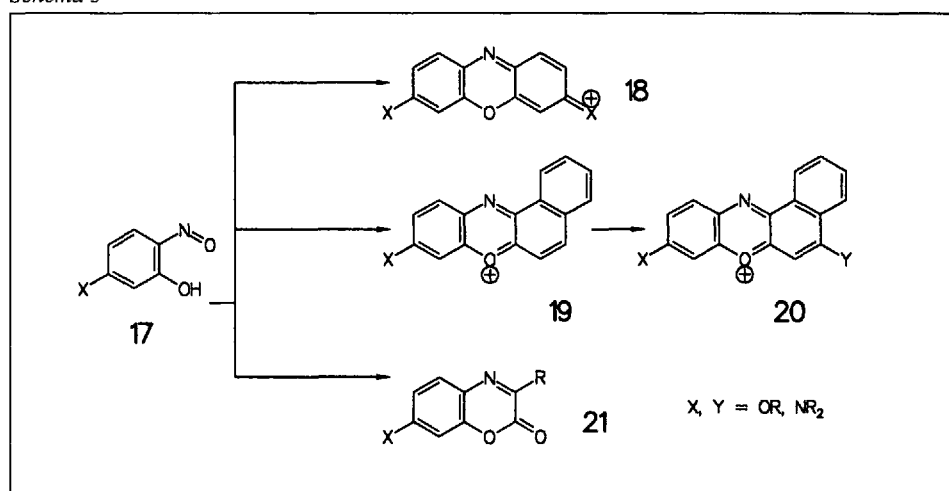
Ein besonderer Typ strukturfixierter Farbstoffe mit hohem Fluoreszenzvermögen resultiert, wenn von Edukten ausgegangen wird, wie z.B. das Julolidin-Derivat **15** oder das 1-Naphthylamin-Derivat **16**, eine alkylenverbrückte und damit strukturfixierte Aminogruppe besitzen. Die sich aus diesen Verbindungen ableitenden Farbstoffe der Cumarin-, Xanthen- oder Rhodamin-Reihe besitzen ein durchweg hohes Fluoreszenzvermögen, das deutlich über dem ihrer entspr. unverbrückten Analoga des Typs **3b** liegt [19].

Ähnlich vielfältige Synthesemöglichkeiten zur Gewinnung stark fluoreszierender Farbstoffstrukturen scheinen zu beste-

Schema 2



Schema 3



hen, wenn statt von den 2-Hydroxybenzaldehyden **4** von den aus den Phenolen **2** zugänglichen Nitroso-Verbindungen **17** ausgegangen wird und diese mittels bekannter Syntheserouten in entspr. Farbstoffstrukturen abgewandelt werden. So

eignen sich diese Nitroso-Verbindungen **17** zur Gewinnung fluoreszierender Farbstoffe der Resorufin- und Phenoxazin-Reihe **18**, der Benzophenoxazin-Reihe **19** und **20** [20] sowie der Azacumarin-Reihe **21** [21].

Überraschenderweise existieren jedoch einige Restriktionen bezüglich der Herstellung fluoreszierender Farbstoffe, wenn versucht wird, von den Nitrosoderivaten der verbrückten Amine **15** und **16** auszugehen. In diesen Fällen misslingen meist die erwarteten Umsetzungen zu Phenoxazin-Farbstoffen gänzlich. Als Ursache dafür hat sich die erhebliche Oxydationsempfindlichkeit dieser verbrückten Amine erwiesen, die bewirkt, dass bereits bei ihrer Herstellung mittels eines Nitrosierungsreagenzes oder bei ihrer Kondensation mit geeigneten Farbstoffbildnern Produkte entstehen, die eine gänzlich andere als die erwartete Oxazin-Struktur besitzen und meist fluoreszenzunfähig sind. Eine Umwandlung der verbrückten Amine **15** bzw. **16** in gewünschte Oxazin- und Phenoxazin-Farbstoffe mit verbrückter Aminfunktion gelingt jedoch, wenn andere, beispielsweise über zugehörige Azo-Verbindungen laufende, Synthese-Routen gewählt und spezielle Synthese-Bedingungen eingehalten werden [22].

- [1] M. Ceresole, DRP 44002; *Frdd.* **1891**, 2, 68.
- [2] R. Raue, *Rev. Prog. Coloration* **1984**, 14, 187.
- [3] A.E. Siegrist, C. Eckardt, J. Kaschig, E. Schmidt, *Ullmanns Encyclopedia Technical Chem., A* **1974**, 18, 153.
- [4] M. Maeda, 'Laser Dyes', Academic Press, Tokyo, 1984; K.H. Drexhage, *Topics Appl. Phys.* **1973**, 1, 144.
- [5] R. Raue, H. Harnisch, *Heterocycles* **1984**, 21, 167.
- [6] O.S. Wolfbeis, 'Fiber Optic Fluorosensors in Analytical and Clinical Chemistry', in 'Molecular Luminescence Spectroscopy: Methods and Applications', Ed. S.G. Schulman, John Wiley, New York, 1988, pp. 129.
- [7] C.W. Tang, S.A. VanSlyke, *J. Appl. Phys.* **1989**, 65, 3610.
- [8] H. van den Bergh, *Chem. Britain* **1986**, 22.
- [9] H. Langhals, T. Potrawa, *Chimia* **1990**, 44, 62.
- [10] M. Klessinger, J. Michl, 'Lichtabsorption und Photochemie organischer Moleküle', VCH, Weinheim, 1989.
- [11] G. Heilig, W. Lüttke, *Chem. Ber.* **1987**, 121, 407.
- [12] R. Möhlau, H.T. Bucherer, 'Farbenchemisches Praktikum', Veit & Comp., Leipzig, 1908.
- [13] A. Dolars, C.W. Schellhammer, J. Schröder, *Angew. Chem.* **1975**, 87, 693.
- [14] G. Haucke, P. Czerney, C. Igney, H. Hartmann, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1991**, 93, 805; G. Hauke, P. Czerney, D. Steen, W. Rettig, H. Hartmann, *ibid.* **1993**, 97, 561.
- [15] P. Czerney, H. Hartmann, *J. Prakt. Chem.* **1983**, 325, 505, 551; H.J. Römhild, Dissertation, TH Merseburg, 1991.
- [16] P. Czerney, H. Hartmann, J. Liebscher, DD-Patent 140252, 1979 (CA: **1980**, 93, 114327).
- [17] P. Czerney, C. Igney, G. Haucke, H. Hartmann, *Z. Chem.* **1989**, 28, 23.
- [18] E. Brecht, *Anal. Chem.* **1986**, 58, 384.
- [19] R. Sens, Dissertation, Siegen, 1984.
- [20] K. Venkataraman, 'The Chemistry of Synthetic Dyes', Academic Press, New York, 1952, Vol. II, p. 721.
- [21] M.-T. Le Bris, *J. Heterocycl. Chem.* **1984**, 21, 551; *ibid.* **1985**, 22, 1275; *ibid.* **1989**, 26, 429.
- [22] A. Kanitz, geplante Dissertation, Univ. Halle 1994.

*Chimia* 48 (1994) 514-515  
© Neue Schweizerische Chemische Gesellschaft  
ISSN 0009-4293

## Photochromism - From the Molecular to the Supramolecular System

Heinz Dürr\*

Photochromic systems have received increased attention in the recent past [1-3]. The growing interest in new materials having interesting optical properties has created a great impetus in this field. The interest in information storage, data storage and display systems has created a search for light sensitive molecules which has stimulated the research in photochromic materials.

An overview of photochromic systems shows that they can be roughly divided into six classes:

- triplet absorption
- *cis/trans*-isomerization

\*Correspondence: Prof. Dr. H. Dürr  
Fachbereich 11.2, Organische Chemie  
Universität des Saarlandes  
D-66041 Saarbrücken

- pericyclic reactions (uni and bimolecular)
- dissociation
- tautomerization
- electron transfer.

In the present paper, 1) dihydroindolizines, a system developed in our group, 2) photochromic switches, 3) the mechanism of the photoreaction, 4) supramolecular units, and 5) some application will be presented.

Dihydroindolizines **1** (DHI [5]) can be prepared in very good yield at ambient

Scheme

