



(10) **DE 10 2015 119 569 A1** 2017.05.18

(12)

Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2015 119 569.0**

(22) Anmeldetag: **12.11.2015**

(43) Offenlegungstag: **18.05.2017**

(51) Int Cl.: **C09K 11/06 (2006.01)**

(71) Anmelder:
**Karlsruher Institut für Technologie, 76131
Karlsruhe, DE**

(72) Erfinder:
**Hörner, Anna, 76135 Karlsruhe, DE; Bräse, Stefan,
Prof., 53842 Troisdorf, DE**

(74) Vertreter:
**Fitzner PartGmbB Rechtsanwalt und
Patentanwälte, 40878 Ratingen, DE**

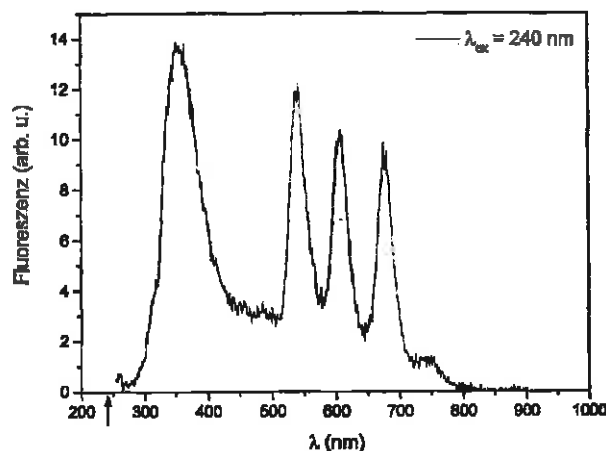
(56) Ermittelte Stand der Technik:
**LOUDET, Aurore ; BURGESS, Kevin, Chemical
Reviews, Vol. 107, 2007, No. 11, S. 4891-4932. -
ISSN 0009-2665**

Prüfungsantrag gemäß § 44 PatG ist gestellt.

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Bezeichnung: **Lumineszenz-Farbstoffe mit mindestens 3 Emissionsbanden als Emitterfarbstoffe**

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft die Verwendung bestimmter Verbindungen als Emitterfarbstoffe zur Erzeugung einer Lumineszenz mit mindestens drei getrennt bzw. einzeln erkennbaren Emissionsbanden.



Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft die Verwendung bestimmter Verbindungen auf Basis sog. BODIPY-Verbindungen als Emitterfarbstoffe zur Erzeugung einer Lumineszenz mit mindestens drei getrennt bzw. einzeln erkennbaren Emissionsbanden.

[0002] Als BODIPY werden Verbindungen bezeichnet, die auf dem Grundgerüst bzw. Kern von Boron-Dipyrromethylen mit folgender IUPAC-Bezeichnung 4,4-Difluoro-4-borg-3a,4a-diiaza-s-indacen.

[0003] Verbindungen basierend auf diesem BODIPY-Kern bzw. Grundgerüst werden häufig als Fluoreszenzfarbstoffe eingesetzt. BODIPY-Farbstoffe sind auch für eine hohe Leuchtkraft und hohe Quantenausbeute bekannt. Wegen diesen additiven Eigenschaften sind sie ideal als OLED (organische LED) und Lasermaterial geeignet.

[0004] Die meisten molekularen Fluoreszenzfarbstoffe emittieren nach der Kasha-Regel. Gemäß der Kasha-Regel emittieren die Farbstoffe vom ersten vibronischen Niveau des ersten angeregten Zustandes. Deshalb weist das Emissionsspektrum im Allgemeinen nur einen einzelnen Peak auf. Bei manchen Fluoreszenzfarbstoffen tritt eine Schulter rotverschoben zum Maximum der Emission auf. Diese ist jedoch häufig nur angedeutet, und spektroskopisch nicht (aufzutrennen) als getrennte Bande erkennbar bzw. durch optische Techniken schwer vom Emissionsmaximum zu trennen. Somit kann pro Fluoreszenzfarbstoff von den meisten bekannten Lumineszenzfarbstoffen nur ein einziger Wellenbereich zur Emission ausgesendet werden.

[0005] Die bisher bekannten Fluoreszenz-Farbstoffe, auch solche basierend auf oben beschriebenem BODIPY-Grundgerüst, zeigen lediglich eine Emissionsbande, also einen Peak im Emissionsspektrum.

[0006] Für verschiedene Anwendungsgebiete wie z. B. Laser und OLED, insbesondere mit weißer Strahlung, d. h. Strahlungsquellen, die weißes Licht aussenden, wären Fluoreszenzfarbstoffe nützlich, die nicht nur eine einzelne Emissionsbande aufweisen, sondern mehrere Emissionswellenlängen im sichtbaren Bereich aufweisen. So dass die Mischung der verschiedenen Emissionen eine weiße Farbe oder eine Farbe in Richtung Weiß (weißgelb, weißblau) aufweist.

[0007] Bei den bisher bekannten Farbstofflasern wird ein Farbstoff in einer Lösung gelöst und angeregt, so dass er emittiert. Die Anregung erfolgt hierbei oft über einen Pumplaser. Wird bei einem Farbstofflaser nur ein einziger Farbstoff verwendet, so enthält der ausgesendete Laserstrahl auch nur ein Wellenlängenpaket und emittiert somit mit nur einem Wellenlängenbereich von typischerweise 30–60 nm (maximal 90 nm) und ist in diesem Bereich abstimbar. Jedoch ist ein Farbstofflaser mit einer Emission, welche über den gesamten sichtbaren Bereich von ca. 400–700 nm mit nur einem Farbstoff nicht bekannt.

[0008] Es gibt auch Farbstofflaser, welche verschiedene Farbstoffe enthalten und somit einen größeren spektralen Bereich abdecken. Jedoch absorbieren die Farbstoffe längerer Wellenlänge oft die Emission anderer Farbstoffe im höherenergetischen Bereich. Deshalb ist die Leistung von Farbstofflasern oftmals gering bzw. geringer als wenn nur ein Emitterfarbstoff bzw. -material verwendet wird. Zudem ist das Spektrum der Farbstoffe in Farbstofflasern oft breit und in diesem Bereich kontinuierlich, weshalb die einzelnen Wellenlängen über optische Techniken, wie z. B. der Einsatz von Filter getrennt werden müssen. Weiterhin müssen für die bisher bekannten Farbstofflaser mit größerem spektralen Bereich als ca. 90 nm mehrere Farbstoffe und nicht nur ein Farbstoff verwendet werden.

[0009] Für verschiedene Anwendungsgebiete sind jedoch Laser oder OLED notwendig, die ein genau definiertes Licht aussenden, also Strahlung eines schmalbandigen Wellenlängenpakets emittieren. Wünschenswert wären somit Strahlungsquellen mit durchstimmbarer, d. h. mit variabler, frei wählbarer bzw. einstellbarer Wellenlänge oder Laser bzw. OLEDs mit einer Mischung bestimmter schmalbandiger Wellenlängenpakete in Richtung der Farbe Weiß wünschenswert.

[0010] Bisher ist ein großer technischer Aufwand notwendig, um den durchstimmbaren Spektralbereich zu verbreiten, oder Strahlung weißer Farbe zu erzeugen. Da die Farbe Weiß aus einer Mischung von Farben des sichtbaren Bereichs besteht/entsteht, wird mithin eine Emission mehrerer Wellenlängen im sichtbaren Bereich benötigt.

[0011] Die bisher bekannten Weißlichtlaser enthalten eine Kombination aus verschiedenen Gasen, sog. Gaslaser. Jedes Gas emittiert Licht einer charakteristischen Wellenlänge und durch Kombination der emittierten Wellenlänge wird weißes Licht erzeugt. Hierfür müssen jedoch mehrere Gase eingesetzt werden.

[0012] In einem anderen Verfahren wird durch Addition der Moden in einem extrem dünnen Glasfaserkabel weißes Licht erzeugt. Solche Glasfaserkabel sind jedoch spröde und in dem einzusetzenden, minimalen Querschnitt extrem empfindlich. Somit ist deren Herstellung und Verwendung sehr aufwändig.

[0013] Laser oder Dioden finden auch in der Mikroskopie, insbesondere Fluoreszenzmikroskopie breite Anwendung, da eine Anregung unterschiedlicher spektraler Bereiche erzeugt werden kann. In der Praxis werden oft Argon-Kryptonlaser mit Banden bei 488 und 514, 568 und 647 nm mit Helium-Neonlaser mit Banden bei 633 nm kombiniert. Bisher werden dazu Kombinationen von zwei Lasersystem mit jeweils zwei verschiedenen Gasen notwendig. Bei Bedarf zusätzlicher Wellenlängen werden bisher additiv Laserdioden oder Festkörperlaser eingesetzt.

[0014] Bei der Kombination verschiedener Fluoreszenzfarbstoffe ergibt sich neben dem technischen Aufwand ferner das Problem der strahlungslosen Energieübertragung. Es findet ein Energietransfer zwischen Absorption und Emission statt, in der bei Mischung von verschiedenen Farbstoffen dazu führt, dass die Emission der niedrigeren Wellenlängen strahlungslos auf einen anderen Farbstoff übertragen wird.

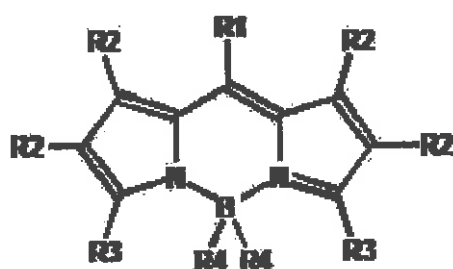
[0015] Dabei wird in einigen Fällen nur die Emission der längeren Wellenlänge erhalten. Dies kann sowohl bei Laser, als auch bei LED (Licht-emittierende Diode) bzw. organischen Leuchtdioden auftreten.

[0016] Es besteht somit Bedarf an Strahlungsquellen, insbesondere Lichtquellen, die Strahlung in mehr als einem genau definierten Wellenlängenbereich aussenden, technisch einfach herstellbar und handhabbar sind. Die Strahlungsquellen sollten somit mehrere Emissionsbande unterschiedlicher Wellenlängen aussenden, um durch Mischen der emittierten Strahlung u. a. auch weißes Licht zu erhalten.

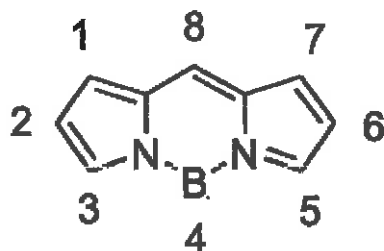
[0017] Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, Verbindungen aufzufinden und zur Verfügung zu stellen, die eine Lumineszenz mit mindestens drei spektroskopisch definierten und einzeln erkennbaren Emissionsbanden zu besitzen.

[0018] Ferner war es Aufgabe der vorliegenden Erfindung, technische Anwendungen für die aufgefundenen Verbindungen zur Verfügung zu stellen, insbesondere zum Erzeugen von Laser, LED bzw. OLED/Laserdiode mit variabler, frei wählbarer Wellenlänge, zum Beispiel für die Mikroskopie.

[0019] Gelöst wird diese Aufgabe durch die Verwendung einer Verbindung der Formel I



mit einem Grundgerüst der Formel II:



und

R1, ausgewählt aus der Gruppe enthaltend oder bestehend aus:

R1-i) Substituenten ausgewählt aus der Gruppe enthaltend oder bestehend aus: Wasserstoff, Halogenid, Cyanid, Azid, Hydrazide, Amin, Carboxy-, Hydroxy-, Thiol-, Carbonyl-, Sulfonyl-, Sulfonat-, Nitro-, Silyl-, Selenyl-, Phosphanyl-, Phosphonyl-, Phosphoryl-Gruppen, die verethert, verestert oder alkyliert sein können;

R1-ii) Kohlenwasserstoffverbindungen ausgewählt aus der Gruppe enthaltend oder bestehend aus: Alkyle, Alkenyle, Alkinyly, Alkoxy, Carboalkoxy, einschl. zyklischer Kohlenwasserstoffverbindungen, Aryle, wobei alle o. g. Kohlenwasserstoffverbindungen mindestens ein Heteroatom enthalten können, ggf. sind die o. g. Verbindungen substituiert mit Verbindungen ausgewählt aus der Gruppe enthaltend oder bestehend aus Alkylen, Alkenylen, Alkinylen, einschl. der entsprechenden zyklischen Kohlenwasserstoffverbindungen, Aryle, Heteroaryle und Substituenten gemäß R1i),

R1-iii) jede beliebige Kombination von 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10 oder mehr Verbindungen der zuvor genannten Kohlenwasserstoffverbindungen R1-ii);

R2, unabhängig voneinander, ausgewählt aus der Gruppe enthaltend oder bestehend aus: R1-i), R1-ii) und R1-iii);

R3, unabhängig voneinander, ausgewählt aus der Gruppe enthaltend oder bestehend aus: Alkenyl, Cycloalkenyl, Aryl und Alkynyl, gegebenenfalls (ggf.) enthaltend mindestens ein Heteroatom, wobei mindestens eine Mehrfachbindung in Konjugation mit dem Grundgerüst ist und das Alkenyl, Cycloalkenyl, Aryl und Alkynyl ggf. substituiert ist mit einer Verbindung ausgewählt aus der Gruppe enthaltend oder bestehend aus R1-i) bis R1-iii);

R4, ausgewählt aus der Gruppe enthaltend oder bestehend aus: R1-i), R1-ii) und R1-iii); zur Erzeugung einer Lumineszenz mit mindestens drei Emissionsbanden.

[0020] Mithin werden Verbindungen der Formel 1 als Emitterfarbstoff und -material zur Erzeugung einer Lumineszenz mit mindestens drei getrennt bzw. einzeln erkennbaren Emissionsbanden verwendet. Unter Emitterfarbstoffe sind Stoffe zu verstehen, die zur Emission von Licht befähigt sind, bevorzugt zwischen 200 und 900 nm. Unter Emittermaterialien sind Materialien zu verstehen, welche die Emitterfarbstoffe zur Erzeugung einer Lumineszenz verwenden, bevorzugt zwischen 200 und 900 nm.

[0021] In einer Alternative enthält eine erfindungsgemäß einzusetzende Verbindung der Formel 1 genau ein Grundgerüst der Formel 11. Die Positionen R1, R2 und/oder R4 des Grundgerüsts bzw. die Substituenten an R1–R4 können auch mittels Polyether, insbesondere PEG, verethert und/oder verestert sein.

[0022] In einer Ausführung der vorliegenden Erfindung umfasst der Begriff Amin primäre, sekundäre oder tertiäre Amine. Sekundäre oder tertiäre Amine besitzen Substituenten wie in R1i–iii) beschrieben.

[0023] Erfindungsgemäß handelt es sich bei den Emissionsbanden um Peaks die einzeln dargestellt werden können, d. h. die mindestens jeweils ein lokales Maximum besitzen bzw. als einzelne Bande erkennbar sind. Die Emissionsbanden weisen einen glatten und unstrukturierten Bandenverlauf auf, d. h. bei einer spektralen Auflösung von 1 nm weisen die Banden nur ein Maximum auf. In einer Ausführung sind die Banden keine Schultern und besitzen somit einen stetigen Bandenverlauf.

[0024] In einer Ausführung der vorliegenden Erfindung liegen die Emissionsbanden im Wellenlängenbereich zwischen 200 nm und 900 nm, bevorzugt zwischen 250 nm und 800 nm, besonders bevorzugt zwischen 400 nm und 700 nm.

[0025] In einer Alternative mindestens vier oder mehr Emissionsbanden vor.

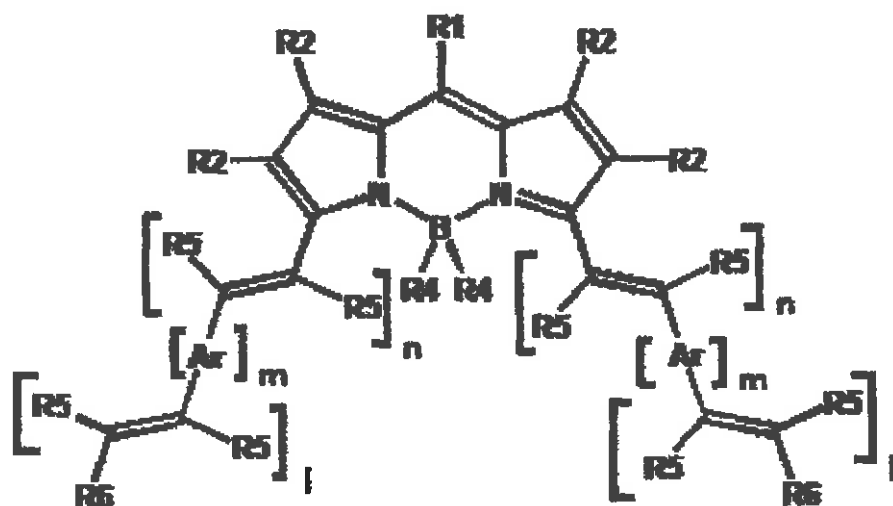
[0026] In einer weiteren Ausführung ist die Lumineszenz eine Fluoreszenz oder Elektrolumineszenz. Im Sinne der vorliegenden Erfindung versteht man unter Lumineszenz eine optische Strahlung eines physikalischen Systems, die beim Übergang von einem angeregten Zustand in einen Grundzustand emittiert wird. Erfindungsgemäß ist unter Fluoreszenz die Lumineszenz zu verstehen, bei der elektromagnetische Strahlung, insbesondere Licht emittiert wird, wobei beim Übergang vom angeregten Zustand in den Grundzustand der Elektronenspin nicht geändert wird und der Übergang somit erlaubt ist. Das angeregte Molekül befindet sich dabei ca. 10^{-10} bis 10^{-7} ns im angeregten Zustand.

[0027] In einer Ausführung der vorliegenden Erfindung ist mindestens ein Rest R2 ausgewählt aus der Gruppe der Verbindungen definiert für R3.

[0028] In einer Alternative ist unabhängig voneinander $R3 = R3a - R3b$. D. h. R3 ist aus mindestens zwei Resten R3a und R3b gebildet, die mittels einer kovalenten Bindung miteinander verknüpft sind. Dabei ist R3a

ein Alkenyl, bevorzugt mit 2, 4, 6, insbesondere 2 Kohlenstoffatomen ist und R3b mindestens ein Aryl und/oder Heteroaryl. Ggf. (gegebenenfalls) ist R3a und/oder R3b substituiert mit einer Verbindung ausgewählt aus der Gruppe enthaltend oder bestehend aus R1-i), R1-ii) und R1-iii).

[0029] In einer weiteren Alternative wird eine Verbindung der Formel III eingesetzt:

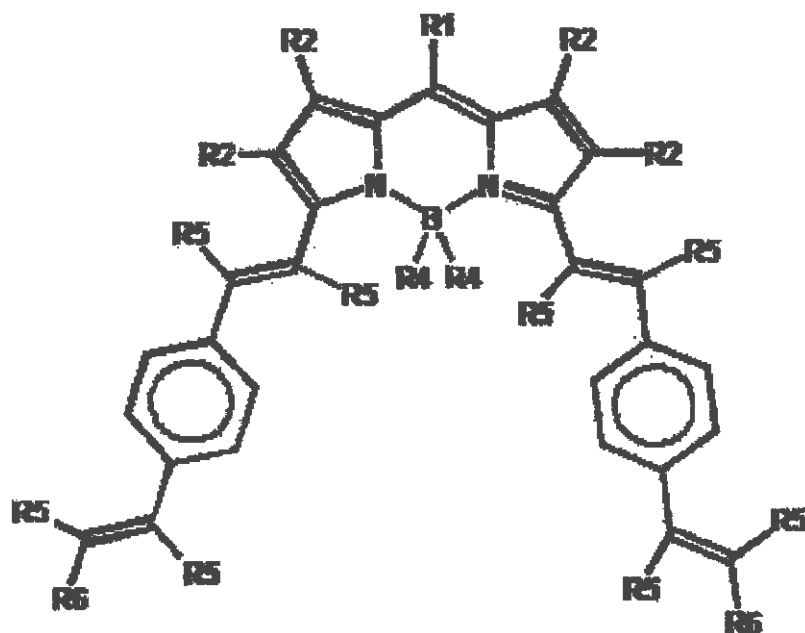


mit R1 bis R4 wie oben definiert und R5 und/oder R6 unabhängig voneinander ausgewählt aus der Gruppe enthaltend oder bestehend aus: R1-i), R1-ii) und R1-iii) und n und i unabhängig voneinander 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 oder 10 und m 1, 2, 3, 4 oder 5 ist und Ar für Aryl steht.

[0030] Erfindungsgemäß umfasst der Begriff Aryl aromatische und/der heteroaromatische Verbindungen. Ebenso umfasst der Begriff Aromat, aromatische Verbindungen u. ä., davon abgeleitete Begriffe auch Heteroaromate, heteroaromatische Verbindungen usw.

[0031] Liegen mehrere Aromate vor, können diese über eine Kohlenstoffbindung miteinander verbunden sein. In einer Alternative liegen kondensierte aromatische Verbindungen vor. Erfindungsgemäß können kondensierte Aromate mit zwei, 3, 4 oder 5 Ringen verwendet werden.

[0032] Eine Alternative betrifft die Verwendung einer Verbindung der Formel IV:



mit R1 bis R6 wie oben definiert, wobei mindestens ein Phenyl-Ring mit R1-i) bis R1-iii) substituiert sein kann.

[0033] Bevorzugt ist R5 ist Wasserstoff, Ar ist Phenyl bzw. substituiertes Phenyl, R6 ist Alkyl, bevorzugt mit 1–6 Kohlenstoffatomen, besonders bevorzugt Hexyl, insbesondere perfluoriertes Hexyl C6 F15 bzw. R6 wie oben definiert.

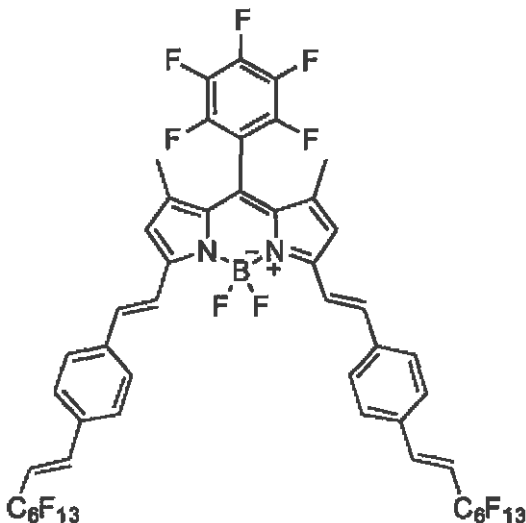
[0034] In einer weiteren Alternative ist R1 ein Aryl, bevorzugt Phenyl, substituiert mit mindestens einer Gruppe COOR7, wobei R7 ein Alkyl, bevorzugt Methyl ist oder das Aryl, bevorzugt Phenyl, substituiert ist mit mindestens einem Halogenid, bevorzugt Fluorid. Besonders bevorzugt handelt es sich um ein perhalogeniertes, insbesondere perfluoriertes Aromat.

[0035] Eine Alternative betrifft die Verwendung einer Verbindung mit R4 ein Halogenid, bevorzugt Fluorid.

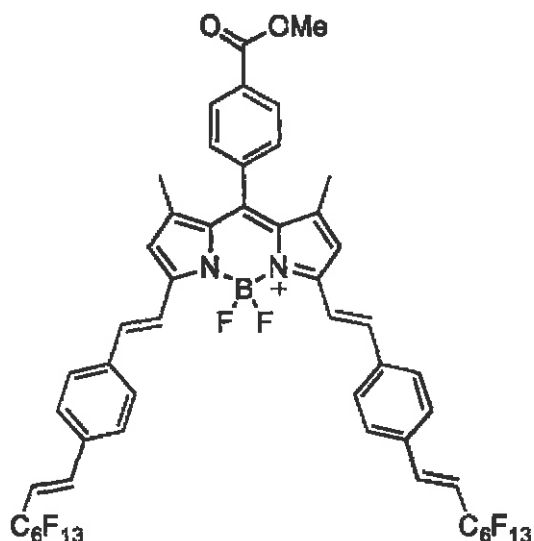
[0036] In einer bevorzugten Ausführung werden erfindungsgemäß Verbindungen der Formel I eingesetzt, die an Position 3 und/oder Doppelbindungen aufweisen, die in Konjugation mit dem Grundgerüst sind. Bei den Doppelbindungen kann es sich um olefinische und/oder aromatische Doppelbindungen handeln. Bevorzugt befindet sich an Position 3 und/oder 5 mindestens eine olefinische Doppelbindung in Konjugation mit dem Grundgerüst sowie mit mindestens einem Aromat. Bevorzugt ist dieser Aromat Phenyl. In einer weiteren Ausführung ist dieser mindestens eine Aromat Furan, in Konjugation mit einem weiteren Aromat, bevorzugt Phenyl.

[0037] In einer weiteren Ausführung sind die aromatischen Doppelbindungen in Konjugation mit mindestens einer weiteren olefinischen Doppelbindung.

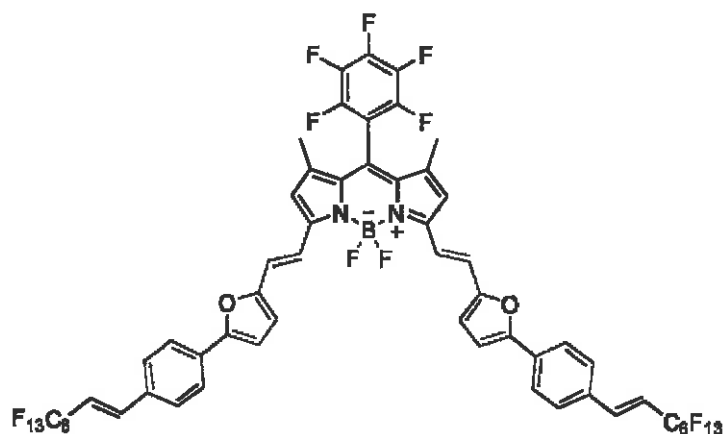
[0038] Eine Alternative betrifft die Verwendung einer Verbindung der Formel V



, bevorzugt 4,4-Difluor-1,7-dimethyl-3,5-bis(E)-4-(E)-1H,2-perfluorooct-1-en-1ylstyryl)-8-(perfluorphenyl)-4-bora-3a,4a-diaza-s-indacene;
der Formel VI



bevorzugt: 4,4-Difluor-8-(4-(methoxycarbonyl)phenyl)-1,7-dimethyl-3,5-bis((E)-4-1H,2H-perfluorooct-1-en-1-yl)styryl)-4-bora-3a,4a-diaza-s-indacen oder der Formel VII



bevorzugt: 4,4-Difluor-1,7-dimethyl-3,5-bis(E)-5-(E)-1H,2-perfluorooct-1-en-1-ylstyryl)-2-furanyl-8-(perfluorophenyl)-4-bora-3a,4a-diaza-s-indacen.

[0039] Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist auch ein Verfahren, in welchem die Verbindung gemäß der allgemeinen Formel mit Energie angeregt wird, wobei eine Lumineszenz erzeugt wird, die mindestens drei getrennte Emissionsbanden aufweist.

[0040] Die Anregung erfolgt in einer Alternative mit elektromagnetischer Strahlung, bevorzugt mit Strahlung einer Wellenlänge zwischen 200 nm und 900 nm, bevorzugt 200 bis 700 nm. Die Wellenlänge der Emissionsbanden der Lumineszenz liegt oberhalb der Wellenlänge der Anregung. In dieser Alternative handelt es sich bei der Lumineszenz um eine sog. Photolumineszenz, insbesondere Fluoreszenz.

[0041] In einer weiteren Alternative erfolgt die Anregung mittels eines elektrischen Feldes. In dieser Alternative handelt es sich bei der Lumineszenz um eine Elektrolumineszenz. Die Anregung erfolgt durch das Anlegen eines elektrischen Feldes bzw. einer elektrischen Spannung infolge dessen die erfindungsgemäß zu verwendende Verbindung elektromagnetische Strahlung, z. B. in Form von Licht emittiert.

[0042] Durch die erfindungsgemäße Verwendung und das erfindungsgemäße Verfahren wird eine Lumineszenz mit mindestens drei Emissionsbanden erhalten. Diese Lumineszenz kann vorteilhaft im Laser als auch in der LED, insbesondere OLED oder Laserdioden, eingesetzt werden.

[0043] Einerseits können die einzelnen Emissionsbanden durch Filter, Gitter oder weitere Komponenten voneinander getrennt werden. Besonders vorteilhaft erweist sich die Tatsache, dass die Emissionsbanden schmalbandig, deutlich voneinander getrennt sind und in unterschiedlichen Wellenlängenbereichen liegen. Deshalb

ist eine Auftrennung ohne großen technischen Aufwand möglich. Ferner findet ein Energietransfer in Richtung Auslöschung der Emission nicht statt.

[0044] Die erfindungsgemäß einzusetzenden Farbstoffe können somit in Laser, LEDs, OLEDs und Laserdioden eingesetzt werden, die einen breiten durchstimmbaren Wellenlängenbereich besitzen, also mit einer frei wählbaren, einstellbaren und/oder variablen Emissionswellenlänge über einen breiten Wellenlängenbereich, insbesondere im sichtbaren Bereich. Als LED (lichtemittierende Dioden) sind hierbei alle Arten der Erstellung der Lichtemission auf Basis von Dioden berücksichtigt, somit auch Laserdioden, RCLED (resonantcavity light emitting Diode), OLED (Organische Leuchtdioden) und weitere inbegriffen.

[0045] Eine weitere Ausführung der vorliegenden Erfindung betrifft die Verwendung der Lumineszenz erzeugt in einem erfindungsgemäßen Verfahren oder charakterisiert wie oben beschrieben zur Erzeugung eines Lasers bzw. Laserdiode mit variablem, frei wählbarem Wellenlängenbereich.

[0046] Die Erfindung betrifft ebenso ein Verfahren zur Erzeugung der oben beschriebenen Lumineszenz, wobei durch (entsprechendes) Mischen der Emissionsbanden eines Lasers bzw. Laserdiode mit variabler, frei wählbarer Wellenlänge erzeugt wird oder Lumineszenz mit einer weißen Farbe.

[0047] Eine weitere Ausführung der vorliegenden Erfindung betrifft die Verwendung der Lumineszenz erzeugt in einem erfindungsgemäßen Verfahren oder charakterisiert wie oben beschrieben in einer Leuchtdiode oder organischen Leuchtdiode (OLED, organische Licht-emittierende Diode) mit variabler, frei wählbarer Wellenlänge.

[0048] Die Erfindung betrifft ebenso ein Verfahren zur Erzeugung der oben beschriebenen Lumineszenz, wobei durch (entsprechendes) Mischen der Emissionsbanden eine LED oder OLED mit variabler, frei wählbarer Wellenlänge erzeugt wird oder Lumineszenz mit einer weißen Farbe.

[0049] Ferner kann die erfindungsgemäße Verwendung und das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung von Laser und LEDs, OLEDs und Laserdioden verwendet werden, die durch eine Emission mehrerer Emissionsbanden, Licht mit weißer Farbe erzeugen. Anders als die aus dem Stand der Technik bekannten Weißlichtlaser wird erfindungsgemäß nur eine einzige Substanz eingesetzt. Diese Verbindung kann auch in Lösung eingesetzt werden, da die erfindungsgemäß einzusetzenden Verbindungen in Lösung stabil sind. Möglich ist jedoch auch ein Einsatz in nicht gelöstem Zustand.

[0050] Eine weitere Ausführung betrifft Verwendung der Lumineszenz erzeugt in einem erfindungsgemäßen Verfahren oder charakterisiert wie oben beschrieben zur Erzeugung von weißem Licht mittels LED oder OLED oder weißem Laser.

[0051] Die Erfindung betrifft ebenso ein Verfahren zur Erzeugung der oben beschriebenen Lumineszenz, wobei durch (entsprechendes) Mischen der Emissionsbanden eine LED oder OLED oder ein Laser mit weißem oder weißlichem Licht bzw. Licht in Richtung Weiß erzeugt wird.

[0052] Im Sinne der Erfindung handelt es sich bei der Farbe „Weiß“, bzw. bei weißem Licht oder Licht der Farbe Weiß um eine unbunte Farbe, die durch ein Gemisch aus Einzelfarben entsteht. In einer Ausführung der Erfindung wird weiß mittels des Lab-Systems definiert, in einer weiteren gemäß dem RGB-Modell oder dem CMYK-Modell. In einer weiteren Ausführung wird weißes Licht, insbesondere bei LED oder OLED gemäß IEC 1231/International Lamb Coding System definiert, und umfasst Warmweiß, cool white und Tageslicht-Weiß.

[0053] Insbesondere durch die Lage der Emissionsbanden im sichtbaren Bereich von blau-grün bis Nahinfrarot kann durch Mischung dieser Emissionen Licht unterschiedlicher Farben auch weißes Licht erzeugt werden.

[0054] Zudem ist die Intensität der einzelnen Banden in den untersuchten Verbindungen abhängig von der Anregungswellenlänge, somit kann durch die Auswahl der Anregungswellenlänge die einzelnen Farben (Emissionsbanden) mit verschiedenen Anteilen zur Durchmischung der Farben beitragen und somit die Farbe in Richtung weiß beeinflussen. Durch die unterschiedlichen Intensitäten kann daher z. B. der Anteil der Emission im gelben Spektralbereich erhöht und somit ein gelblicheres Weiß erhalten werden. Genauso ist dies möglich die Intensitäten durch andere Anregungswellenlängen in den bläulichen oder rötlichen Bereich zu verschieben.

[0055] In einer Ausführung der vorliegenden Erfindung wird eine Verbindung der Formel V eingesetzt. In einer Alternative wird eine Verbindung der Formel VI eingesetzt. In einer weiteren Alternative wird eine Verbindung der Formel VII eingesetzt.

[0056] Da die erfindungsgemäß zu verwendenden Verbindungen mehrere, schmalbandige Emissionsbanden in unterschiedlichen Wellenlängenbereichen besitzen, wird die Verwendung unterschiedlicher Laser oder unterschiedlicher Strahlungsquellen – wie aus dem Stand der Technik bekannt – nicht mehr notwendig. Weitere Fluoreszenzfarbstoffe können durch die genau definierten Emissionsbanden der erfindungsgemäß zu verwendenden Verbindungen angeregt werden.

[0057] Vorteilhaft ist auch eine erfindungsgemäße Verwendung in der Mikroskopie und Spektroskopie.

[0058] Ein weiterer Vorteil der erfindungsgemäßen Verwendung und des erfindungsgemäßen Verfahrens basiert auf der besseren Helligkeit der erfindungsgemäß einzusetzenden Verbindung im Vergleich zu herkömmlichen Laserfarbstoffen. Helligkeit ist in einer Ausführung mit der Intensität der Strahlung gleichzusetzen, die beobachtet wird. In einer Alternative ist sie mit der Lichtstärke gleichzusetzen und wird in Candela gemessen.

[0059] Durch Auswahl und Kombination von R1, R2, R3 und/oder R4 kann die Wellenlänge der Emissionsbanden verschoben werden. Ebenso kann eine Verschiebung der Emissionsbanden aufgrund Elektronenschiebender, oder – ziehender Effekte, zum Beispiel +I- und/oder +M-Effekte bzw. –I und/oder –M-Effekte, sowie der Größe des delokalisierten Systems gebildet aus Grundgerüst und R1, R2 und/oder R3 erfolgen.

[0060] Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit auch ein Verfahren zur Verschiebung der Emissionsbanden durch Kombination von R1, R2, R3 und/oder R4 der erfindungsgemäß zu verwendenden Verbindungen.

Beispiele:

[0061] Es wurden Emissionsspektren unterschiedlicher Verbindungen in Lösung aufgezeichnet. Die Anregung erfolgte bei unterschiedlichen Wellenlängen.

Beispiel 1:

[0062] Erfindungsgemäß einzusetzende Verbindung der Formel V:

Fig. 1 zeigt beispielhaft, das Emissionsspektrum bei 240 nm Anregungswellenlänge, **Fig. 2** bei 270 nm Anregungswellenlänge.

[0063] **Fig. 3** zeigt das Emissionsspektrum bei Anregungswelle 360 nm. Deutlich sind mindestens 3 Emissionsbanden erkennbar.

Beispiel 2:

[0064] Erfindungsgemäß einzusetzende Verbindung der Formel VI:

Fig. 4 zeigt das Emissionsspektrum der Verbindung mit Formel VI bei 340 nm. Deutlich sind mindestens 3 Emissionsbanden erkennbar.

[0065] Das Spektrum der Verbindung mit Formel VI bei 340 nm ist vergleichbar mit dem Emissionsspektrum der Verbindung gemäß Formel V bei 360 nm. Durch Anregung der Substanz gemäß Formel VI bei niedrigerer Wellenlänge kann somit eine stärkere Aufspaltung der Emissionsbanden erreicht werden.

Beispiel 3:

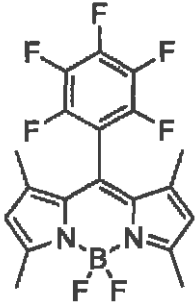
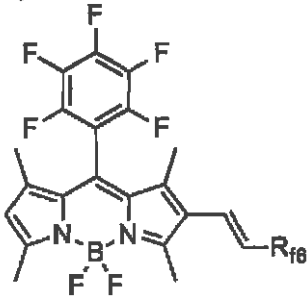
[0066] Erfindungsgemäß einzusetzende Verbindung der Formel VII:

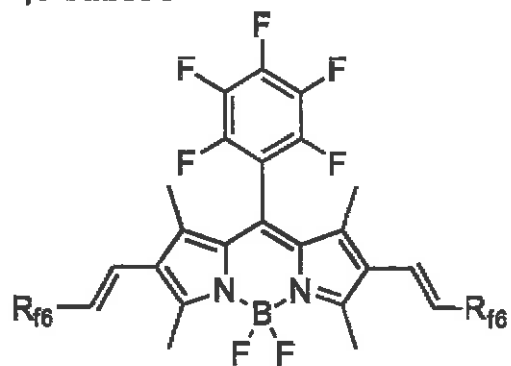
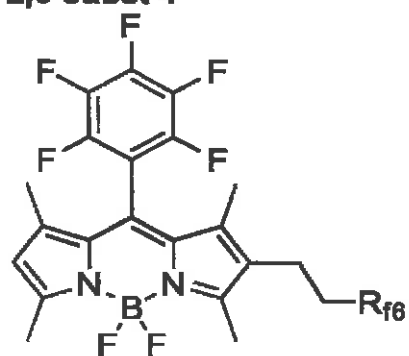
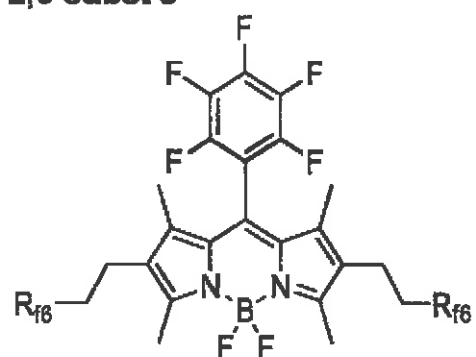
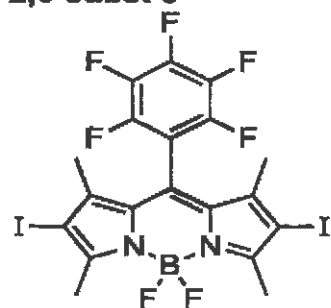
Fig. 5 zeigt das Emissionsspektrum der Verbindung gemäß Formel VII bei unterschiedlichen Anregungswellenlängen von 460 bis 500 nm. Deutlich sind mindestens 3 Emissionsbanden bei 530, 666 und 770 nm erkennbar.

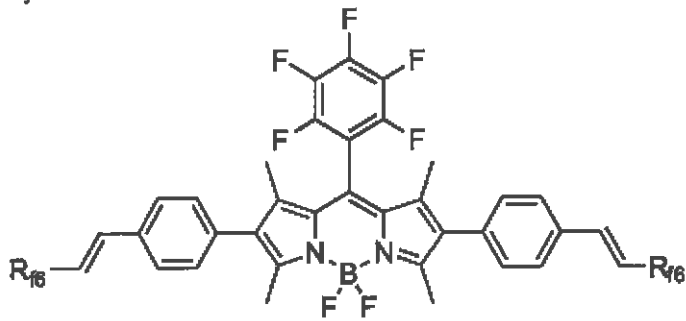
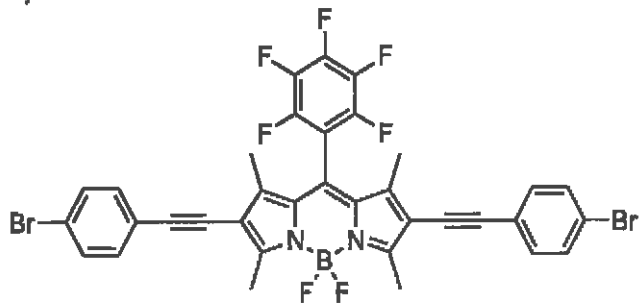
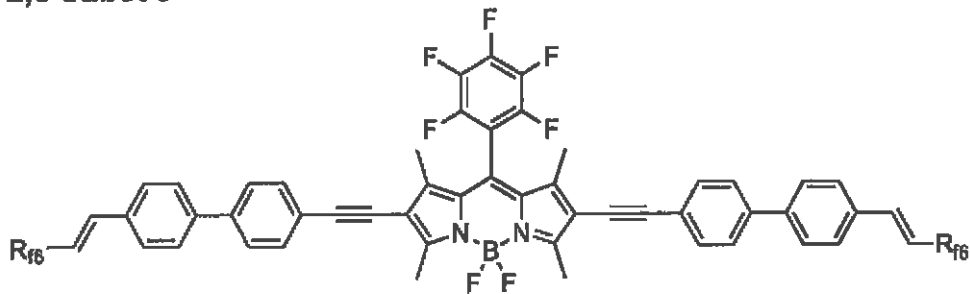
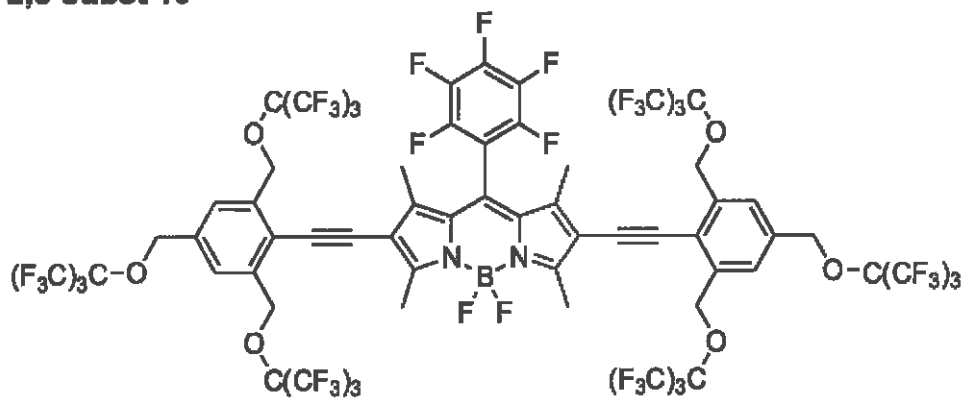
Beispiel 4:

[0067] Vergleichsversuche mit anderen Verbindungen basierend auf dem Grundgerüst der Formel II.

[0068] Emissionsspektrum folgender Verbindungen wurden erstellt:
 $R_{f6} := C_6F_{15}$ (perfluorierte Alkylkette)

2,6-subst 1**2,6-subst 2**

2,6-subst 3**2,6-subst 4****2,6-subst 5****2,6-subst 6**

2,6-subst 7**2,6-subst 8****2,6-subst 9****2,6-subst 10**

[0069] Die entsprechenden Emissionsspektren sind Fig. 6 zu entnehmen. Aus Fig. 6 wird deutlich, dass die Verbindungen lediglich eine Emissionsbande aufweisen und somit erfindungsgemäß nicht eingesetzt werden können.

ZITATE ENTHALTEN IN DER BESCHREIBUNG

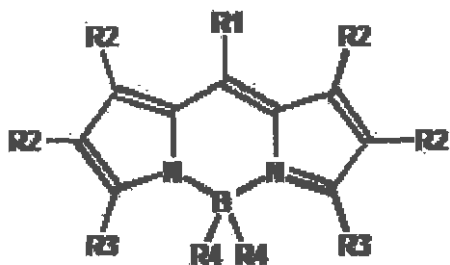
Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde automatisiert erzeugt und ist ausschließlich zur besseren Information des Lesers aufgenommen. Die Liste ist nicht Bestandteil der deutschen Patent- bzw. Gebrauchsmusteranmeldung. Das DPMA übernimmt keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

Zitierte Nicht-Patentliteratur

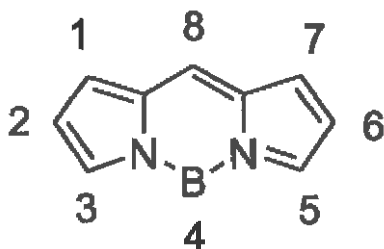
- IEC 1231 [0052]

Patentansprüche

1. Verwendung einer Verbindung der Formel I



mit einem Grundgerüst der Formel II:



und

R1, ausgewählt aus der Gruppe enthaltend:

R1-i) Substituenten ausgewählt aus der Gruppe enthaltend:

Wasserstoff, Halogenid, Cyanid, Azid, Hydrazide, Amin, Carboxy-, Hydroxy-, Thiol-, Carbonyl-, Sulfonyl-, Sulfonat-, Nitro-, Silyl-, Selenyl-, Phosphanyl-, Phosphonyl-, Phosphoryl-Gruppen, die verethert, verestert oder alkylert sein können;

R1-ii) Kohlenwasserstoffverbindungen ausgewählt aus der Gruppe enthaltend:

Alkyle, Alkenyle, Alkinyly, Alkoxy, Carboalkoxy, einschl. zyklischer Kohlenwasserstoffverbindungen, Aryle, wobei alle o. g. Kohlenwasserstoffverbindungen mindestens ein Heteroatom enthalten können, ggf. sind die o. g. Verbindungen substituiert mit Verbindungen ausgewählt aus der Gruppe enthaltend Alkylen, Alkenylen, Alkinylen, einschl. der entsprechenden zyklischen Kohlenwasserstoffverbindungen, Aryle, Heteroaryle und Substituenten gemäß R1i),

R1-iii) jede beliebige Kombination von 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10 oder mehr Verbindungen der zuvor genannten Kohlenwasserstoffverbindungen R1-ii);

R2, unabhängig voneinander, ausgewählt aus der Gruppe enthaltend:

R1-i), R1-ii) und R1-iii);

R3, unabhängig voneinander, ausgewählt aus der Gruppe enthaltend:

Alkenyl, Cycloalkenyl, Aryl und Alkynyl, gegebenenfalls (ggf.) enthaltend mindestens ein Heteroatom, wobei mindestens eine Mehrfachbindung in Konjugation mit dem Grundgerüst ist und das Alkenyl, Cycloalkenyl, Aryl und Alkynyl ggf. substituiert ist mit einer Verbindung ausgewählt aus der Gruppe enthaltend R1-i) bis R1-iii);

R4, ausgewählt aus der Gruppe enthaltend: R1-i), R1-ii) und R1-iii);

zur Erzeugung einer Lumineszenz mit mindestens drei Emissionsbanden.

2. Verwendung nach Anspruch 1 **dadurch gekennzeichnet**, dass die Emissionsbanden im Wellenlängenbereich zwischen 200 nm und 900 nm liegen, bevorzugt zwischen 250 nm und 800 nm, besonders bevorzugt zwischen 400 nm und 700 nm.

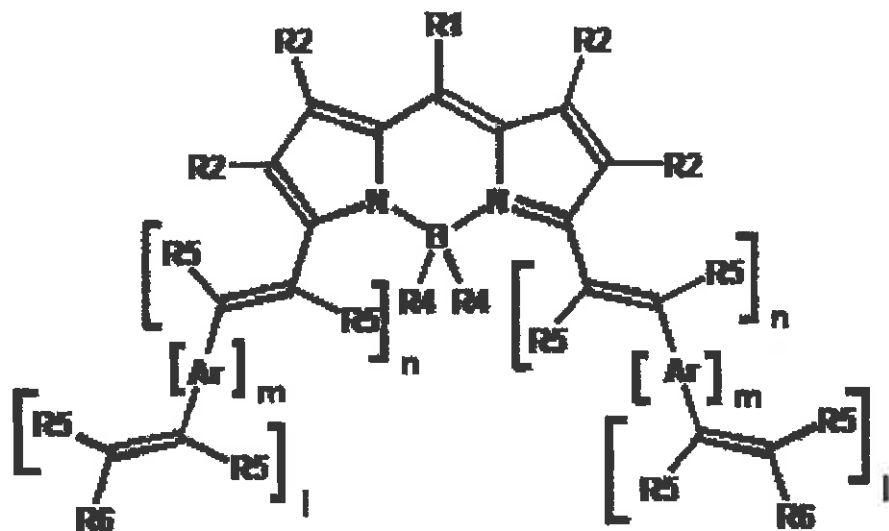
3. Verwendung nach einem der vorangehenden Ansprüche **dadurch gekennzeichnet**, dass mindestens vier oder mehr Emissionsbanden vorliegen.

4. Verwendung nach einem der vorangehenden Ansprüche **dadurch gekennzeichnet**, dass die Lumineszenz eine Fluoreszenz oder Elektrolumineszenz ist.

5. Verwendung nach einem der vorangehenden Ansprüche **dadurch gekennzeichnet**, dass mindestens ein R2 ausgewählt wird aus der Gruppe definiert für R3.

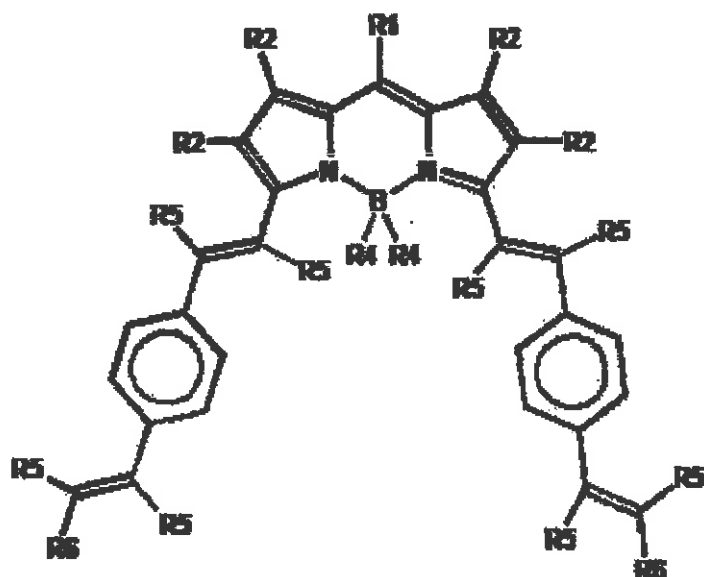
6. Verwendung nach einem der vorangehenden Ansprüche **dadurch gekennzeichnet**, dass unabhängig voneinander R3 = R3a – R3b ist, wobei R3a ein Alkenyl ist, bevorzugt mit 2, 4, 6, insbesondere 2 Kohlenstoffatomen ist und R3b mindestens ein Aryl und/oder Heteroaryl ist und ggf. R3a und/oder R3b substituiert ist mit einer Verbindung ausgewählt aus der Gruppe enthaltend R1-i), R1-ii) und R1-iii).

7. Verwendung nach einem der vorangehenden Ansprüche **dadurch gekennzeichnet**, dass eine Verbindung der Formel III eingesetzt wird



mit R5 und/oder R6 unabhängig voneinander ausgewählt aus der Gruppe enthaltend: R1-i), R1-ii) und R1-iii) und n und 1 unabhängig voneinander 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 oder 10 und m 1, 2, 3, 4 oder 5 ist.

8. Verwendung nach einem der vorangehenden Ansprüche **dadurch gekennzeichnet**, dass eine Verbindung der Formel IV

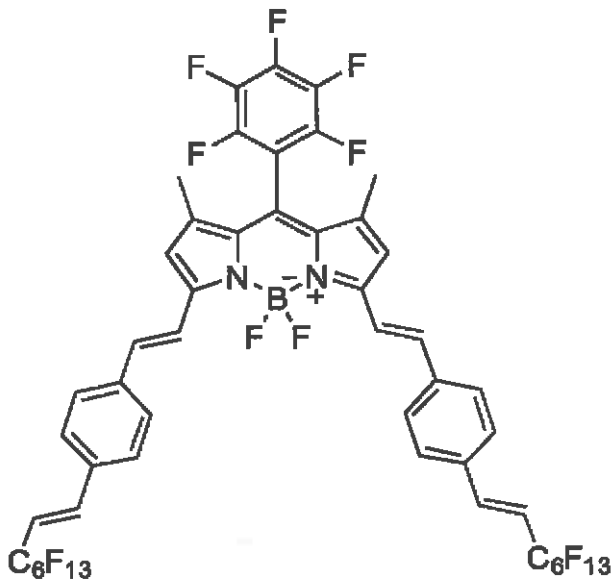


eingesetzt wird, wobei mindestens ein Phenyl-Ring mit R1-i) bis R1-iii) ggf. substituiert ist.

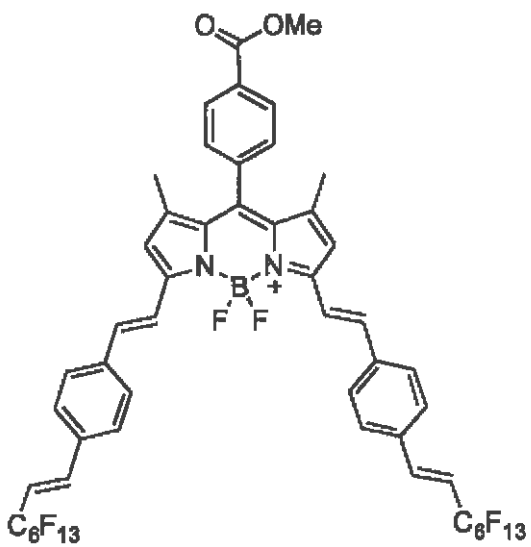
9. Verwendung nach einem der vorangehenden Ansprüche **dadurch gekennzeichnet**, dass R1 ein Aryl, bevorzugt Phenyl ist, substituiert mit mindestens einer COOR7 Gruppe, wobei R7 bevorzugt ein Alkyl, besonders bevorzugt Methyl ist oder das Aryl substituiert ist mit mindestens einem Halogenid, bevorzugt Fluorid.

10. Verwendung nach einem der vorangehenden Ansprüche **dadurch gekennzeichnet**, dass R4 ein Halogenid, bevorzugt Fluorid ist.

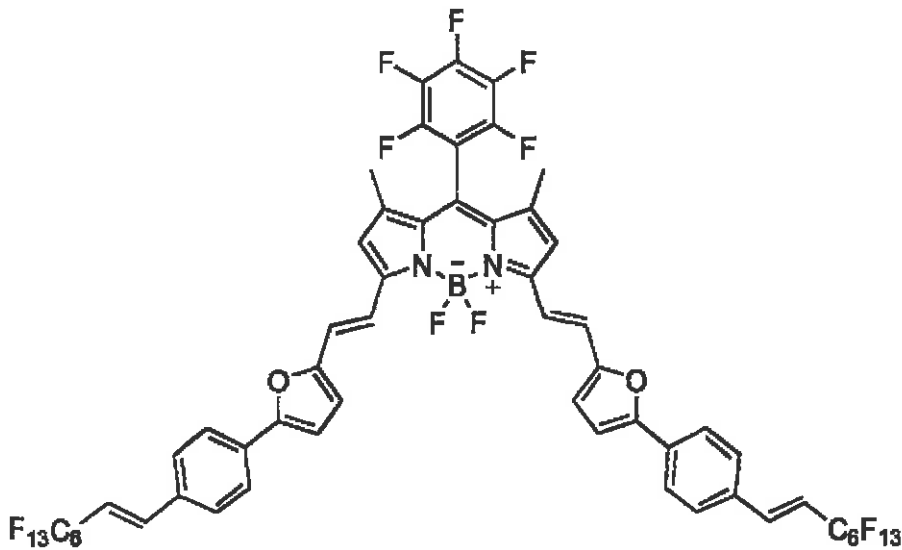
11. Verwendung nach einem der vorangehenden Ansprüche **dadurch gekennzeichnet**, dass eine Verbindung der Formel V



; der Formel VI



oder der Formel VII



eingesetzt wird.

12. Verfahren zur Erzeugung einer Lumineszenz mit mindestens drei Emissionsbanden **dadurch gekennzeichnet**, dass eine Verbindung der Formel 1 mit Licht der Wellenlänge von 200 nm bis 900 nm oder mit einem elektrischen Feld angeregt wird.

13. Verwendung der Lumineszenz erzeugt in einem Verfahren gemäß Anspruch 12 oder charakterisiert in einem der Ansprüche 1–11 zur Erzeugung eines Lasers mit variabler, frei wählbarer Wellenlänge.

14. Verwendung der Lumineszenz erzeugt in einem Verfahren gemäß Anspruch 12 oder charakterisiert in einem der Ansprüche 1–11 in einer Leuchtdiode oder organischen Leuchtdiode (OLED, organische Licht-emittierende Diode) mit variabler, frei wählbarer Wellenlänge.

15. Verwendung der Lumineszenz erzeugt in einem Verfahren gemäß Anspruch 12 oder charakterisiert in einem der Ansprüche 1–11 zur Erzeugung von Licht aus einer Mischung der Emissionsbanden, bevorzugt weißem Licht oder weißem Laser.

Es folgen 4 Seiten Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

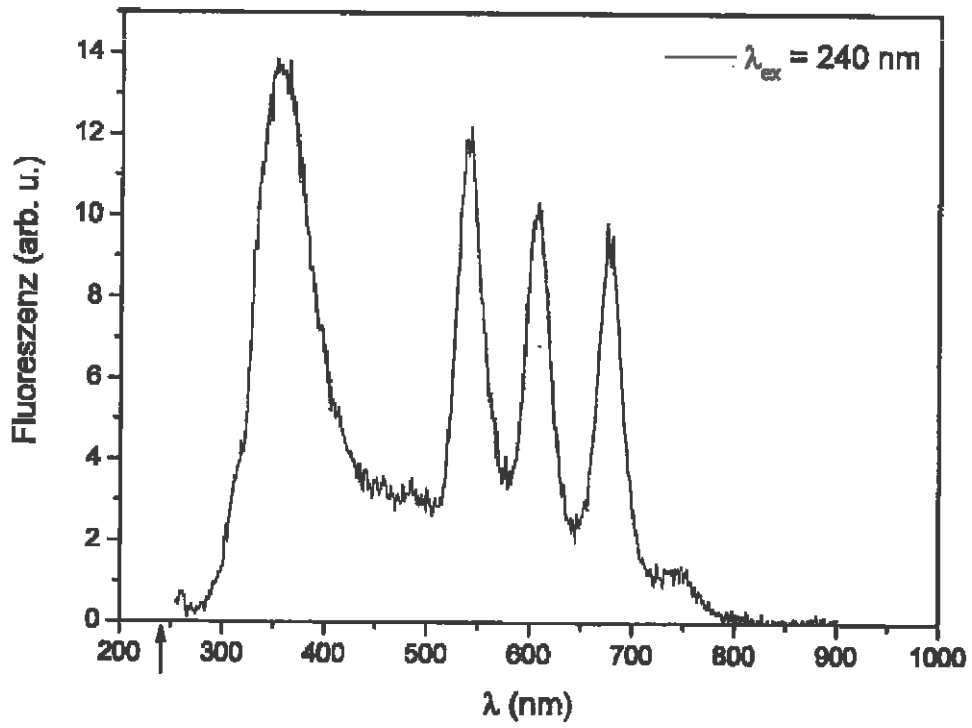


Fig. 1

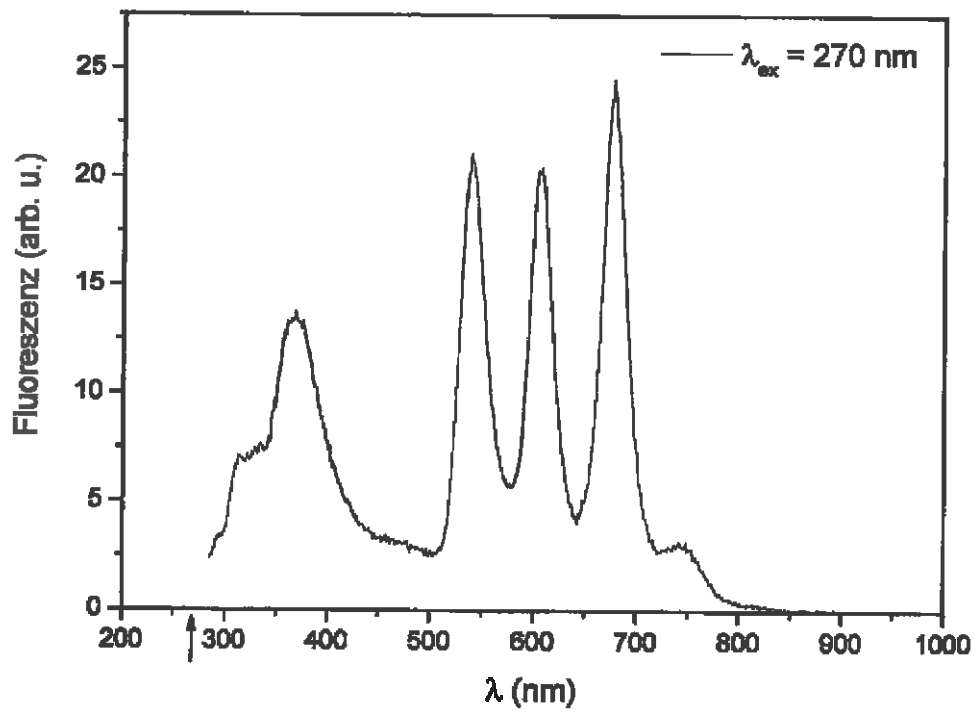


Fig. 2

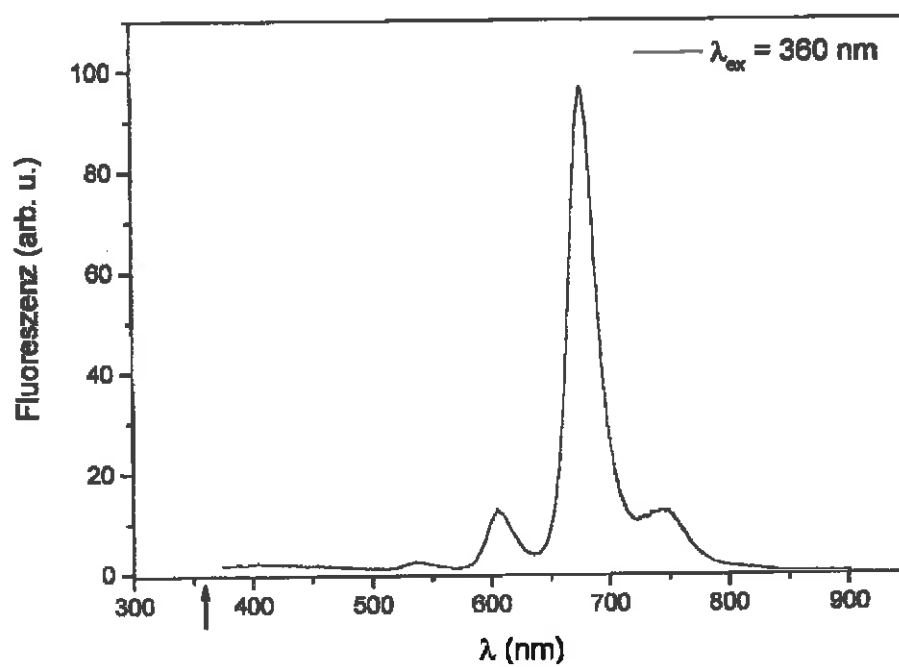


Fig. 3

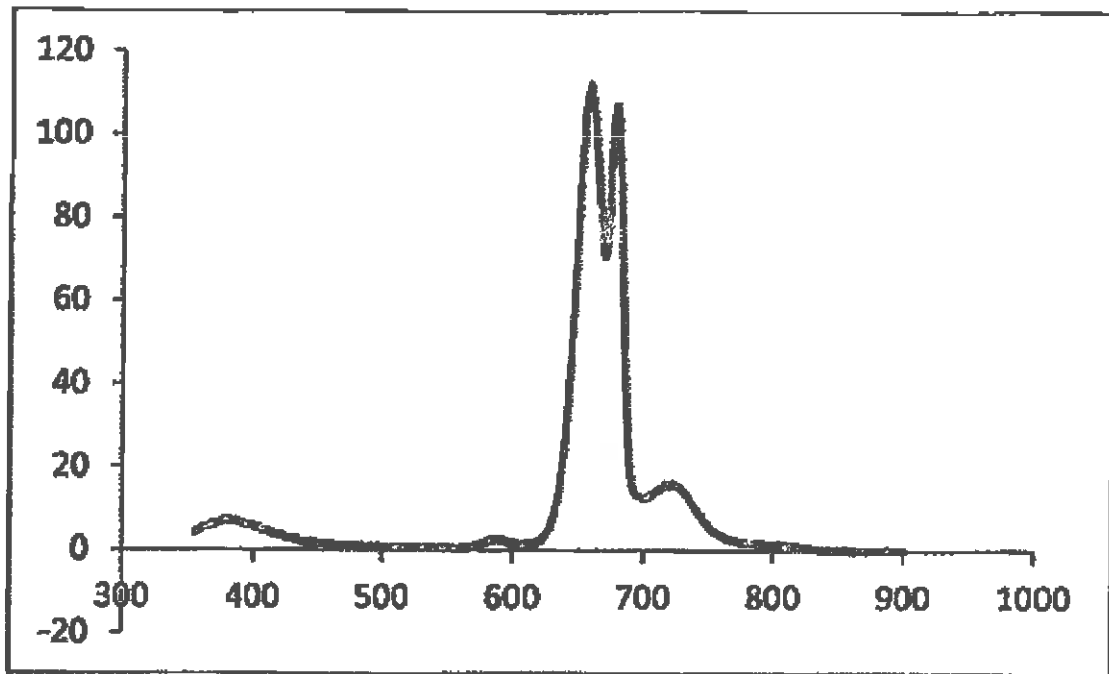


Fig. 4

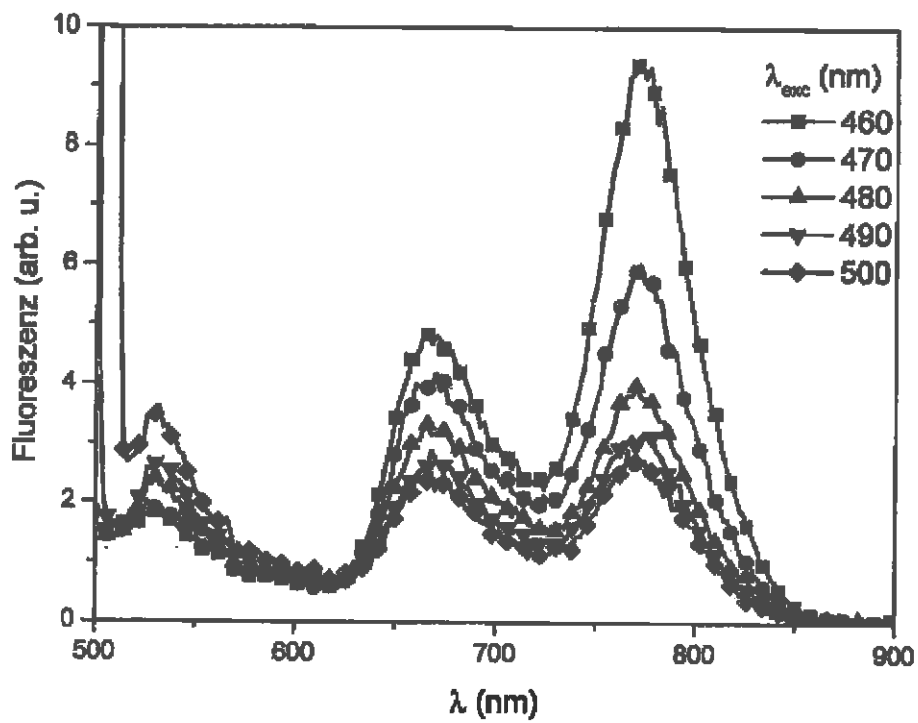


Fig. 5

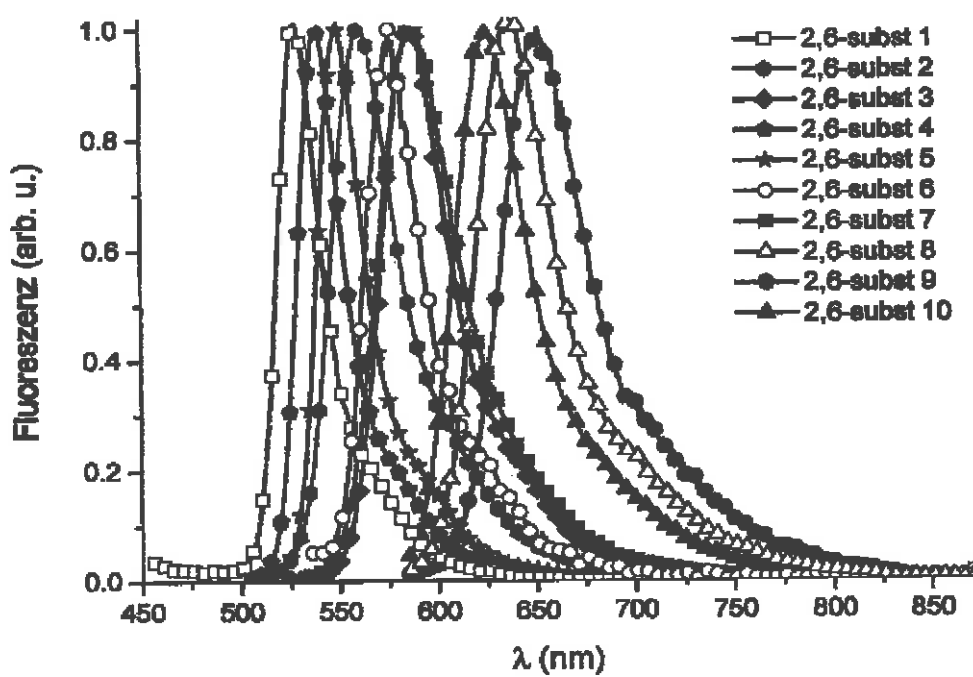


Fig. 6

