

# Ladungstrennung in angeregten Zuständen entkoppelter Systeme – TICT-Verbindungen und Implikationen für die Entwicklung neuer Laserfarbstoffe sowie für den Primärprozeß von Sehvorgang und Photosynthese

Von Wolfgang Rettig\*

Das Verständnis der dualen Fluoreszenz bestimmter aromatischer Systeme hat in den letzten Jahren große Fortschritte gemacht. Es wurde gezeigt, daß die damit verbundene starke Ladungstrennung mit einer verdrehten Anordnung (oder geringen Überlappung) der Chromophore verknüpft ist. Neuere theoretische Modelle können die Verdrehung von Systemen in einem angeregten Zustand sowohl um eine Einfachbindung (TICT-Verbindungen) als auch um eine Doppelbindung (Olefine) in einem einheitlichen Bild beschreiben. Dadurch kann das photophysikalische Verhalten vieler organischer, anorganischer und biologisch relevanter Verbindungen besser verstanden werden, und es wird durch Anwendung dieser Modelle auf Laserfarbstoffe und Fluoreszenzsonden ein Weg zu neuen „maßgeschneiderten“ Fluoreszenzmaterialien gewiesen. Auf die Primärprozesse des Sehvorgangs und der Photosynthese angewandt, können diese Modelle zu einem tieferen Verständnis grundlegender photobiologischer Prozesse führen.

## 1. Einleitung

Die Trennung von elektrischen Ladungen ist eine der Grundlagen unserer Existenz: Fast alle Lebensformen der Erde nutzen direkt oder indirekt die über einen Ladungstrennungsprozeß ablaufende Umwandlung von Sonnenlicht in chemische Energie. Die Ladungstrennung ist aber auch wichtig bei „neuen Materialien“ wie organischen Leitern und Supraleitern sowie bei der Erzeugung und Speicherung von Elektrizität. Oft handelt es sich um eine Ladungstrennung auf molekularer Ebene, so daß das Studium von Modellsystemen mit Ladungstrennung wesentlich zum Verständnis der Mechanismen beitragen kann. Besonders geeignet sind ladungstrennende Systeme, die lumineszieren, weil innere und äußere Einflüsse diese Lumineszenz charakteristisch verändern. Daraus lassen sich detaillierte Informationen über thermodynamische, kinetische und andere photophysikalische sowie über photochemische Eigenschaften der lumineszierenden Spezies erhalten.

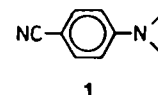
Einige einfache dichromophore organische Moleküle bilden lumineszierende Spezies, die die charakteristischen Merkmale der Ladungstrennung zeigen und sich daher gut als Modellsysteme eignen. Bei den meisten dieser Verbindungen ist für die Ladungstrennung eine verdrehte Konformation am günstigsten, in der die Orbitale der beiden am Ladungstransfer beteiligten Hälften (Donor D, Acceptor A) entkoppelt sind. Im Falle zweier  $\pi$ -Systeme heißt das, daß die Orbitale nahezu senkrecht zueinander angeordnet sind. Derartige Zustände werden daher als „verdrehte intramolekulare Ladungsübertragungszustände“ oder kurz TICT-Zustände (Twisted Intramolecular Charge Transfer) bezeichnet<sup>[1-4]</sup>. Später wurde erkannt, daß nicht lumineszente TICT-Zustände durch intramolekulare Fluoreszenz-

löschung den schnellen, strahlungslosen Zerfall vieler wichtiger Farbstoffe verursachen. Die Bedeutung von TICT-Zuständen für Reaktionen biologisch wichtiger Verbindungen in angeregten Zuständen wurde erst in jüngster Zeit erkannt.

In diesem Beitrag soll ein kurzer Überblick über die Entwicklung des Konzepts der TICT-Zustände und über die derzeit bekannten Verbindungen, die TICT-Zustände ausbilden können, gegeben werden. Darüber hinaus werden die Eigenschaften von TICT-Zuständen diskutiert und einige wichtige Folgerungen, die mit der Bildung von TICT-Zuständen verknüpft sind, dargestellt.

## 2. Das Konzept der TICT-Zustände – ein historischer Überblick

Vor über zwanzig Jahren wurde entdeckt, daß ein einfaches Benzol-Derivat, *p*-*N,N*-Dimethylaminobenzonitril **1**, ein merkwürdiges Fluoreszenzspektrum liefert: Lippert et al.<sup>[5]</sup> zeigten, daß **1** eine duale Fluoreszenz emittiert (Abb. 1), die aus zwei Banden besteht. Die eine, „normale“ ähnelt der nahe verwandter Benzol-Derivate, die zweite, bei beträchtlich niedrigerer Energie, ist dagegen „anomal“. Lippert et al.<sup>[5]</sup> erklärten dies zunächst mit einer durch das



Lösungsmittel induzierten Umkehr angeregter Zustände. Die anomale Bande wurde der Fluoreszenz aus einem polaren Zustand vom  $^1L_a$ -Typ zugeordnet, der durch Solvation bevorzugt stabilisiert werden sollte. Dies führte zu der noch heute gebräuchlichen Nomenklatur: A-Bande für die anomale Emission aus dem Zustand vom  $^1L_a$ -Typ, B-Bande für die normale, kurzwellige Emission aus dem Zustand vom  $^1L_b$ -Typ. Die emittierenden Zustände ( $A^*$ - und

[\*] Priv.-Doz. Dr. W. Rettig  
Iwan N. Stranski-Institut für Physikalische und Theoretische Chemie  
der Technischen Universität  
Straße des 17. Juni 112, D-1000 Berlin 12

B\*-Zustand) können im thermodynamischen Gleichgewicht sein. Dann resultiert der kinetische Zusammenhang von Schema 1<sup>[1,2]</sup> mit den Geschwindigkeitskonstanten für das Gleichgewicht  $k_{BA}$  (Hinreaktion) und  $k_{AB}$  (Rückreaktion) sowie denen für den strahlenden ( $k_f^B$  und  $k_f^A$ ) und den strahlungslosen ( $k_o^B$  und  $k_o^A$ ) Übergang in den Grundzustand. Das Schema ist dem der Excimerenbildung sehr

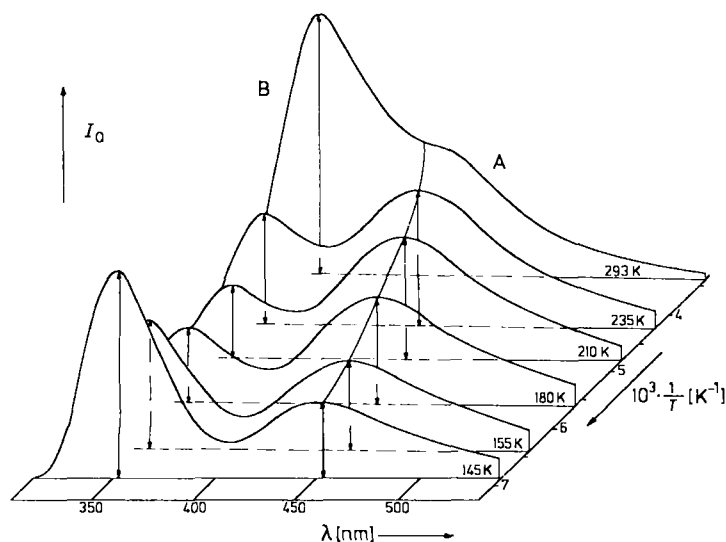
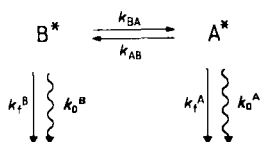


Abb. 1. Duale Fluoreszenz einer  $3 \cdot 10^{-6}$  molaren Lösung von 1 im mittelpolaren, aprotischen Lösungsmittel *n*-Butylchlorid als Funktion der Temperatur [6]. Beide Banden sind über einen großen Bereich unabhängig von der Konzentration und der Wellenlänge der Anregung. Wenn man zu einem polarenen Lösungsmittel übergeht, verschiebt sich die längerwellige A-Bande stark ins Rote und gewinnt an relativer Intensität. Die kürzerwellige B-Bande hat ein Minimum der relativen Intensität bei der Temperatur, oberhalb derer die angeregten Zustände B\* und A\* innerhalb ihrer Lebensdauer von wenigen Nanosekunden ein thermodynamisches Gleichgewicht  $B^* \rightleftharpoons A^*$  erreichen. Durch weitere Temperaturerhöhung verschiebt sich dieses Gleichgewicht zugunsten von B\*. Dies führt zu einer höheren Fluoreszenzquantenausbeute, weil A\* anders als B\* hauptsächlich über strahlungslose Prozesse desaktiviert wird. Die leichte Zunahme der Quantenausbeute der A-Fluoreszenz mit der Temperatur ist darauf zurückzuführen, daß es sich um eine verbotene Fluoreszenz handelt („heiße“ Fluoreszenz, siehe Abb. 10b).  $I_0$  = Zahl der Quanten pro nm und s.

ähnlich<sup>[7]</sup>, jedoch werden drei temperaturabhängige Geschwindigkeitskonstanten ( $k_{BA}$ ,  $k_{AB}$ ,  $k_f^A$ ) benötigt, um die experimentellen Beobachtungen zu erklären<sup>[1,2,6,8-10]</sup>.



Schema 1.

Wie später gezeigt wird, ist für 1 die Zuordnung zu Zuständen vom  $^1L_a$ - und  $^1L_b$ -Typ in der Tat richtig, nicht aber für nahe verwandte Substanzen, die eine ähnliche duale Fluoreszenz emittieren. Die ursprünglich von Lippert et al. vorgeschlagene Umkehr der angeregten Zustände ist nur eine Ergänzung zu den grundlegenden Regeln für diese duale Fluoreszenz. Rotkiewicz, Grellmann und Grabowski<sup>[11]</sup> schlugen als erste vor, daß zu diesen Regeln eine dynamische Relaxation von 1 mit Verdrillung der Dimethylaminogruppe gehört, die mit einem Elektronentransfer vom Amino-Stickstoffatom zu dem weit entfernten, in der Ebene liegenden,  $\pi^*$ -Orbital der Cyanogruppe gekoppelt

sein sollte<sup>[11,12]</sup>. In Einklang mit den Ergebnissen späterer Experimente wurde dann das  $\pi^*$ -Orbital, das sich über die ganze Benzonitrilgruppe erstreckt, als Acceptororbital vorgeschlagen<sup>[1]</sup>. In Abbildung 2 sind beide fluoreszierenden Spezies, der B\*- und der TICT-Zustand, schematisch dargestellt.

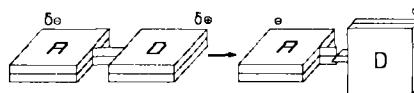


Abb. 2. Schematische Darstellung der Änderung der geometrischen Anordnung von Donorgruppe D und Acceptorgruppe A beim Übergang vom B\*-Zustand in den TICT-Zustand. Bei 1 setzt sich dieser Übergang zusammen aus intramolekularer Rotation, Kreuzung von angeregten Zuständen mit nichtadiabatischer Kopplung, Transfer von angenähert einer Ladungseinheit und Relaxation der polaren Lösungsmittelmoleküle um diesen vergrößerten Dipol.

Der Vorschlag von Grabowski et al. gründete sich vor allem auf Fluoreszenzpolarisationsexperimente in Glycerin, die für beide Emissionsübergänge von 1 die gleiche Polarisation ergaben (entlang der Achse, die Amino- und Cyanogruppe verbindet)<sup>[11]</sup>. Daher konnte Lipperts Erklärung emittierender Zustände vom  $^1L_a$ - und  $^1L_b$ -Typ nicht stimmen, denn deren Übergangsmomente stehen senkrecht aufeinander. Beim gleichen Experiment in Ethanol jedoch ist die Fluoreszenzpolarisation der beiden Banden verschieden, und die der B-Bande ist charakteristisch für einen Zustand vom  $^1L_b$ -Typ<sup>[13]</sup>. Die in Glycerin beobachtete B-Bande leitet sich deshalb von einem anderen Zustand ab als die in Ethanol. In Glycerin handelt es sich um einen Zustand vom  $^1L_a$ -Typ des planaren Moleküls, der in diesem Lösungsmittel energieärmer ist als der Zustand vom  $^1L_b$ -Typ. Ebenfalls eine durch das Lösungsmittel induzierte Umkehr der Niveaus im nahezu planaren Molekül wurde für ein Naphthalin-Analogon von 1 gefunden<sup>[14-16]</sup>. Aber auch Substituenten können diese Niveaumkehr hervorrufen. Dies ist in Abbildung 3 schematisch gezeigt.

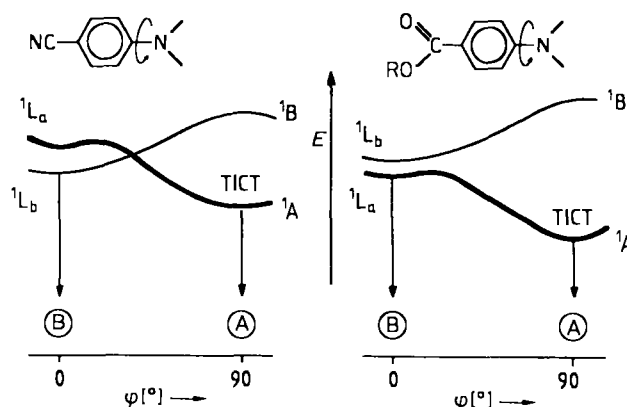
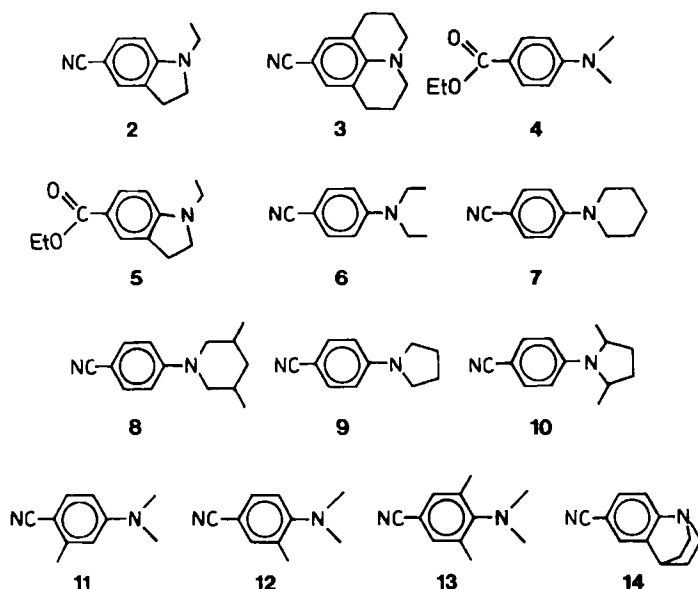


Abb. 3. Bei *p*-substituierten Dialkylanilinen findet eine durch Substituenten induzierte Niveaumkehr der angeregten Zustände in der planaren Konformation statt. Beim Übergang von Cyan- zu Alkoxy-carbonylderivaten wird der Zustand vom  $^1L_b$ -Typ energetisch angehoben, der vom  $^1L_a$ -Typ energetisch abgesenkt [17]. Sowohl der Zustand vom  $^1L_a$ -Typ als auch der TICT-Zustand gehören zur Symmetriegattung A in der Punktgruppe  $C_2$ , die idealisierte, nicht pyramidale Aminogruppen bei jedem Torsionswinkel  $\varphi$  beschreibt, und korrelieren daher – im Fall der Alkoxy-carbonylderivate ohne Kreuzung und im Fall der Cyanderivate mit Kreuzung der angeregten Zustände [10, 15, 18]. Als Folge dieser Niveaumkehr ändert die B-Bande ihre Natur. Dies kann man über die Messung der Fluoreszenzpolarisation oder der Geschwindigkeitskonstanten der strahlenden Desaktivierung feststellen [9, 10, 17]. ⊕ = A-Bande, ⊖ = B-Bande.

In einer Reihe von Publikationen bewiesen in der Zwischenzeit Grabowski, Rotkiewicz et al. die Verdrehungshypothese überzeugend<sup>[1-3, 19, 20]</sup>. Sie synthetisierten Modellverbindungen für 1, in denen die Dialkylaminogruppe in der planaren oder in der senkrechten Position fixiert ist oder in denen die planare Anordnung der Dialkylaminogruppe zunehmend durch *ortho*-Substituenten im Benzolring erschwert wird<sup>[3]</sup>. Die verbrückten Nitrile 2 und 3 sowie der Ester 5 haben sehr ähnliche Absorptionsspektren, zeigen aber keine A-Bande im Fluoreszenzspektrum<sup>[3, 17, 21]</sup>, während im Spektrum des Benzochinoclidins 14 (senkrecht stehende Aminogruppe) die A-Bande, aber keine B-Bande zu sehen ist<sup>[19]</sup>. Verbindungen mit flexibleren Brücken wurden auch von anderen Gruppen synthetisiert<sup>[22, 23]</sup>.



Alle Befunde sprechen dafür, daß die Möglichkeit der Dialkylaminogruppe, sich orthogonal zum Benzolring einzustellen, eine *conditio sine qua non* für das Auftreten einer A-Bande ist. Eine andere Beweisführung benutzt die Dynamik der intramolekularen Verdrehung: Die Modellverbindungen 7 und 8<sup>[24]</sup> mit ähnlichen elektronischen und sterischen Eigenschaften unterscheiden sich nur in der Größe des Rotationsvolumens. Abbildung 4 zeigt die „hydrodynamisch“ kontrollierte duale Fluoreszenz dieser Verbindungen.

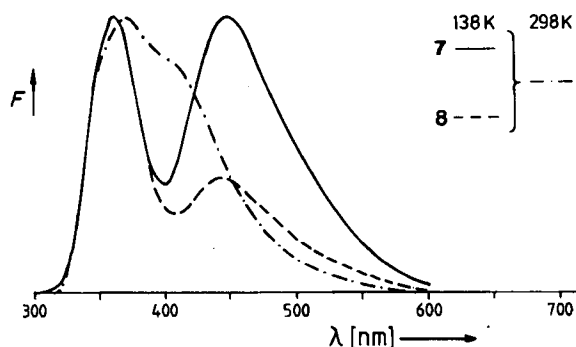


Abb. 4. Temperaturabhängigkeit der dualen Fluoreszenz der dynamisch unterschiedlichen Verbindungen 7 und 8 (ca.  $10^{-5}$  molar in *n*-Butylchlorid). Bei Temperaturen, bei denen sich das thermodynamische Gleichgewicht  $B^* \rightleftharpoons A^*$  innerhalb der Lebensdauer der angeregten Zustände einstellt, ist die duale Fluoreszenz von 7 und 8 gleich. Aber bei Temperaturniedrigung nimmt die Relativintensität der TICT-Fluoreszenz von 8 beträchtlich ab, was für eine langsamere Bildung des TICT-Zustands  $A^*$  in 8 verglichen mit 7 spricht<sup>[24]</sup>.  $F$  = Intensität der Fluoreszenz in beliebigen Einheiten.

Beide Beweisführungen belegen eindeutig die Notwendigkeit und das Auftreten einer intramolekularen Verdrehung bei der Bildung eines TICT-Zustands. Doch die tatsächliche Bildungsgeschwindigkeit wird von vielen weiteren Faktoren bestimmt. An einer Reihe von Derivaten von 1 mit cyclischen und offenkettigen Alkylsubstituenten am Amino-Stickstoffatom (6–10) wurde gezeigt, daß diese Bildungsgeschwindigkeiten (die sich durchaus um eine Größenordnung unterscheiden können) unter anderem von der molekularen Flexibilität, der Symmetrie der rotierenden Hälften, dem tatsächlichen Volumen der Solvensmoleküle, die während der Rotation verdrängt werden, und dem mittleren Torsionswinkel im Grundzustand (= Franck-Condon-Torsionswinkel  $\varphi_{FC}$ , Startwinkel für die Relaxation im angeregten Zustand) abhängen<sup>[9, 18, 21, 24]</sup>.

Für die entsprechenden Alkoxy-carbonylderivate gilt Ähnliches<sup>[18]</sup>, jedoch wirkt sich das Fehlen der Niveauüberkreuzung, die beim Verdrehen von 1 beobachtet wird (Abb. 3), sehr stark auf die Form der Potentialhyperflächen aus, die letztlich jegliche Reaktionsdynamik bestimmen. In Abbildung 5 sind diese Hyperflächen qualitativ dargestellt, in Abbildung 6 die Folgen für die duale Fluoreszenz.

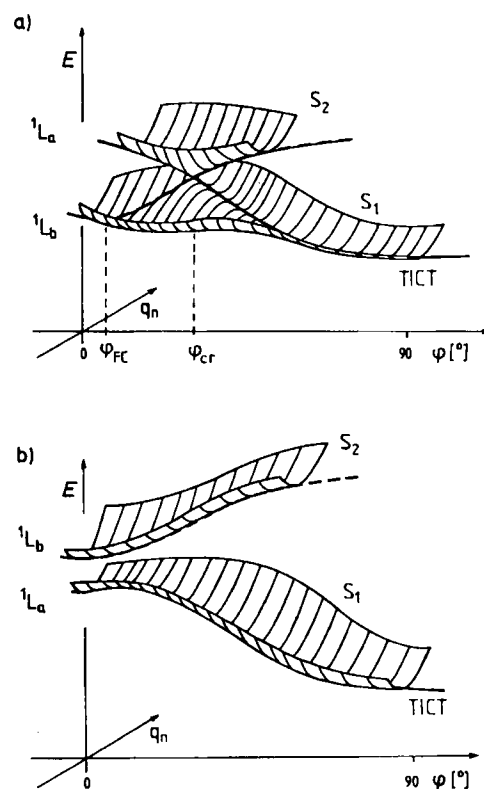


Abb. 5. Schematische Darstellung der Potentialhyperflächen *para*-substituierter Dialkylaniline entlang der Reaktionskoordinate für die Bildung eines TICT-Zustands<sup>[18]</sup>. In den Cyanderivaten (a) bewirkt die Kreuzung der Zustände vom  ${}^1L_a$ - und  ${}^1L_b$ -Typ (vgl. Abb. 3) eine „konische Durchschneidung“ beim kritischen Winkel  $\varphi_{cr}$ . Diese erfordert eine Kopplung mit nicht totalsymmetrischen Schwingungen oder mit Lösungsmittelrelaxationen. In den Alkoxy-carbonylderivaten (b) ist diese Kopplung für einen Übergang in den TICT-Zustand nicht nötig (es ist sogar möglich, daß die ange deutete Aktivierungsenergie fehlt). Die experimentellen Konsequenzen sind eine sogar in unpolarer Umgebung [9, 18] leicht beobachtbare TICT-Fluoreszenz und eine Zunahme der Geschwindigkeitskonstante  $k_{AB}$  für die TICT-Bildung um einen Faktor von etwa 5 [18, 25]. Eine ähnliche Zunahme von  $k_{AB}$  sollte bei den CHO- oder CRO-substituierten Anilinen auftreten. Aber deren schwache Fluoreszenz deutet auf eine Komplikation durch energetisch tiefliegende  $\pi\pi^*$ -Zustände hin.  $q_n$  = Ortskoordinate.

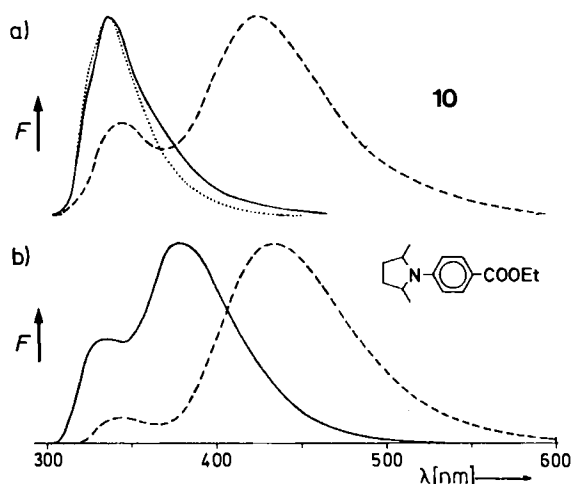


Abb. 6. Duale Fluoreszenz a) von **10** sowie b) des entsprechenden Alkoxy-carbonylderivats bei Raumtemperatur [18] in *n*-Hexan (—) und in *n*-Butylchlorid (---). Die TICT-Bande von **10** in *n*-Hexan ist sehr schwach (zum Vergleich ist das Fluoreszenzspektrum von **1** in *n*-Hexan ebenfalls gezeigt (...)), während sie wegen der fehlenden konischen Durchschneidung für das Alkoxy-carbonylderivat die Hauptbande ist.

reszenz dieser Verbindungen. Vor kurzem wurde bei **13** [26, 27] und einigen *N*-Phenylpyrrol-Derivaten (Abb. 7) [28] sogar in der Gasphase TICT-Emission gefunden. Allen ist gemeinsam, daß Donor- und Acceptorgruppe bereits im Grundzustand stark gegeneinander verdreht sind.

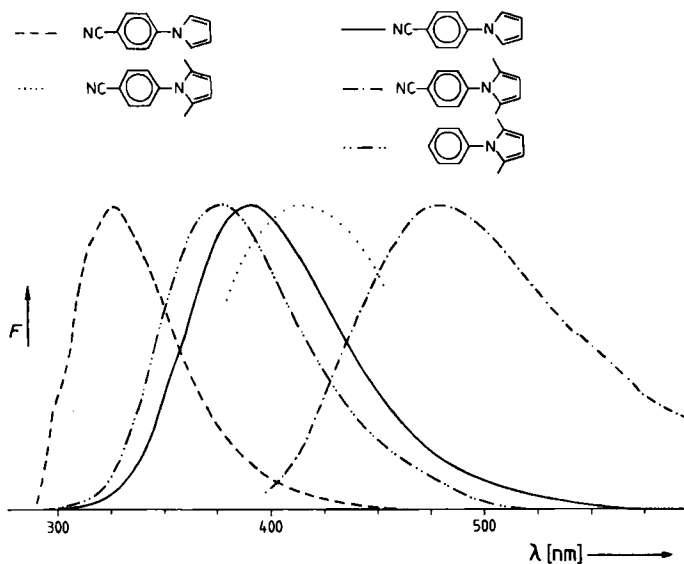


Abb. 7. TICT-Fluoreszenzbanden von *N*-Phenylpyrrolen in *n*-Butylchlorid (—, —, ···) und in *n*-Hexan (---) bei Raumtemperatur sowie in der Gasphase bei ca. 93 °C (····). Der Vergleich der Gasphasen- und Lösungsspektren zeigt die Stabilisierung der fluoreszierenden Zustände durch das Lösungsmittel. Doch das Konzept der TICT-Zustände ist nicht mit spezifischen Wechselwirkungen zwischen Lösungsmittel und Gelöstem (Grundzustandskomplexe oder Exciplexe) verknüpft, es ist nicht einmal an die Gegenwart eines Lösungsmittels gebunden. Zunahme der Acceptor- (--- verglichen mit ·····) oder der Donorstärke (— verglichen mit —) erniedrigt die Energie des TICT-Zustands und führt zu einer entsprechenden Rotverschiebung der Emission (siehe Abschnitt 6).

### 3. Einflüsse der Umgebung auf TICT-Zustände

Obwohl es vielleicht der direkteste Weg ist, etwas über TICT-Zustände zu erfahren, wenn man sie „nackt“ in der

Gasphase untersucht, so sind doch bis jetzt die meisten Untersuchungen in Lösung gemacht worden. Dort ist das Molekül von vielen mehr oder weniger polaren oder polarisierbaren Lösungsmittelmolekülen umgeben, können spezifische Wechselwirkungen zwischen Lösungsmittel und Gelöstem eine Rolle spielen, und es kann die Kinetik der Bildung stark von Käfigeffekten beeinflusst werden (siehe auch Abschnitt 7 für Einflüsse des freien Volumens und der Mikroviskosität). Wegen dieser Komplikationen war es ein steiniger Weg zu dem heute anerkannten Begriff des TICT-Zustands.

1972 wiederholten *Khalil, Hofeldt und McGlynn* [29] einige von *Lipperts* frühen Experimenten mit **1** und fanden eine dritte, langwellige Emissionsbande, die sie einem Grundzustandsdimer von **1** zuschrieben. Die anomale A-Bande, die von *Lippert* et al. gesehen worden war, wurde einem Excimer zugeordnet, das sich bei der Begegnung eines angeregten Moleküls **1** mit einem im Grundzustand bilden sollte [29, 30]. Aus beiden Interpretationen folgt, daß die relative Intensität der A-Bande zunehmen sollte, wenn die Konzentration an **1** erhöht wird. **1** und verwandte Moleküle bilden schon bei mittleren Konzentrationen ( $c > 10^{-4}$  mol/L) Grundzustandsdimere und Excimere [31] (bei niedrigeren Temperaturen sogar bei noch geringeren Konzentrationen [32]). Doch *Mataga et al.* [33] zeigten, daß Dimere und Excimere nicht die Quelle der anomalen A-Bande sein können: Das Verhältnis der Intensitäten von A- und B-Bande  $F_A/F_B$  einer sorgfältig gereinigten Probe von **1** war in einem Konzentrationsbereich von mehr als zwei Zehnerpotenzen konstant. Darüber hinaus wurde in der gereinigten Probe nicht die von *Khalil et al.* berichtete „Dimer“-Emission beobachtet [29], die deshalb einer Verunreinigung zugeschrieben wurde.

*Kosower et al.* [34] untersuchten in Wasser und in Alkoholen den Einfluß der Deuterierung des Lösungsmittels auf das Verhältnis von A- und B-Bande und folgerten daraus, daß die A-Bande von einer im angeregten Zustand protonierten Spezies herrührt. Jedoch konnte dieser Mechanismus das Auftreten der A-Bande in wasserfreien aprotischen Lösungsmitteln [27, 35], in aliphatischen Kohlenwasserstoffen und in der Gasphase nicht erklären. Obwohl der Deuteriumeffekt auch von anderen Gruppen beobachtet wurde [36, 37], bedeutet er nicht, daß für die Bildung von TICT-Zuständen spezifische Wechselwirkungen zwischen Gelöstem und Lösungsmittel erforderlich sind, sondern es genügt, wenn ein kinetisch konkurrierender Prozeß isotopeempfindlich ist. Dies kann beispielsweise die photochemische Reaktion eines angeregten Moleküls **1** mit einem Alkohol- oder Wassermolekül zu einem Komplex sein, der in ein thermodynamisch instabiles Grundzustandsprodukt übergeht, aus dem sich **1** schnell zurückbildet. In der Tat wird diese Möglichkeit von den experimentellen Daten gestützt: Protische Lösungsmittel verringern die gesamte Fluoreszenzausbeute von **1** stark, Alkohole ungefähr um einen Faktor von 10 und Wasser sogar um einen von 100 [34]. Diesen Löschprozeß beobachtet man auch bei den planaren Modellverbindungen **2** und **5** [17]. Er ist deshalb keine spezifische Eigenschaft von TICT-Zuständen, sondern scheint mit der aromatischen Aminofunktion verknüpft zu sein: In TICT-Zustände bildenden Systemen ohne Substituenten (z. B. Biaryle) haben protische Lösungsmittel keine löschende Wirkung [38, 39].

Zwei weitere Möglichkeiten, wie die Umgebung die Bildung eines TICT-Zustands beeinflussen kann, werden im folgenden skizziert. Beide ergänzen nur den als grundlegend für die Bildung von TICT-Zuständen anerkannten Verdrillungsmechanismus mit Ladungstransfer.

Chandross<sup>[40]</sup> und später Visser, Varma et al.<sup>[23,37,41]</sup> beobachteten, daß die relative Intensität der B-Bande von **1** in dem Maß abnahm, in dem der Anteil an polarem Lösungsmittel in einem Lösungsmittelgemisch zunahm. Aufgrund der linearen Korrelation des Verhältnisses  $F_A/F_B$  mit der Konzentration des polaren Lösungsmittels wurde die Bildung eines spezifischen 1:1-Exciplexes aus einem angeregten Molekül **1** und einem Molekül des polaren Lösungsmittels vorgeschlagen<sup>[23]</sup>. Diese spezifische Wechselwirkung zwischen Lösungsmittel und Gelöstem mag tatsächlich in bestimmten Lösungsmitteln (z. B. Alkoholen) auftreten<sup>[42–44]</sup>, aber es ist aus folgenden Gründen sehr unwahrscheinlich, daß es sich dabei um ein allgemein mit der TICT-Emission verknüpftes Phänomen handelt: 1. Es gibt einige Moleküle, die TICT-Emission sogar in der Gasphase zeigen. 2. Die alkoxy-carbonylsubstituierten und die cyansubstituierten Dialkylaniline haben in polaren Lösungsmitteln ähnliche Fluoreszenzspektren<sup>[18]</sup>. In aliphatischen Kohlenwasserstoffen, in denen keine spezifischen Wechselwirkungen möglich sind, beobachtet man bei den alkoxy-carbonylsubstituierten aber immer noch eine TICT-Emission (Abb. 6). 3. Die Fluoreszenzlöschung von **1** durch Zugabe von Nitrilen ist in hoch viskosem Paraffin von derselben Größenordnung wie im niedrig viskosen *n*-Hexan<sup>[28]</sup>. Dies legt nahe, daß das Löschphänomen nicht generell mit der Kinetik der Diffusion verknüpft ist, sondern daß eine bevorzugte Solvation des Grundzustands (statisches Löschen)<sup>[45]</sup> in Lösungsmittelgemischen eine wichtige Rolle spielt. Dies wird auch durch die Ergebnisse zeitaufgelöster Messungen in Alkohol/Alkan-Gemischen nahegelegt<sup>[42]</sup>. 4. Die Rotverschiebung der TICT-Fluoreszenz<sup>[5,46]</sup> (siehe auch Abb. 9 in Abschnitt 5) korreliert gut mit der Polarität der Lösungsmittel; dies gilt für fast alle heute bekannten Moleküle mit TICT-Fluoreszenz, obwohl sie sehr unterschiedliche Strukturen und elektronische Eigenschaften haben (siehe nächster Abschnitt). Eine spezifische Wechselwirkung mit Lösungsmittelmolekülen durch Überlappung von Elektronenwolken sollte jedoch zu Stabilisierungsenergien führen, die von anderen Eigenschaften als der Polarität der wechselwirkenden Partner abhängen. Deshalb sollte man nicht erwarten, daß die Emissionsenergie von Exciplexen aus fluoreszierendem Molekül und Ethern, Chloriden, Nitrilen, Ketonen oder Alkoholen mit der Polarität dieser Lösungsmittel korreliert ist. Kleinere Abweichungen von der Linearität in den Solvatochromiediagrammen (Abb. 9 in Abschnitt 5) beruhen vermutlich auf schwachen spezifischen Wechselwirkungen zwischen Gelöstem und Lösungsmittel. Beispiel einer spezifischen Wechselwirkung, die deshalb auch nicht mit der Polarität des Lösungsmittels korreliert ist, ist die Löschung der TICT-Fluoreszenz durch anorganische Ionen<sup>[47]</sup>, zu deren Erklärung sich das Konzept der harten und weichen Lewis-Säuren und -Basen heranziehen läßt. Ein anderes Beispiel ist die Löschung der TICT-Fluoreszenz von **1** durch Trialkylamine<sup>[48]</sup>, die auf die Bildung eines Komplexes  $[\text{ArylMe}_2\text{N}^+; \text{NR}_3]$  mit einer Zweizentren-Dreielektronen(2z-3e)-Bindung zurückgeführt wird. Seine Bil-

dungsgeschwindigkeit wird aber nicht von den thermodynamischen Eigenschaften, sondern von sterischen Wechselwirkungen bestimmt.

**1** wurde als Fluoreszenzsonde in Micellen und in Cyclo-dextrin-Einschlußkomplexen verwendet<sup>[49]</sup>, weil die Form seines Fluoreszenzspektrums sehr stark von der Umgebung beeinflusst wird.

#### 4. TICT-Zustände und Farbstoffe

Die Zahl der Verbindungen, von denen man weiß, daß sie TICT-Zustände bilden können, nimmt ständig zu. Während noch vor einigen Jahren die Zahl der bekannten Verbindungen eine Seite füllte<sup>[4]</sup>, erhält man heute eine ähnlich große Liste, wenn man jeweils nur einen Vertreter für die in diesem Zusammenhang untersuchten Verbindungsreihen angibt (Abb. 8). Im folgenden werden wir einige der Beispiele kurz diskutieren.

Die stärkste TICT-Emission von den drei Verbindungstypen **15–17**<sup>[1–3,5,6,8–10,18,23,24,50]</sup> zeigt **16**, weil die konische Durchschneidung fehlt und weil  $\pi\pi^*$ -Zustände energetisch hoch liegen und daher nicht zu einer schnellen, strahlungslosen Desaktivierung führen. Dagegen beobachtet man bei **17**<sup>[31]</sup> aufgrund intramolekularer Löschung (strahlungslose Desaktivierung aus  $\pi\pi^*$ -Zuständen) eine schwächere duale Fluoreszenz. Verglichen mit **15** enthält **18**<sup>[14–16]</sup> eine stärkere Acceptorgruppe, **19**<sup>[46,51]</sup> eine stärkere Donorgruppe. Wegen der großen Donorstärke des Pyrrolrings zeigen sogar die Stammverbindungen **20** und **21** duale Fluoreszenz<sup>[46]</sup>. Die Carbazolgruppe ist ebenfalls eine gute Donorgruppe, wie man an den TICT-Fluoreszenzen der Verbindungen **22–24** sieht<sup>[38,52,53]</sup>. Daher sollten sich die entsprechenden Indol-Derivate ähnlich verhalten. In der Tat konnten wir jüngst auch bei **25** eine duale Fluoreszenz messen. Andere, biologisch bedeutsame Moleküle wie **26**<sup>[54]</sup> und **27**<sup>[55]</sup> emittieren ebenfalls eine duale Fluoreszenz.

Sehr interessant sind Verbindungen wie die Biaryle **28**<sup>[38,39,56–62]</sup>, **29**<sup>[63]</sup>, **30**<sup>[39]</sup> und **31**<sup>[64]</sup>, die im Grundzustand unpolar und hochsymmetrisch sind und die doch bei Anregung in einen sehr polaren TICT-Zustand übergehen können. Die Voraussetzungen für diesen nicht bei allen Biarylen auftretenden Symmetriebruch wurden zuerst von Zachariasse<sup>[65]</sup> diskutiert. Er korrelierte die Wahrscheinlichkeit für die Bildung eines TICT-Zustands mit der Differenz zwischen Oxidations- und Reduktionspotential der Biaryle. In einer verfeinerten Form (siehe auch Abschnitt 6) wurde diese Korrelation benutzt, um neue, TICT-Zustände bildende Biaryle vorherzusagen<sup>[39]</sup>. Bei ionischen Heterobiaryl-Derivaten wie **32**<sup>[66]</sup> und möglicherweise 9,9'-Bisacridiniumnitrat<sup>[67]</sup> wird eine ähnliche duale Fluoreszenz beobachtet.

Auch Diphenylmethan-Farbstoffe wie Michlers Keton **33** ( $\text{X}=\text{O}$ )<sup>[68,69]</sup> oder Auramin O **33** ( $\text{X}=\text{NH}$ )<sup>[70]</sup> zeigen mehrfache Fluoreszenz. Bei den Sulfonen **34**<sup>[15,71]</sup> ist die TICT-Fluoreszenz sogar ziemlich intensiv, möglicherweise aufgrund von  $p_\pi-d_\pi$ -Wechselwirkungen am Schwefelatom<sup>[71]</sup>. Sowohl bei **34** als auch bei **35–38** wird die TICT-Geometrie nicht durch eine Rotation um die N-Arylbindung erreicht, sondern durch eine um die S- bzw. C-Anilinobindung. Dies kann man aus Untersuchungen ringverbückter Modellverbindungen schließen<sup>[68,69,72–75]</sup>. Bei kat-

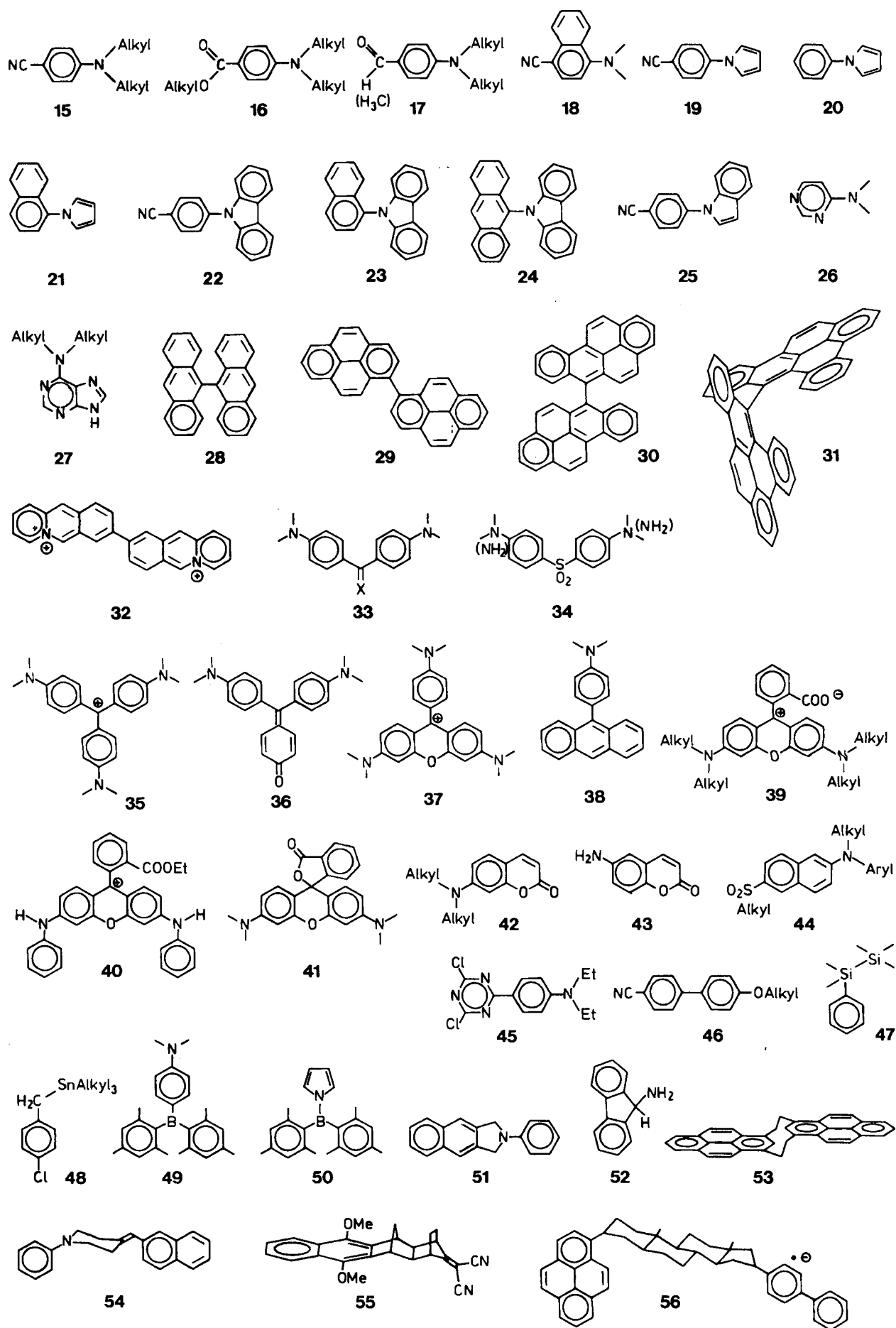


Abb. 8. Eine Liste von Verbindungen, von denen TICT-Zustände (oder Elektronentransferzustände mit minimaler Überlappung) bekannt sind. Häufig steht eine Verbindung stellvertretend für viele ähnliche, nur unterschiedlich substituierte Verbindungen. Da sich der Begriff „TICT-Zustand“ sowohl in die Anorganische Chemie als auch in die Biochemie ausbreitet, ist zu erwarten, daß die Liste in den nächsten Jahren rasch anwachsen wird.

ionischen Triphenylmethan(TPM)-Farbstoffen wie Kristallviolett  $35 \cdot \text{Cl}^\ominus$  oder  $35 \cdot \text{ClO}_4^\ominus$ , aber auch beim neutralen Fuchson **36**, ist die Bildung eines TICT-Zustands an einer starken Fluoreszenzlöschung zu erkennen<sup>[75]</sup>. In diesem Fall scheinen die TICT-Zustände nicht emittierend zu sein und nur Picosekunden oder noch kürzere Zeit zu existieren, wie man aus Grundzustandsrepopulationsexperimenten abschätzen kann<sup>[76]</sup>. Wenn das System jedoch wie in den neutralen Triphenylaminen zwei weitere  $\pi$ -Elektronen besitzt, so sind langlebige, emittierende TICT-Zustände möglich (vgl. Ergebnisse für **22–24**). Die anomal rotverschobene Fluoreszenz von Triphenylphosphan und seinen Metallkomplexen<sup>[77]</sup> spricht ebenfalls für die Bildung von TICT-Zuständen.

Wenn man die Energie der nicht emittierenden TICT-Zustände über die der „lokal angeregten“ (LE-)Zustände anhebt, so fluoreszieren TPM-Farbstoffe stark. Dies läßt sich an dem Kristallviolett-Derivat  $37 \cdot \text{ClO}_4^\ominus$ , einem Xanthenfarbstoff, zeigen: Wegen der effizienten Bildung eines schwach oder nicht emittierenden TICT-Zustands durch Rotation um die C-Anilinobindung ist die Fluoreszenzquantenausbeute in Ethanol  $< 0.01$ . Zusatz einiger Tropfen einer Säure blockiert das freie Elektronenpaar des Anilino-Stickstoffatoms durch Protonierung, so daß dessen Donorfähigkeit stark vermindert und damit der TICT-Zustand energiereicher wird. Das Ergebnis ist eine Zunahme der Fluoreszenzquantenausbeute auf einen Wert nahe eins<sup>[70]</sup>. Ähnliche Effekte wurden mit der Pyrenylgruppe als Acceptor beobachtet<sup>[78]</sup>. Solche Verbindungen eignen sich möglicherweise als Fluoreszenzindikatoren.

Sogar gewöhnliche Rhodaminfarbstoffe wie **39** (Ersatz der Donorgruppe in **37** durch eine Acceptorgruppe) bilden TICT-Zustände, wenn auch nur bei höherer Temperatur und durch Rotation um die N-Arylbindungen<sup>[79]</sup>. Die TICT-Zustände werden schneller gebildet, wenn der Donorcharakter der Aminogruppen zunimmt (z. B.  $40 \cdot \text{Cl}^\ominus$ ). Deshalb hat „Fast Acid Violet“, ein Derivat von  $40 \cdot \text{Cl}^\ominus$ , eine stark viskositätsabhängige Lebensdauer des fluoreszierenden Zustands im Subnanosekundenbereich<sup>[80]</sup>. In schwach polaren Lösungsmitteln existieren Verbindungen wie **39** bevorzugt als Lacton **41**, eine Spiroverbindung mit vorgeformter TICT-Geometrie. Emissionsspektren und Lebensdauer des fluoreszierenden Zustands dieser Verbindungen zeigen in der Tat das Besetzen eines hochpolaren verbotenen Zustands an<sup>[81]</sup>.

Die photophysikalischen Eigenschaften von Laserfarbstoffen wie den Cumarinen **42** werden ebenfalls durch einen von der Lösungsmittelpolarität abhängigen Übergang in einen nicht emittierenden TICT-Zustand beeinflusst<sup>[82]</sup>. Im Fall von **43** werden sogar in aliphatischen Kohlenwasserstoffen oder in einer Ethanolmatrix bei 77 K alle angeregten Moleküle über den TICT-Zustand, der hier durch seine schwache Emission identifiziert werden kann, deaktiviert<sup>[83]</sup>.

Eine weitere Familie von Farbstoffen wird durch **44** repräsentiert. Diese Moleküle wurden intensiv als Fluoreszenzsonden in der Biologie benutzt<sup>[84]</sup>. Sie gehen durch Rotation der Anilino-Gruppe um die N-Naphthylbindung in die in diesem Fall emittierenden TICT-Zustände über<sup>[85]</sup>.

Obwohl für Biphenyl nur energetisch ziemlich hochliegende TICT-Zustände vorhergesagt werden<sup>[39]</sup>, so scheinen

doch angeregte Donor-Acceptor-substituierte Biphenyle wie **45**<sup>[86]</sup> und **46**<sup>[87]</sup> über fluoreszierende TICT-Zustände deaktiviert zu werden. Mit langkettigen Alkylsubstituenten zeigt das Biphenyl-Derivat **46** flüssigkristallines Verhalten, und komplizierte Phasenübergänge können sehr gut über seine ungewöhnlichen Fluoreszenzeigenschaften untersucht werden<sup>[88]</sup>.

Doch nicht nur rein organische Verbindungen bilden TICT-Zustände aus, sondern auch einige der ungewöhnlichen Fluoreszenzeigenschaften, die bei Organosilicium-, Organobor- und Organometallverbindungen beobachtet wurden, sind nichts anderes als Ausdruck der Bildung eines TICT-Zustands. Beispiele dafür sind die Verbindungen **47–50**. In **47**<sup>[89]</sup> und **48**<sup>[90]</sup> scheint ein doppelt besetztes  $\sigma$ -Orbital als Donor zu wirken, weil der Anteil ungewöhnlicher Fluoreszenz bei **47** dann am größten ist, wenn die Si-Si-Bindung (ein guter Donor<sup>[91]</sup>) in der Ebene des Benzolrings liegt, d. h. senkrecht zu dessen  $p_z$ -Orbitalen ist. Die Borverbindungen **49**<sup>[92]</sup> und **50**<sup>[93]</sup> haben – abgesehen von der Ladung – Ähnlichkeit mit den Triphenylmethanfarbstoffen (z. B.  $35 \cdot \text{Cl}^\ominus$ ).

In den Verbindungen **51**<sup>[94]</sup>, **52**<sup>[95]</sup>, **53**<sup>[96]</sup>, **54**<sup>[97]</sup> und **55**<sup>[98]</sup> ist ebenfalls lichtinduzierte Ladungstrennung möglich, an der aber keine Verdrillung um eine Bindung beteiligt ist. Hier wirkt ein tieferes Prinzip, das sowohl TICT-Zustände als auch diese Moleküle regiert, nämlich das „Prinzip der minimalen Überlappung“<sup>[4,38,39]</sup>. Wie in den Abschnitten 8 und 9 diskutiert werden wird, relaxieren flexible Moleküle spontan zu einer Konformation mit minimaler Wechselwirkung zwischen lokal angeregten (LE-) und CT-Zuständen (der „Konformation minimaler Überlappung“), was zu vollständiger Ladungstrennung führt. Wenn jedoch eine der Brücken z. B. in **53** zerschnitten wird, so daß das Molekül leichter eine Sandwich-Konformation annehmen kann, gilt die „Regel maximaler Überlappung“, die das Streben nach maximaler LE-CT-Wechselwirkung beschreibt<sup>[99]</sup>, und in symmetrischen Systemen tritt keine Ladungstrennung mehr auf<sup>[38,100]</sup>. Die „Regel minimaler Überlappung“ ist vermutlich auch wesentlich für Moleküle, bei denen ein lichtinduzierter intramolekularer Elektronentransfer über große Entfernungen möglich ist (z. B. **56**)<sup>[101]</sup>.

In Abschnitt 10 wird gezeigt werden, daß das Prinzip der minimalen Überlappung möglicherweise ein Schlüssel zum Verständnis der ersten Schritte der Ladungstrennung bei der Photosynthese ist. Wahrscheinlich ist dieses Prinzip auch für die sehr effiziente *cis-trans*-Isomerisierung des Sehfärbstoffs Rhodopsin verantwortlich (Abschnitt 9). Neueste Experimente geben Hinweise darauf, daß TICT-Zustände auch auf anderen Gebieten der Photobiologie wichtig sind, zum Beispiel in der Photophysik von Bilirubin<sup>[102]</sup>.

## 5. Die Eigenschaften von TICT-Zuständen

Das wichtigste Merkmal der TICT-Zustände ist die Ladungstrennung, die – bei Vernachlässigung der  $\sigma$ - $\pi$ -Wechselwirkung – exakt dem Transfer einer Elektronenladung von der Donor- zur Acceptorgruppe entspricht<sup>[1–4]</sup>. In verfeinerten quantenchemischen Behandlungen<sup>[20,103]</sup> ergibt sich der Betrag der transferierten Ladung noch in der Größe von 0.8 einer Elementarladung. Diese Ladungstren-

nung ist durch Messung des Dipolmoments der TICT-Zustände nachweisbar. Dazu wird der Einfluß eines elektrischen Felds auf die TICT-Emission untersucht (Elektrooptische Emissionsmessungen, EOEM<sup>[27,35]</sup>). Es wurden sogar Methoden entwickelt, um das Dipolmoment von nicht emittierenden TICT-Zuständen zu messen (Messung des transienten dielektrischen Verlusts)<sup>[41]</sup>. Experimentell viel einfacher ist es, die thermochrome Verschiebung zu messen<sup>[104]</sup>, oder den Einfluß des sehr starken dielektrischen Felds, das durch polare Lösungsmittel aufgebaut wird, zu untersuchen. Die Emissionsbanden werden mit zunehmender Polarität der Lösungsmittel rotverschoben (Abb. 9a). In Abbildung 9b ist eine quantitative Auswertung der Spektren zu sehen.

Das durch EOE-Messungen bestimmte Dipolmoment des TICT-Zustands von **1** beträgt ca. 12 D ( $40 \cdot 10^{-30}$  Cm)<sup>[27,35]</sup> und ist mit den Ergebnissen der Solvatochromiemessungen in Einklang, wenn man den sogenannten „Harpenmechanismus“ in Betracht zieht. Dieser sagt aus, daß die Größe des Moleküls aufgrund der Ladungstrennung abnehmen sollte, weil sich die beiden entgegengesetzt geladenen Molekülteile anziehen. Quantenchemische Rechnungen auf dem CNDO/s-Niveau stützen diese Sichtweise<sup>[55]</sup>.

Eines der Hauptmerkmale der TICT-Zustände ist ihre verdrehte Geometrie. Es ist eine interessante Frage, warum bei planaren Molekülen wie **1** oder **20** im angeregten Zustand spontan eine Verdrehung in die senkrechte Konformation eintritt. Dieses spontane Verdrillen folgt im übrigen auch aus quantenchemischen Rechnungen (Abb. 10a). Die Antwort kann beispielsweise im Rahmen des VB-Modells gegeben werden<sup>[109]</sup> (siehe Abschnitt 9) und führt zur „Regel minimaler Überlappung“.

Weil der strahlende Übergang TICT-Zustand → Grundzustand (ein Übergang mit Ladungsrücktransfer) zwei  $\pi$ -Orbitale betrifft, die zu zwei im Mittel senkrecht aufeinander stehenden  $\pi$ -Systemen gehören, ist er überlappingsverboten, d.h. die Übergangswahrscheinlichkeit ist klein. Man erwartet deshalb auch eine kleine Quantenausbeute der TICT-Fluoreszenz. Dieser Übergang kann sich jedoch durch Kopplung mit geeigneten Schwingungen Intensität von höher angeregten, erlaubten Zuständen „borgen“ (vibronische Kopplung), und dies ist der Grund, weshalb es viele Systeme mit beachtlichen Quantenausbeuten der TICT-Fluoreszenz gibt (22–24, 28, 34, 46). Ähnliche Kopplungseffekte führen in **12** sogar zu einer unsymmetrischen Gleichgewichtsgeometrie für den TICT-Zustand<sup>[43]</sup>. Die Tatsache, daß die Geschwindigkeitskonstante für die strahlende Desaktivierung des TICT-Zustands mit der Temperatur zunimmt<sup>[11,6,8,43,73]</sup>, und daß deshalb eine temperaturabhängige Fluoreszenzgeschwindigkeitskonstante  $k_f(T)$  in Schema 1 benötigt wird, ist in Einklang mit diesem Bild der vibronischen Kopplung. Der größere Teil der beobachteten TICT-Fluoreszenz wird von höheren Schwingungsniveaus emittiert und ist deshalb eine „heiße Fluoreszenz“ (Abb. 10b).

Es gibt zahlreiche Ähnlichkeiten der TICT-Zustände mit Excimer- oder Exciplexzuständen. Einer der Hauptunterschiede ist jedoch, daß Excimere und Exciplexe meist der „Regel maximaler Überlappung“ folgen, d.h. sie nehmen eine Sandwich-Struktur ein, sofern dies geometrisch möglich ist<sup>[99,110–113]</sup>. Ladungstrennung und Bruch der Symme-

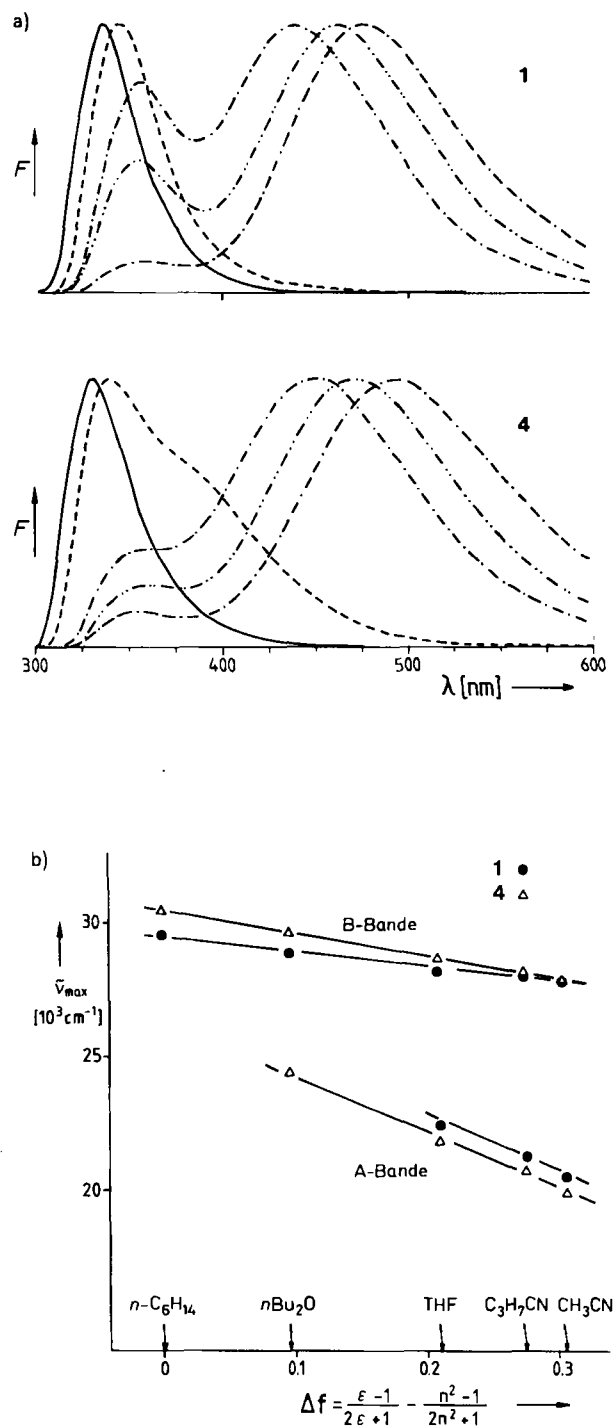


Abb. 9. a) Fluoreszenzspektren von **1** (oben) und **4** (unten) bei Raumtemperatur in aprotischen Lösungsmitteln unterschiedlicher Polarität. Die A-Bande wird mit steigender Polarität rotverschoben und gewinnt an relativer Intensität. —  $n$ -C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>, ---  $n$ Bu<sub>2</sub>O, ... Tetrahydrofuran (THF), ····· C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>CN, ——— CH<sub>3</sub>CN. b) Quantitative Auswertung nach Separieren der Banden [9] durch Einsetzen der Daten in eine der Solvatochromiegleichungen, die von Lippert [105], Mataga et al. [106], Liptay [107] oder Bilot und Kowski [108] abgeleitet wurden. Die Abbildung zeigt die Fluoreszenzdaten aus a) als Funktionen des Solvenspolaritätsparameters  $\Delta f$  [105], der von der Dielektrizitätskonstante  $\epsilon$  und dem Brechungsindex  $n$  des Lösungsmittels abhängt. Der Punkt für THF liegt immer etwas unter der Korrelationsgeraden. Dies deutet auf schwache, spezifische Lösungsmittelleffekte zusätzlich zu den unspezifischen Polaritätskräften hin. Die B-Bande von **4** wird stärker beeinflusst als die von **1**, weil die B-Emission in **1** von einem Zustand vom <sup>1</sup>L<sub>a</sub>-Typ (kleineres Dipolmoment), in **4** dagegen von einem Zustand vom <sup>1</sup>L<sub>v</sub>-Typ (größeres Dipolmoment) ausgeht. Der Einfluß auf die A-Banden ist größer, bei beiden Verbindungen aber offensichtlich ähnlich. Genaue relative Dipolmomente der TICT-Zustände können – wenn schwache, spezifische Lösungsmittelleffekte ausgeschlossen sind – gewonnen werden, indem man eine homologe Reihe polarer Lösungsmittel verwendet und die Veränderung der Ladungsverteilung sowie der Molekülgröße und -gestalt berücksichtigt [38, 39, 46].



trie erfordern jedoch eine Geometrie „minimaler Überlap-pung“ (siehe Abschnitt 8). Eine ausführlichere Diskussion der Beziehung zwischen Exciplex-, Excimer- und TICT-Zuständen kann in einer neueren Übersicht von *Grabowski* gefunden werden<sup>[114]</sup>.

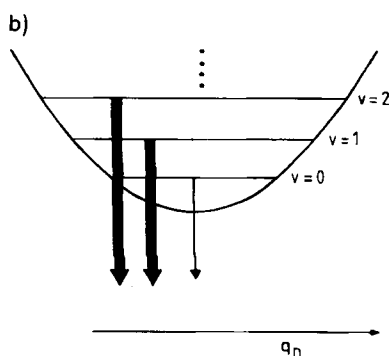
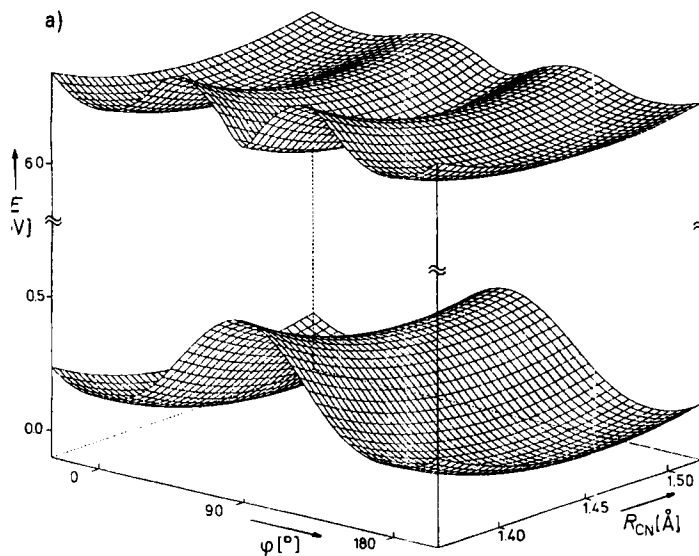


Abb. 10. a) Schon eine einfache Kraftfeldrechnung für den Grundzustand und höher angeregte Zustände von **20** in der Gasphase ( $S_2$ -Zustand bei planarer Geometrie, d. h.  $\varphi = 0^\circ, 180^\circ$ ) sagt im Rahmen der Pariser-Parr-Pople-SCF-CI-Näherung ein Energieminimum im angeregten Zustand bei einer verdrehten Geometrie voraus ( $\varphi = 90^\circ$ , vollständige Ladungstrennung); dort hat die Grundzustandshyperfläche ein Maximum [51]. Eine polare Umgebung wird bevorzugt das Minimum des angeregten Zustands bei  $90^\circ$  absenken und kann so zum Verschwinden der Energiebarriere zwischen den Konformationen mit  $\varphi = 0^\circ$  und  $\varphi = 90^\circ$  führen. b) Die strahlende Desaktivierung aus einem Zustand mit senkrechter Konformation ( $\varphi = 90^\circ$ ) im niedrigsten Schwingungsniveau ( $v = 0$ ) ist überlappungsverboten. Bei schwacher Kopplung erwirbt dieses Niveau kaum etwas vom Charakter der Wellenfunktionen der höher angeregten, erlaubten elektronischen Zustände, ganz im Gegensatz zu den höher liegenden Schwingungsniveaus ( $v = 1, 2, \dots$ ) [1, 10, 17]. Daher geht die TICT-Fluoreszenz hauptsächlich von Molekülen in angeregten Schwingungszuständen aus.

## 6. Eine Bauanleitung für Verbindungen mit energetisch tiefliegenden TICT-Zuständen

Jedes dichromophore System, dessen Chromophore wie bei **15–50** durch eine essentielle Einfachbindung verknüpft sind, besitzt in der senkrechten Konformation mehrere TICT-Zustände, wie an Dimethylanilin erläutert werden soll: Die beiden energieärmsten TICT-Zustände entstehen durch den Übergang eines Elektrons von der ver-

drillten Aminogruppe in eines der beiden energieärmsten nichtbesetzten Benzol- $\pi^*$ -Orbitale und gehören deshalb zu verschiedenen Symmetriegattungen. Der energieärmere von beiden hat jedoch noch eine höhere Energie als der erste angeregte Zustand LE1 der planaren Konformation (Abb. 11b), und die Verdrehungsrelaxation wird deshalb nicht stattfinden. Wenn jedoch die planare Konformation aufgrund sterischer Hinderung nicht eingenommen werden kann, dann ist der energieärmste angeregte Zustand ein TICT-Zustand. Benzochinoclidin (**14** ohne die Cyanogruppe) zeigt solch eine TICT-Emission<sup>[115]</sup>. Wenn die Donorstärke der Aminogruppe abgeschwächt wird ( $\text{NMe}_2 \rightarrow \text{NH}_2$ ), wird die in Abbildung 11a dargestellte Situation erwartet: keine Moleküle im TICT-Zustand sogar für senkrechte Konformationen. Wenn hingegen die Donorstärke (z. B. ist die 2,5-Dimethylpyrrolidinogruppe in

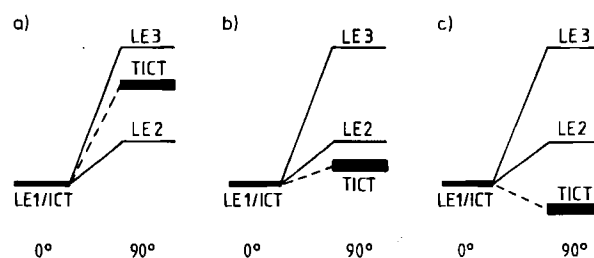


Abb. 11. Relative Energie des energieärmsten TICT-Zustands in einem verdrehten dichromophoren System. a) Der TICT-Zustand ist sowohl im senkrechten ( $90^\circ$ ) als auch im planaren System ( $0^\circ$ ) energiereicher als die Zustände LE1 und LE2. Der Begriff „lokal angeregt“ (LE) ist etwas mißverständlich, weil in einem planaren Molekül wie **1** der  $B^*$ -Zustand (LE1) über Acceptor- und Donorgruppe delokalisiert ist und sogar einen wesentlichen, aber niemals voll ausgeprägten intramolekularen Ladungstransfer (ICT) beinhaltet. In verdrehtem **1** jedoch sind die LE-Zustände auf die Fragmente lokalisiert, während die CT (TICT)-Zustände noch delokalisiert sind. b) Der TICT-Zustand ist energiereicher als der LE1-Zustand, aber energieärmer als die LE-Zustände der verdrehten Konformation. c) Der TICT-Zustand ist energieärmer als andere angeregte Zustände mit planarer oder senkrechter Konformation.

**10** ein besserer Donor als die Dimethylaminogruppe in **1**<sup>[8]</sup>, und/oder die Acceptorstärke zunimmt (*p*-Cyan-Substituent), dann entsteht die Situation von Abbildung 11c, und der Zustand LE1 kann spontan zum energetisch tieferliegenden TICT-Zustand relaxieren. Diese Bedingung läßt sich durch (a) ausdrücken.

$$E(\text{TICT}) - E(\text{LE1}) < 0 \quad (\text{a})$$

Die Energien der LE-Zustände können aus Experimenten gewonnen werden. Die Energie des TICT-Zustands kann durch Gleichung (b)<sup>[1, 39, 103]</sup> näherungsweise berechnet werden.

$$E(\text{TICT}) = IP(\text{D}) - EA(\text{A}) + C + \Delta E_{\text{solv}} \quad (\text{b})$$

$IP(\text{D})$ , das Ionisationspotential des Donors, und  $EA(\text{A})$ , die Elektronenaffinität des Acceptors, spiegeln die Fähigkeit des Donors, ein Elektron abzugeben bzw. des Acceptors, es zu binden, wider. Durch die Elektronenübertragung werden ein Radikalkation und ein Radikalanion gebildet, die sich anziehen und so das System um die Coulomb-Energie  $C$  stabilisieren. Polare Lösungsmittelmoleküle um das Radikationenpaar richten sich im vergrößerten elektrischen Feld aus und stabilisieren das System um

einen Betrag  $\Delta E_{\text{solv}}$ . Eine ähnliche Gleichung kann mit den Oxidations- und Reduktionspotentialen geschrieben werden<sup>[4]</sup>.

Mit dieser Gleichung ist es möglich, das Fluoreszenzverhalten der Biarylverbindungen<sup>[65]</sup> zu verstehen und neue, TICT-Zustände bildende Verbindungen vorherzusagen<sup>[39]</sup>. Betrachten wir Beispiele für jeden der Beiträge zu Gleichung (b).

Der erste ist die Differenz  $IP(D) - EA(A)$ . Deshalb nimmt die Energie des TICT-Zustands mit steigender Acceptorstärke ab, wenn man den Donor ähnlich läßt. Beispiele sind *N,N*-Dimethylanilin und 1, unterschiedlich substituierte TPM-Farbstoffe wie Kristallviolett 35·Cl<sup>9</sup> und Malachitgrün (hat eine NMe<sub>2</sub>-Gruppe weniger als Kristallviolett)<sup>[75]</sup> oder 7-Dialkylaminocumarine 42<sup>[82]</sup>, die besonders leicht in polaren Lösungsmitteln TICT-Zustände bilden, wenn sie Acceptorsubstituenten am Cumarinring besitzen. Auch Beispiele für eine Variation der Donorstärke gibt es in der TPM-Reihe<sup>[75]</sup>, besonders aber bei den Phenylpyrrol-Derivaten (siehe 19, 20<sup>[51]</sup> und Abb. 7). Dort sieht man, daß die Lage der TICT-Emission der Änderung des Ionisationspotentials der Donorgruppe folgt.

Die Coulomb-Energie  $C$  kann leicht aus dem HOMO des Donors und dem LUMO des Acceptors berechnet werden [Gl. (c)], wobei  $c_{k,i}$  der MO-Koeffizient des Atoms  $i$  im HOMO des Donors,  $c_{l,j}$  der des Atoms  $j$  im LUMO des Acceptors ist;  $e$  ist die elektrische Ladung und  $r_{ij}$  der Kern-Kern-Abstand.

$$C = -e^2 \sum_i \sum_j c_{k,i}^2 \cdot c_{l,j}^2 / r_{ij} \quad (c)$$

$C$  ist ein wichtiger Faktor zum Verständnis und zur Vorhersage, welches von mehreren Isomeren desselben D/A-Paars den energieärmsten TICT-Zustand hat. Man vergleiche 1 mit seinem *meta*-Isomer (Abb. 12a): Das kleinere  $C$  für das *meta*-Isomer ist einer der Gründe dafür, daß es keine duale Fluoreszenz zeigt. Ähnliche Argumente können benutzt werden, um das Verhalten von Naphthalin- oder Cumarin-Derivaten als Acceptoren (Abb. 12b, c) oder verschiedener Biaryl-Isomere (Abb. 12d) zu erklären.

$\Delta E_{\text{solv}}$  ist in einer vereinfachten Form<sup>[46, 105]</sup> durch Gleichung (d) gegeben, wobei  $\mu_T$  das Dipolmoment des TICT-Zustands ist,  $a$  der Radius des Onsager-Hohlraums und  $\epsilon$  die Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels.

$$\Delta E_{\text{solv}} = -\mu_T^2 \cdot \frac{2}{a^3} \cdot \frac{\epsilon - 1}{2\epsilon + 1} \quad (d)$$

Es gibt Fälle, in denen die Bedingung (a) nur oberhalb einer bestimmten Lösungsmittelpolarität erreicht wird. 1 zum Beispiel zeigt einen vernachlässigbaren Beitrag der TICT-Fluoreszenz in unpolaren Lösungsmitteln<sup>[18, 116]</sup>; dies gilt auch für 34<sup>[71]</sup> und 42<sup>[82, 83]</sup>. In polaren Lösungsmitteln aber steigt die TICT-Fluoreszenz stark an. Dieser Wechsel des emittierenden Zustands von ICT nach TICT mit zunehmender Polarität des Lösungsmittels wurde auch in anderen Fällen beobachtet. Er ist gewöhnlich daran zu erkennen, daß sich bei einer Auftragung der Energie der emittierten Strahlung als Funktion der Lösungsmittelpolarität die Steigung der Korrelationsgeraden plötzlich ändert<sup>[85]</sup>.

Die Größe des Dipolmoments des TICT-Zustands  $\mu_T$  ist hauptsächlich durch den Abstand der Schwerpunkte der

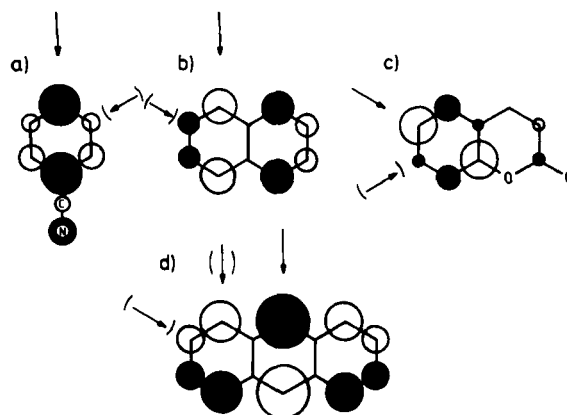


Abb. 12. LUMOs einiger typischer Acceptorgruppen in TICT-Zustände bildenden Verbindungen. Die Kreise haben die in MO-Darstellungen übliche Bedeutung (Fläche  $\sim$  Quadrat des MO-Koeffizienten; ausgefüllt und nicht ausgefüllt  $\hat{=}$  Koeffizient kleiner bzw. größer als Null), d. h. sie veranschaulichen die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des durch die Ladungsübertragung zusätzlich in der Acceptorgruppe vorhandenen Elektrons an den einzelnen Atomen. Die Coulomb-Stabilisierung  $C$  durch Wechselwirkung mit der positiv geladenen Donorgruppe ist am stärksten, wenn diese Gruppe an ein Atom mit großem MO-Koeffizienten gebunden ist (Pfeile) und weniger günstig bei Bindung an ein Atom mit kleinerem Koeffizienten (Pfeile in Klammern). a) Cyanphenyl: stärkste Stabilisierung im *para*-Isomer. b) Naphthyl: stärkste Stabilisierung im  $\alpha$ -Isomer; 21 zeigt TICT-Fluoreszenz [46], die entsprechende  $\beta$ -Naphthylverbindung hingegen nicht [55]. Mit besseren Donoren wie der Carbazolgruppe zeigen sowohl  $\alpha$ - als auch  $\beta$ -Naphthyl-Derivate TICT-Fluoreszenz [53]. Auch das Verhalten der isomeren Cumarine (c) [83] und der Biaryl-Isomere (d) [39] kann auf diese Weise verstanden werden.

negativen und positiven Ladung gegeben. Für „längliche“ Systeme, wie Anthracen, die, wie in 28, in 9-Position verknüpft sind, wird  $\mu_T$  und damit der Beitrag von  $\Delta E_{\text{solv}}$  viel kleiner sein, als bei Verknüpfung in 1- oder 2-Position;  $C$  verhält sich jedoch genau gegenläufig (Abb. 12d), d. h.  $\Delta E_{\text{solv}}$  und  $C$  können sich manchmal kompensieren<sup>[39]</sup>.

Ein anderer interessanter Weg, TICT-Zustände zu erreichen, ist offensichtlich der, nicht  $E(\text{TICT})$  zu erniedrigen, sondern  $E(\text{LE})$  zu erhöhen [siehe Ungleichung (a)]. Dies ist der Fall bei sterisch gehinderten Dialkylanilinen wie 13 (Verdrillung ca. 60°), bei denen der LE/ICT-Zustand der planaren Konformation (Abb. 11) nicht erreicht werden kann. Dies führt zu einer starken Bevorzugung des TICT-Zustands, sogar in der Gasphase<sup>[1, 26, 27]</sup>.

Für die Planung effizient fluoreszierender Systeme, zum Beispiel mit dem Ziel, neue Laserfarbstoffe zu erhalten, ist es wichtig, die Bildung von TICT-Zuständen zu kontrollieren, weil diese oft als intramolekulare Fluoreszenzlöcher wirken. Zwei Vorgehensweisen sind möglich (Abb. 13): Man kann die Bildung der Geometrie „minimaler Überlappung“, z. B. durch Verbrückung, verhindern. Es ist bekannt, daß solche „erstarrten“ Systeme wesentlich höhere Fluoreszenzquantenausbeuten haben als die flexiblen Analoga. Alternativ kann man die Energie des TICT-Zustands relativ zu der des LE/ICT-Zustands erhöhen. Dieser Zugang zeigt zudem klar, daß eine Fluoreszenzlöschung nicht durch strahlungslosen Energieverlust aufgrund der Beweglichkeit von Substituenten („loose bolt effect“) erklärt werden kann. Bei Infrarotfarbstoffen spielt darüber hinaus wegen der kleineren Energiedifferenz der Zustände  $S_0$  und  $S_1$  ein konkurrierender Löschprozeß ohne Ladungstrennung eine zunehmende Rolle<sup>[79]</sup>.

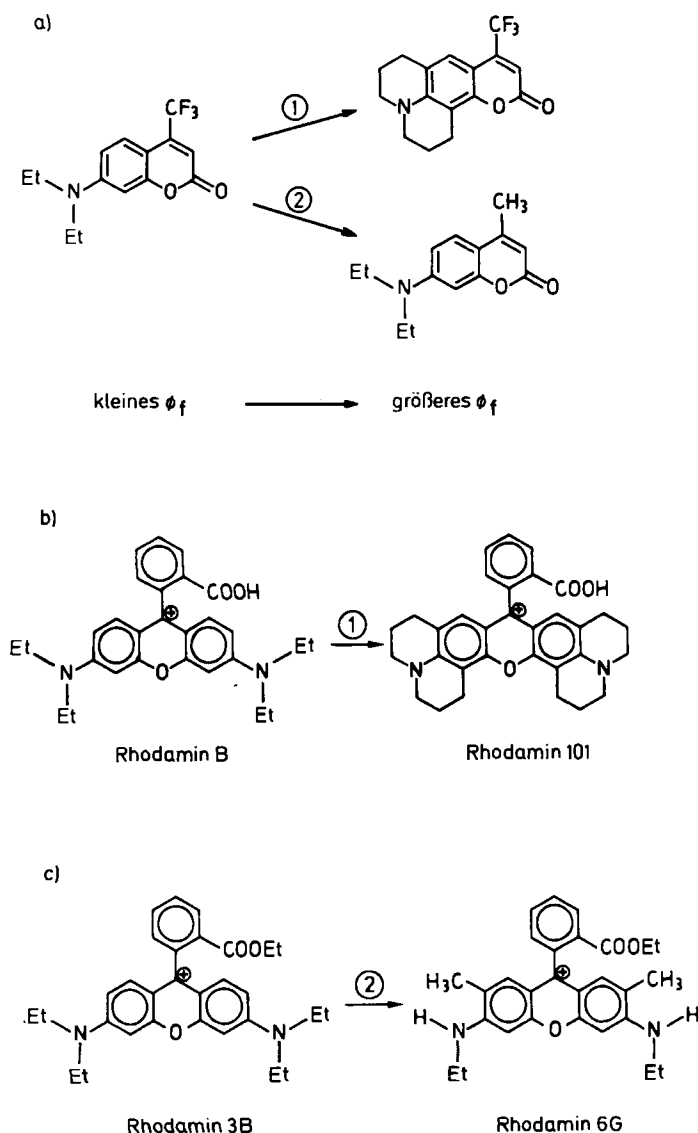


Abb. 13. a) Die Fluoreszenzquantenausbeute  $\phi_f$  bestimmter Cumarinfarbstoffe in polaren Solventien wächst um beinahe einen Faktor 10, wenn die Bildung des TICT-Zustands entweder durch Versteifung des Systems ① oder durch Erhöhung der Energie des TICT-Zustands ② (z. B. durch Verringerung der Acceptorstärke) behindert wird [82]. b, c) Auf die gleiche Weise kann die Temperaturabhängigkeit und die verminderte Fluoreszenzquantenausbeute flexibler Rhodaminfarbstoffe erklärt werden: Der Löscheffekt verschwindet bei Versteifung des Systems [117, 118] oder Reduktion der Donorstärke der Aminogruppen [79]. Im Fall der Rhodamine kann auch der Phenylsubstituent als Donor wirken [75].

## 7. Kinetische Aspekte der Bildung von TICT-Zuständen

Schema 1 postuliert für B\*- und A\*-Zustände eine Vorläufer-Produkt-Beziehung. Dies wird durch zahlreiche Untersuchungen von **1** im Nano- und Picosekundenbereich gestützt<sup>[12, 25, 42, 119–124]</sup>. Sie zeigen, daß sich im irreversiblen Fall ( $k_{AB}$  vernachlässigbar) die A-Fluoreszenz mit einer Anklingzeit aufbaut, die mit der Zerfallszeit der B-Fluoreszenz verknüpft ist. Sowohl Lösungsmittelparameter (Viskosität, Polarität) als auch Parameter des Gelösten (strukturelle Parameter: Torsionswinkel im Grundzustand, Rotationsvolumen, Molekülform und -flexibilität; elektronische Parameter: Zustandskorrelation, „konische Durchschneidung“) bestimmen die Größe der Geschwindigkeitskonstante  $k_{BA}$  für die Bildung des TICT-Zustands.

In den meisten Fällen ist die Temperaturabhängigkeit von  $k_{BA}$  geringer als die der makroskopischen Lösungsmittelviskosität  $\eta$  [Gl. (e)].

$$k_{BA}^{-1} = C \cdot \eta^x \quad 0.5 < x < 1 \quad (e)$$

Für die TPM-Farbstoffe ergab das wohlbekannte Förster-Hoffmann-Modell<sup>[125]</sup>  $x = 2/3$ . Dieser Wert gilt jedoch nicht einmal für die ursprüngliche Untersuchung (relaxierende TPM-Farbstoffe in Glycerin ( $x = 0.8$ <sup>[75]</sup>)). In einigen Fällen hängt  $x$  von der Lösungsmittelmatrix ab (Diole gegenüber *n*-Alkanolen)<sup>[126]</sup>, in anderen Fällen (Derivate von **1**) von der Größe und der Form der rotierenden Moleküle<sup>[24]</sup>. Die Mikroviskositätstheorie<sup>[127]</sup> kann benutzt werden, um diese Veränderungen von  $x$  zu beschreiben<sup>[24, 128]</sup>. Die wichtigsten Punkte dieser Theorie sind erstens, daß die Lösungsumgebung kein Kontinuum ist, sondern sich aus diskreten Molekülen zusammensetzt, die sogar größer sein können als das gelöste Molekül, und zweitens, daß zwei Arten von Diffusion existieren: die Diffusion in die Lücken zwischen den Lösungsmittelmolekülen (freies Volumen). Die Effekte des freien Volumens werden in Polymeren bedeutsam, wo **1** trotz der sehr hohen makroskopischen Viskosität eine duale Fluoreszenz zeigt, und zwar sowohl in H-Brücken-bildenden<sup>[44]</sup> als auch in nicht H-Brücken-bildenden Polymeren<sup>[129]</sup>. Die Aminogruppe in 6-Aminocumarin **43** kann wegen ihrer geringen Größe sogar in das freie Volumen zwischen den Lösungsmittelmolekülen einer Ethanolmatrix relaxieren<sup>[83]</sup>.

Die Zustandskreuzung und die „konische Durchschneidung“, die bei **1** auftreten (Abb. 3 und 5), haben sehr tiefgreifende Konsequenzen. Abbildung 14 zeigt, daß die Desaktivierung aus dem B-Zustand (vornehmlich durch  $k_{BA}$  bestimmt) für **10** viel langsamer als für den entsprechenden Ester ist. Die „konische Durchschneidung“ (Abb. 5) scheint ein „Hindernis“ auf der unteren Hyperfläche darzustellen, dessen Lösungsmittelabhängigkeit die bei **1** beobachtete polaritätsabhängige Aktivierungsenergie erklären könnte<sup>[122]</sup>. Abbildung 14 zeigt auch, daß die beobachtete Desaktivierung nicht exponentiell ist, aber mit einem biexponentiellen Modell beschrieben werden kann. Für die TPM-Farbstoffe, z. B. **35**·ClO<sub>2</sub><sup>−</sup>, ist dies schon seit einiger Zeit bekannt<sup>[130–132]</sup>. In **1** ist die nicht exponentielle Desaktivierung mit einem *schnelleren* Anklingen der A-Fluoreszenz verknüpft, als von der Kinetik der B-Desaktivierung zu erwarten wäre<sup>[25, 123]</sup>.

Eine mögliche Erklärung sind breite Rotationsverteilungsfunktionen im Grundzustand<sup>[21, 25, 51, 130, 133]</sup>. Lichtabsorption projiziert diese auf die S<sub>1</sub>-Hyperfläche, wo sie durch die winkelabhängige, in Richtung auf den TICT-Zustand treibende Kraft (Abb. 15) in breite Relaxationsverteilungen transformiert werden<sup>[6, 18, 21]</sup>. Ein alternativer Formalismus benutzt eine modifizierte Smoluchowski-Gleichung mit zusätzlichen Desaktivierungskanälen<sup>[131]</sup> und führt zu zeitabhängigen Geschwindigkeitskonstanten  $k_{BA}(t)$ <sup>[123]</sup>.

Wenn das Grundzustandsminimum in der Nähe einer „konischen Durchschneidung“ des angeregten Zustands liegt, dann werden nichtadiabatische Effekte die photochemischen Eigenschaften bestimmen<sup>[134]</sup>, und strahlende sowie strahlungslose Desaktivierungen der angeregten Zustände werden stark mit der Kernbewegung gekop-

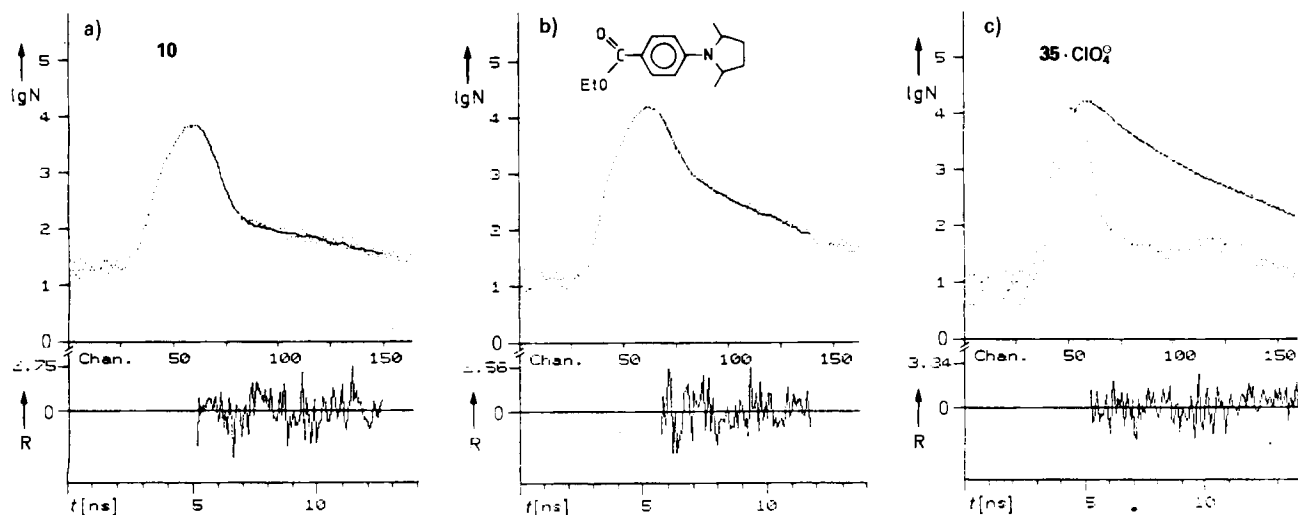


Abb. 14. Desaktivierung TICT-Zustände bildender Verbindungen fluoreszenzspektroskopisch verfolgt (Logarithmus der Zahl der emittierten Photonen  $N$  als Funktion der Zeit). Anregungsquelle war Synchrotronstrahlung des Berliner Elektronenspeicherrings BESSY (a, b)  $\lambda_{exc} = 300 \pm 10$  nm. c)  $\lambda_{exc} = 570 \pm 10$  nm im Einzel-bunch-Modus. Eine herkömmliche Einzelphotonen-Zählapparatur wurde benutzt. a) **10** in *n*-Butylchlorid bei 234 K, b) der entsprechende Ester ebenfalls in *n*-Butylchlorid, aber bei erhöhter Viskosität (bei 152 K, gerade oberhalb des Festpunkts), beidesmal bei  $350 \pm 10$  nm beobachtet. Beide Temperaturen liegen im Bereich irreversibler Kinetik ( $k_{AB} \ll k_A + k_B$ ). Die Zerfälle können durch iterative Rekonvolution ziemlich gut angepaßt werden (—), wenn ein biexponentielles Modell benutzt wird. **10** und sein Ester sind günstige Modellverbindungen für 1 bzw. 4, weil sich der Bereich irreversibler Kinetik bis Raumtemperatur erstreckt [18] und weil die Desaktivierung aufgrund der verminderten Bildungsgeschwindigkeit der TICT-Zustände (etwa Faktor 4 [21]) leichter zu beobachten ist. Die erhaltenen Parameter sind a)  $\tau_1 = 0.21$ ,  $\tau_2 = 3.6$  ns,  $A_2/A_1 = 0.004$ , b)  $\tau_1 = 0.18$ ,  $\tau_2 = 1.52$  ns,  $A_2/A_1 = 0.02$ . Bei ähnlichen  $\tau_1$ -Zeiten hat die zweite Komponente im Ester ein signifikant größeres Gewicht [25]. Bei gleicher Temperatur (174 K) und Viskosität ist  $\tau_1$  für den Ester um einen Faktor 4.6 kleiner. c) **35** ·  $\text{ClO}_4^-$  in Glycerin bei 266 K, beobachtet bei  $620 \pm 10$  nm. Die biexponentielle Anpassung liefert  $\tau_1 = 0.59$ ,  $\tau_2 = 1.67$  ns,  $A_2/A_1 = 0.81$ . Das Gewicht von  $\tau_2$  ist verglichen mit a) und b) beträchtlich vergrößert. Die Apparatefunktion des Systems (FWHM  $\approx 800$  ps) ist ebenfalls eingezeichnet.  $R$  = Abweichung der Meßpunkte von den Mittelwerten. Wir glauben, daß diese Desaktivierungen von der Kombination breiter Rotationsverteilungsfunktionen im Grundzustand [25, 130] mit Transienten-Effekten herühren. Letztere sind in einem stochastischen Modell [131] durch zeitabhängige Geschwindigkeitskonstanten beschreibbar [123].

pelt sein. Ein Beispiel dafür scheint **13**<sup>[26]</sup> zu sein (Abb. 16). Abhängig von der Anregungswellenlänge wird die Relaxation zu verschiedenen Minima des angeregten Zustands gelenkt. Detaillierte Kinetik-Studien im Picosekundenbereich könnten neues Licht auf nichtadiabatische Kopplungsphänomene werfen.

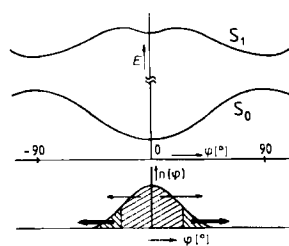


Abb. 15. Schematische Darstellung der Potentialhyperflächen von Grundzustand und erstem angeregten Zustand eines TICT-Zustand bildenden Moleküls mit planarer Grundzustandskonformation. Durch Anregung wird die breite Rotationsverteilung  $n(\varphi)$  auf die  $S_1$ -Hyperfläche projiziert. Abhängig von deren Form (für **1** mag das Minimum tatsächlich, wie gezeigt, bei  $0^\circ$  sein, aber in anderen Fällen kann die planare Konformation auch ein lokales Maximum bezüglich Verdrillung sein) werden auf die Komponenten von  $n(\varphi)$  unterschiedliche Kräfte in Richtung der TICT-Konformation wirken (z. B. unterschiedliche Steigungen entlang der Reaktionskoordinaten). • : große Kraft; — : kleine Kraft.

## 8. Symmetrierniedrigung und Ladungstrennung

Durch Kopplung mit nicht totalsymmetrischen Schwingungsmoden oder mit der Umgebung kann die Symmetrie eines Moleküls erniedrigt werden. Bekanntestes Beispiel ist der Jahn-Teller-Effekt (Kopplung entarteter Zustände)<sup>[134]</sup>. Andere Beispiele sind nichtadiabatische Effekte in

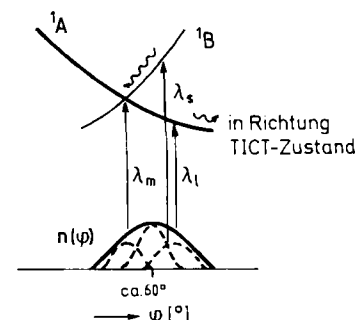


Abb. 16. Schematische Darstellung der Potentialhyperfläche des angeregten Zustands von **13** als Funktion des Torsionswinkels [26]. Am Kreuzungspunkt tritt durch Kopplung mit einer nicht totalsymmetrischen Koordinate  $q_n$  (nicht abgebildet) eine konische Durchschneidung auf, ähnlich wie in Abbildung 5 dargestellt. Sterische Hinderung durch die zwei *ortho*-Methylgruppen verschiebt das Grundzustandsminimum und die entsprechende Rotationsverteilung  $n(\varphi)$  unter das Kreuzungsgebiet. Durch Variation der Anregungswellenlänge können verschiedene Komponenten von  $n(\varphi)$  angeregt werden. Bei Anregung im Bereich der langwelligen Flanke ( $\lambda_l$ ) der Absorptionsbande wird nur stark rotverschobene TICT-Emission beobachtet, während Anregung bei kürzeren Wellenlängen ( $\lambda_m$ ,  $\lambda_l$ ) allmählich eine zweite, kurzwellige Fluoreszenzbande [26], vermutlich aus einem relaxierten  $^1L_n$ -Zustand, auftreten läßt.

Allen- und Cumulen-Radikalkationen, die zu Torsionswinkeln von  $25^\circ$  (in  $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2^\oplus$ ) bis  $46^\circ$  (in  $\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{C}=\text{CH}_2^\oplus$ ) führen<sup>[134]</sup>. In 9,9'-Bianthryl **28** und anderen symmetrischen Biarylen wird die Symmetrierniedrigung durch Kopplung mit Lösungsmittelfluktuationen induziert<sup>[38, 39]</sup>. Symmetrierniedrigung durch die Wechselwirkung von Elektronen- und Kernbewegung ist nur möglich, wenn die nichtadiabatische Kopplung  $W$  einen gewissen Schwellenwert überschreitet (Abb. 17), der

durch die Beziehung (f) gegeben ist<sup>[134, 135]</sup>.  $E_2 - E_1$  ist die Energiedifferenz der ungestörten Zustände und  $f_n$  die Kraftkonstante der Kopplungsmode.

$$W^2 \geq 2f_n(E_2 - E_1) \quad (f)$$

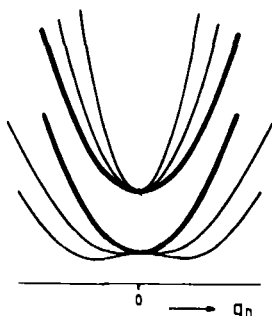


Abb. 17. Einfluß einer allmählich zunehmenden vibronischen Wechselwirkung zweier nahe benachbarter Zustände ( $S_0$  und  $S_1$  oder zwei angeregter Zustände; fette Linien) entlang einer nicht totalsymmetrischen Koordinate  $q_n$ . Wenn die Kopplung  $W$  unterhalb eines gewissen Schwellenwerts liegt, dann verändern beide Hyperflächen ihre Form, die obere wird steiler, die untere wird flacher, aber das Energieminimum bleibt am Ursprung. Oberhalb dieses Schwellenwerts entwickelt sich im energieärmeren Zustand ein Doppelminimum, so daß die energieärmste Konformation einer unsymmetrischen Geometrie (Wert der Koordinate  $q_n$  ungleich null) entspricht, während dies für den energiereicheren Zustand nicht gilt [134, 135].

Im hochsymmetrischen **28** sind die LE-Zustände (gleiche Anteile von  $\Psi(A^* - A)$  und  $\Psi(A - A^*)$  in der Zustandswellenfunktion) und die Ladungsresonanz (Charge Resonance, CR)-Zustände (gleiche Anteile der CT-Wellenfunktionen  $\Psi(A^\ominus - A^\oplus)$  und  $\Psi(A^\oplus - A^\ominus)$  in der Zustandswellenfunktion) ebenfalls symmetrisch (Dipolmoment  $\mu = 0$ ). In CR-Zuständen symmetrischer Excimere<sup>[136]</sup> sorgt die Kopplung der zwei CT-Wellenfunktionen dafür, daß die symmetrische Gleichgewichtssituation jedesmal spontan wiederhergestellt wird, wenn externe Fluktuationen die Symmetrie brechen. Um einen permanenten Symmetriebruch zu induzieren, muß die Kopplung  $V_{CT}$  [entsprechend der rechten Seite von Beziehung (f)] unter einen bestimmten Wert abgesenkt werden. Diese indirekte Kopplung läßt sich durch die nicht diagonalen Matrixelemente  $V_{CT} = \langle \Psi_{LE} | \hat{H} | \Psi_{CT} \rangle$  einer CI-Beschreibung wiedergeben<sup>[39]</sup>. Der Wert dieser Matrixelemente ist stark abhängig vom Überlappungsintegral und wird für die Konformation mit einem Torsionswinkel von  $90^\circ$  gleich null. In der Nähe dieser Geometrie ist es somit möglich, daß die Energie  $W_{solv}$  (Wechselwirkung der CT-Wellenfunktionen mit der unsymmetrisch fluktuierenden Lösungsumgebung), die der linken Seite von (f) entspricht, den Wert von  $V_{CT}$  überschreitet. Dann kann spontan Ladungstrennung und Symmetrierniedrigung erfolgen, weil die gleichgewichtete Mischung der CT-Wellenfunktionen nach einer Störung nicht wiederhergestellt wird. Abbildung 18 veranschaulicht den Einfluß der Größe der Überlappung an den Fluoreszenzspektren von **28** und 1,2-Di(1-anthryl)ethan. Die Tatsache, daß **28**<sup>[61, 137]</sup> und **30**<sup>[39]</sup> sogar in aliphatischen Kohlenwasserstoffen TICT-Emission zeigen, beweist, daß selbst in diesen inerten Lösungsmitteln nicht vernachlässigbare Wechselwirkungsenergien  $E_{solv}$  erreicht werden.

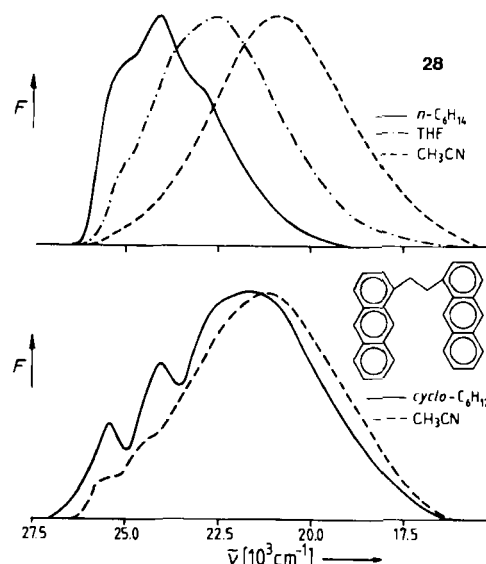


Abb. 18. Einfluß polarer Lösungsmittel auf das duale Fluoreszenzspektrum von **28** (oben) und 1,2-Di(1-anthryl)ethan (unten) [100]. In beiden Fällen wächst die relative Bedeutung der langwelligen Bande mit der Lösungsmittelpolarität. Aber nur **28** zeigt eine starke positive Solvatochromie, die für ein Dipolmoment, d.h. eine Symmetrierniedrigung im angeregten Zustand spricht. Dies ist möglich, weil die zwei CT-Wellenfunktionen nur schwach gekoppelt sind. Dagegen kann das Dianthrylethan eine Sandwich-Konformation einnehmen, die zu starker Kopplung führt. Daher genügen die Lösungsmittelfluktuationsenergien nicht, um einen Symmetriebruch zu induzieren, und ein CR-Zustand mit  $\mu = 0$  wird beobachtet.

## 9. Die „Regel minimaler Überlappung“ – eine Brücke zu doppelbindungsverdrillten Systemen

Im vorigen Abschnitt wurde gezeigt, daß eine senkrechte Konformation, d.h. eine minimaler Überlappung, eingenommen werden muß, damit in symmetrischen Biarylen Symmetrierniedrigung eintritt. Ein ähnlicher Symmetriebruch kann bei der *cis-trans*-Isomerisierung von Olefinen auftreten. Das Phänomen „plötzliche Polarisierung“ (sudden polarization) genannt, wurde durch quantenmechanische Rechnungen für pyramidalisiertes Ethylen, den einfachsten Fall, gefunden<sup>[138, 139]</sup>. Inzwischen wurde der weite Bereich, in dem dieses Konzept anwendbar ist, durch stark verfeinerte, aufwendige CI-Rechnungen deutlich<sup>[109, 140, 141]</sup>. Die Rechnungen sagen voraus, daß sich substituiertes oder an einem C-Atom pyramidalisiertes Ethylen nach elektronischer Anregung spontan in Richtung auf eine senkrechte Konformation verdrillt, wobei die beiden CT- oder zwitterionischen Zustände  $\Psi(C^\ominus - C^\oplus)$  und  $\Psi(C^\oplus - C^\ominus)$  sehr niedrige Energie haben. Im Gegensatz zu den CT-Zuständen von **28** sind bei Ethylen die Untereinheiten auf beiden Seiten der verdrillten Bindung closed-shell-Systeme. Dennoch sind die Ähnlichkeiten verblüffend: Abbildung 19 vergleicht die berechneten Dipolmomente der angeregten Zustände von **1** und Ethylen. Ladungstrennung und maximales Dipolmoment treten in beiden Fällen zusammen mit einem Energieminimum bei der senkrechten Geometrie auf.

Experimentell sind verdrillte Zustände in Olefinen<sup>[143]</sup> weniger gut untersucht als die TICT-Zustände. Im Fall der intensiv untersuchten Stilbene wurde dieser Zustand „Phantom-Singulett“-Zustand genannt<sup>[144]</sup>. Er korreliert mit dem Zustand  $S_4$  von *trans*-Stilben<sup>[145]</sup>. Seine verdrillte

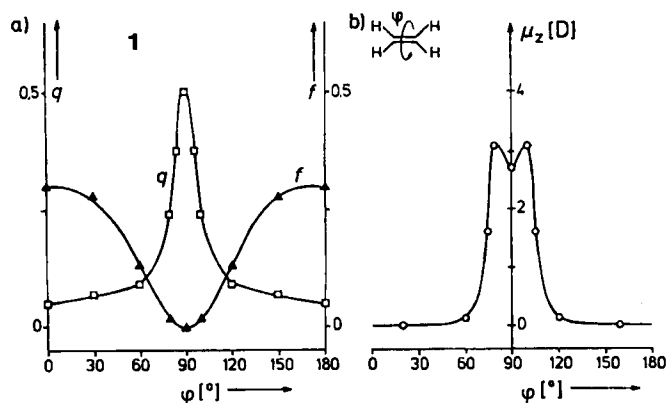


Abb. 19. Vergleich der für 1 im angeregten Zustand berechneten Ladungstrennung (CNDO/s-CI, 30 einfach angeregte Konfigurationen (Konfiguration = Besetzungsmuster von MOs)) (a) [15] und des Dipolmoments von Ethylen im Zustand  $S_1$  bei  $10^\circ$  Pyramidalisierung (MRD-CI mit den natürlichen Orbitalen des Zustands  $S_1$  als Basis, ca. 8000 Konfigurationen) (b) [139] jeweils als Funktion des Torsionswinkels. Bei Ethylen führt bereits eine leichte Asymmetrie durch Substituenten oder Pyramidalisierung eines Zentrums zur Ladungstrennung. Solch ein Symmetriebruch kann auch durch Fluktuation der Lösungsumgebung erzeugt werden. Rechnungen an einer Vielzahl von Systemen [140] ergaben oft eine weniger plötzliche „plötzliche Polarisierung“ als im Falle von Ethylen [142]. a)  $q$  = Ladung am Amino-Stickstoffatom;  $f$  = Oszillatorstärke des  $S_0$ - $S_1$  Übergangs.

Geometrie ist nachgewiesen, nicht jedoch sein Dipolcharakter.

Vor kurzem hat die Beschreibung von MO-Wellenfunktionen durch valenzbindungs(VB)ähnliche Strukturen stark dazu beigetragen, die „Regel minimaler Überlappung“ sowohl für die Verdrillung um Einfach- als auch für die Verdrillung um Doppelbindungen zu begründen<sup>[109]</sup>. Abbildung 20 zeigt die VB-Strukturen für zwei Grenzfälle, verdrilltes Ethylen und verdrilltes Aminoboran. Die Zustände, die jeweils durch diese VB-Strukturen angenähert werden, wechselwirken, sobald der Torsionswinkel von  $90^\circ$  abweicht. Dadurch wird die Energie des Grundzustands erniedrigt und die des angeregten Zustands erhöht. Die minimale Energielücke  $\Delta E$  findet man für die Verdrillung um  $90^\circ$  (Abb. 21). Wenn sich Donor- und Acceptorstärke nicht sehr unterscheiden, wird erwartet, daß sich die Potentialhyperflächen bei einer Verdrillung um  $90^\circ$  sehr nahe

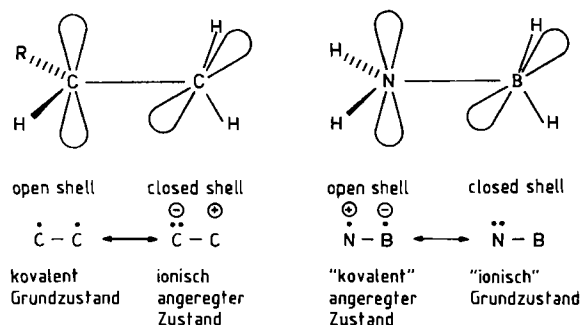


Abb. 20. Die Zustände von um  $90^\circ$  verdrilltem substituiertem oder pyramidalisiertem Ethylen (links) und von Aminoboran (rechts) können näherungsweise durch VB-ähnliche Strukturen charakterisiert werden [109]. In beiden Fällen können die Zustände aus Symmetriegründen nicht wechselwirken (kovalente – ionische Struktur, open-shell- – closed-shell-Charakter der Fragmente). In substituiertem oder pyramidalisiertem Ethylen hat der ionische closed-shell-Zustand aufgrund der Ladungstrennung die höhere Energie. In Aminoboran (andere Kernladungen) ist die Reihenfolge umgekehrt. Ladungstrennung tritt in diesem Fall beim open-shell-Zustand auf.

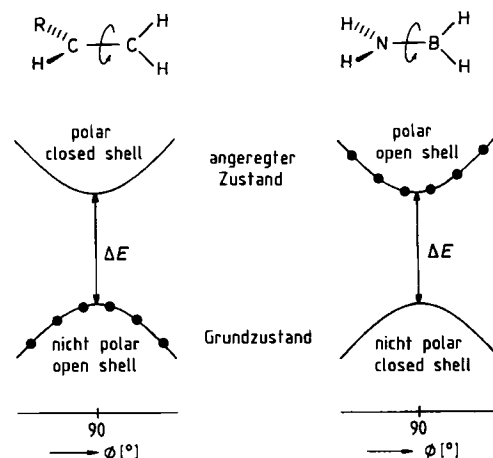


Abb. 21. Bei Abweichung von der Verdrillung um  $90^\circ$  setzt die Wechselwirkung zwischen den Zuständen von Abbildung 20 ein, und sie „stoßen“ sich ab. Daher hat der Grundzustand ein Energiemaximum und der angeregte Zustand ein Energieminimum für die  $90^\circ$ -Geometrie. Letzteres erklärt, weshalb sich „plötzliche Polarisierung“ zeigende und TICT-Zustände bildende Verbindungen nach Anregung spontan verdrillen (Regel minimaler Überlappung [4]). Die Energiedifferenz  $\Delta E$  bei verdrillter Geometrie ist durch die relativen Energien der beiden VB-ähnlichen Strukturen gegeben. Wenn  $\Delta E$  groß ist, sind langlebige angeregte Zustände möglich. Wenn  $\Delta E$  sehr klein ist (Systeme zwischen den Extrema Ethylen und Aminoboran), so ist es sehr wahrscheinlich, daß nichtadiabatische Wechselwirkungen zu ultraschneller, strahlungsloser Desaktivierung führen.

kommen und sogar berühren können ( $\Delta E = 0$ )<sup>[109]</sup> (Abb. 22). Solche Grenzfälle zwischen TICT-Verhalten und „plötzlicher Polarisierung“ können zu ultraschneller, strahlungsloser Desaktivierung führen, wie sie für Cyanine und TPM-Farbstoffe beobachtet wird<sup>[76, 130, 132]</sup>.

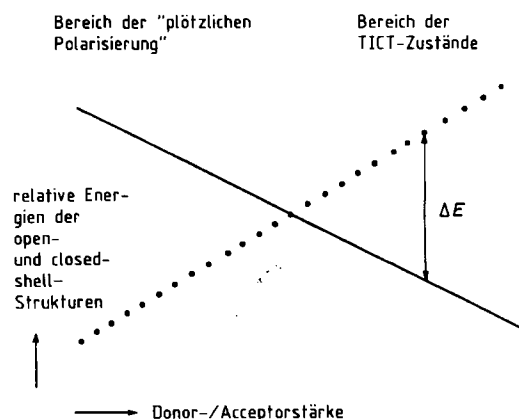


Abb. 22. Wenn in um  $90^\circ$  verdrillten Verbindungen die relativen Energien der Zustände, die durch VB-ähnliche closed- oder open-shell-Strukturen darstellbar sind, kontinuierlich verändert werden, so werden beide Zustände isoenergetisch. Dann berühren sich die Potentialhyperflächen von Grundzustand und angeregtem Zustand bei einer Verdrillung um  $90^\circ$  [109]. Verbindungen können dadurch charakterisiert werden, daß sie entweder zum Bereich der „plötzlichen Polarisierung“ mit einem closed-shell-, ionischen angeregten Zustand (links) oder zum Bereich der TICT-Zustände, d.h. der open-shell-, ionischen angeregten Zustände (rechts) gehören.

Das Pigment des Sehprozesses, die protonierte Schiff'sche Base von Retinal (Abb. 23), ist wahrscheinlich solch ein Grenzfall. Frühe Rechnungen über „plötzliche Polarisierung“ in diesem Polyen waren mit Spekulationen darüber verknüpft, ob die vorhergesagte Ladungstrennung ein Schlüsselschritt im Primärprozeß des Sehvorgangs ist<sup>[150]</sup>.

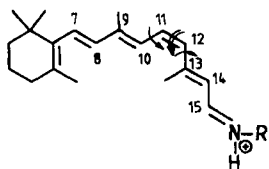


Abb. 23. In der protonierten Schiff'schen Base von Retinal (PRSB), dem Pigment des Sehprozesses, führt Lichtabsorption zu photoinduzierter *cis-trans*-Isomerisierung der C11-C12-Doppelbindung. Dies spielt sich innerhalb einiger Picosekunden [146] oder noch kürzerer Zeit [147] ab, was für große rotierende Teile unmöglich erscheint. Deshalb wurden Mechanismen entwickelt, die die gleichzeitige Verdrillung um mehrere Einfach- und Doppelbindungen beinhalten („Fahrradpedal“-Modell [148] und „Hula-twist“-Modell [149]). Die lange Polyenkette von PRSB wird an einem Ende durch einen starken Acceptor (= N<sup>+</sup>) abgeschlossen. Dies hat ein Verhalten in der Mitte zwischen „plötzlicher Polarisierung“ und TICT-Zuständen zur Folge: kleines  $\Delta E$  in der verdrillten Geometrie mit Ladungstrennung und große nichtadiabatische Effekte.

Aus neueren Experimenten<sup>[147]</sup> sowie aufwendigen CI-Rechnungen an Modellverbindungen<sup>[109, 140]</sup> folgt, daß es hauptsächlich die Form der S<sub>1</sub>-Hyperfläche ist (barriereloser Übergang von der planaren in die senkrechte Konformation), die die Reaktion in weniger als 1 ps in Richtung des energiereichen all-*trans*-Produkts treibt (Abb. 24).

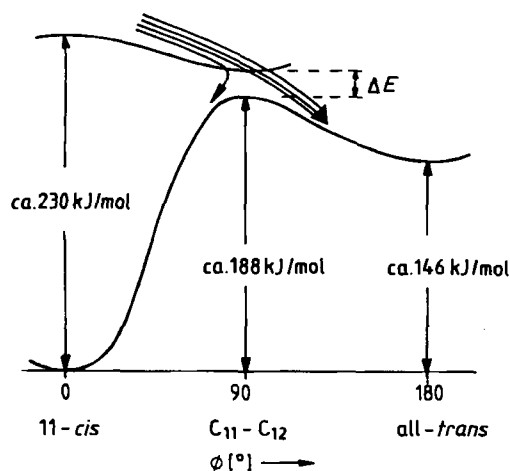


Abb. 24. Empirische Potentialhyperflächen von Grundzustand und angeregtem Zustand des ersten Schritts im Sehprozeß [147]. Nach der Anregung erfolgt ein ultraschneller, barriereloser Übergang bergab in Richtung auf das Minimum bei senkrechter Konformation. Dort führt das kleine  $\Delta E$  zu einer starken Kopplung mit den Kernbewegungen, so daß die strahlungslosen Übergänge in den Grundzustand bevorzugt in „Vorwärts“-Richtung [151] stattfinden und eine hocheffiziente *cis-trans*-Isomerisierung bewirken. Im Grundzustand wäre die Reaktion endotherm, weil im all-*trans*-Produkt die Energie gespeichert ist, die für die räumliche Trennung des =N<sup>+</sup>-Endes von seinem Gegenion benötigt wird [147, 152]. Diese Energie wird benutzt, um die sich anschließenden chemischen Prozesse des Sehvorgangs zu betreiben.

## 10. TICT-Zustände als Modelle für Vorgänge bei der Photosynthese

Die Photosysteme in grünen Pflanzen und photosynthetisch aktiven Bakterien speichern über Ladungstrennung Lichtenergie, die anschließend für chemische Reaktionen genutzt wird (Abb. 25). Die erste Ladungstrennung tritt im Reaktionszentrum (Reaction Center, RC) auf. Kürzlich gelang es, die innere Struktur des RC von photosynthetisch aktiven Bakterien durch Röntgen-Strukturanalyse aufzu-

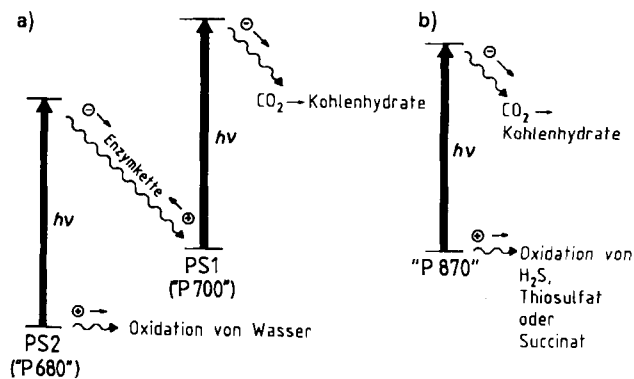


Abb. 25. a) In grünen Pflanzen werden zwei Lichtquanten benutzt, um mit zwei Photosystemen (PS1 und PS2) ein Elektron auf ein genügend hohes chemisches Potential zu pumpen, so daß CO<sub>2</sub> reduziert und Wasser oxidiert werden kann (Z-Schema [153, 154]). b) Einfachere, photosynthetisch aktive Bakterien besitzen nur ein Photosystem, das dem PS2 in grünen Pflanzen ähnelt. Sie können kein Wasser oxidieren, sondern benötigen leichter oxidierbare Substrate wie Sulfide [154]. Das Geheimnis der Photosynthese ist mit einem Problem der richtigen zeitlichen Koordination verknüpft: Die durch einen Ladungstrennungsprozeß gespeicherte Energie muß chemisch genutzt werden, bevor das Elektron strahlungslos auf das niedrigere Energieniveau zurückkehrt. Die Natur löst dieses Problem durch eine mehrstufige Elektronentransferkette.

klären<sup>[155]</sup> (Abb. 26a). Davor war es ziemlich unklar, ob das dem „speziellen Paar“ (special pair, SP) aus zwei Bakteriophycocyanin(BC)-Molekülen benachbarte BC-Molekül direkt am Elektronentransport beteiligt ist<sup>[156]</sup>, oder ob es die Rolle eines „Beobachter-Chlorophylls“ spielt<sup>[154]</sup>. Die Chromophore sind ausgehend vom speziellen Paar Seite an Seite in einer zweiseitigen symmetrischen Kette und nicht eines über dem anderen wie in Abbildung 26b angeordnet. Durch Einbettung in ein Proteingerüst werden sie in dieser Anordnung mit kleiner Überlappung gehalten.

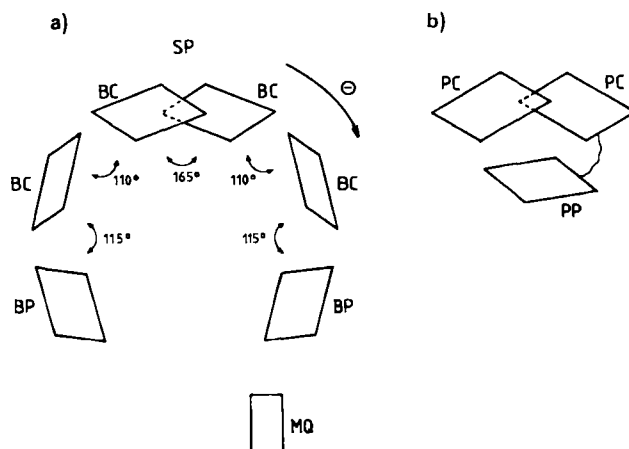


Abb. 26. a) Schematische Darstellung der räumlichen Anordnung der Chromophore der Elektronentransferkette im Reaktionszentrum des photosynthetisch aktiven Bakteriums *Rhodospseudomonas viridis* gemäß einer Röntgen-Strukturanalyse [155]. Die hohe Symmetrie der Anordnung und die geringe Überlappung der Chromophore sind bemerkenswert. Von den Antennenpigmenten (nicht eingezeichnet) wird die Lichtenergie zum speziellen Paar geleitet, das aus zwei nahezu coplanaren (Abweichung 15°) BC-Molekülen besteht, die mit einem ihrer Pyrrolringe überlappen. Dort findet die erste Ladungstrennung statt. Das Elektron wird dann auf ein anderes BC-Molekül übertragen, bevor es ein Bakteriophäophytin(BP)-Molekül erreicht (dieses ähnelt dem Tetrapyrrolysystem von BC, hat aber kein Magnesium-Ion im Zentrum). Von dort geht das Elektron auf Menachinon (MQ), das erste stabile Zwischenprodukt, über. b) Frühere Modellverbindungen für die Photosynthese [153] enthielten die mit BC und BP verwandten Chromophore PC bzw. PP flexibel verknüpft, so daß Donor- und Acceptorgruppe nicht in einer Anordnung mit kleiner Überlappung fixiert waren.

Es stellen sich mehrere interessante Fragen: 1. Warum sind die ersten Moleküle, die am Elektronentransport beteiligt sind, chemisch und elektronisch so ähnlich? 2. Warum sind die Komponenten des RC nicht sandwichartig angeordnet, sondern so, daß sich nur eine kleine Überlappung ergibt? 3. Warum ist der Rücktransport des Elektrons in den Grundzustand des RC so bemerkenswert langsam<sup>[154]</sup>? 4. Warum ist der Hauptteil des RC als annähernd symmetrische Doppelstruktur gebaut?

Da die Geschwindigkeit des Elektronentransfers in beide Richtungen (vorwärts und rückwärts) mit zunehmendem Abstand der Ladungen abnimmt<sup>[154, 157]</sup>, benutzt die Natur mehrere Zwischenschritte, um Elektron und Loch weiter und weiter zu trennen, bis die Desaktivierungsprozesse genügend langsam werden (Abb. 27). Eine mögliche

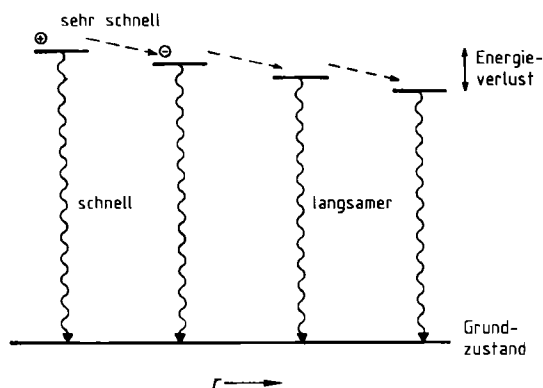


Abb. 27. Der Transfer des Elektrons entlang der Kette muß zunächst extrem schnell sein, um einen Verlust an Quantenausbeute durch strahlungslose Desaktivierung des angeregten Moleküls zu verhindern. In dem Maß, in dem die Trennung  $r$  zwischen Elektron und Loch zunimmt, werden diese Lösprozesse langsamer, und chemische Reaktionen können mit ihnen konkurrieren. Um genügend chemisch nutzbare Energie zu erhalten, muß der Energieverlust pro Transferschritt minimal gehalten werden. Eine gewisse Differenz der freien Energien ist jedoch nötig, damit der Transfer abläuft. Der Einfachheit halber wurden alle Grundzustände als ein einziges Niveau eingezeichnet.

Strategie, um pro Schritt so wenig Energie wie möglich zu verlieren, ist in Abbildung 28 gezeigt. Am wenigsten Energie wird bei nahezu isoenergetischen Niveaus ( $\Delta E \approx 0$ ) verloren, z. B. bei elektronisch ähnlichen Komponenten, was Frage 1 beantwortet. Diese Bedingung wird am besten von der Anordnung mit geringer Überlappung (Abb. 28c) sowohl hinsichtlich des tatsächlichen Energieverlusts als auch des Betrags der transferierten Ladung erfüllt (Frage 2). Darüber hinaus minimiert eine kleine Überlappung automatisch die Geschwindigkeit des Elektronenrücktransfers für einen gegebenen Abstand (Frage 3).

Die Frage bleibt, warum das RC in einer solch symmetrischen Weise aufgebaut ist. Die Ladungstrennung im SP ähnelt einem symmetriebrechenden Prozeß vergleichbar der Situation in 28 (Abschnitt 8). Offensichtlich ist die perfekt symmetrische Anordnung die beste für einen minimalen Energieverlust (vgl. Abb. 28c und d). In früheren Stadien der Evolution scheint das RC zwei MQ-Einheiten enthalten zu haben<sup>[155]</sup>. Später scheinen die zwei äquivalenten Elektronentransferrichtungen zugunsten eines leicht ungleichgewichtigen Systems, wie es in Abbildung 26a gezeigt ist, aufgegeben worden zu sein. Es ist möglich, daß dieses Ungleichgewicht eine beträchtliche Zunahme der Elektronentransferringeschwindigkeit und damit der Effi-

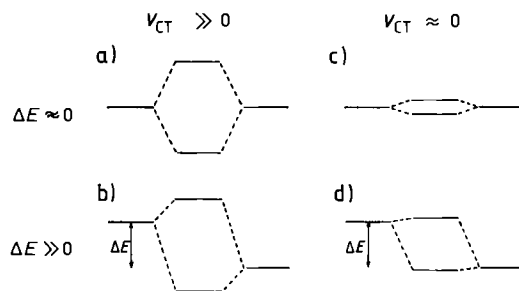


Abb. 28. Vier Arten von Wechselwirkungen entlang der Elektronentransportkette. Links und rechts ist jeweils die Situation vor bzw. nach dem Transfer dargestellt (bei angenommener unendlicher Separation der Chromophore), in der Mitte die energetische Auswirkung der Wechselwirkung. a, b) In Exzimeren und Exciplexen (große Überlappung mit starker Wechselwirkung,  $V_{CT} \gg 0$ ) enthalten die resultierenden Wellenfunktionen immer Anteile von LE-Zuständen; der CT-Charakter wird so „verdünnt“ und ist niemals vollständig (besonders im Fall a mit ungefährender Entartung ( $\Delta E \approx 0$ )). Ein Energieniveau ist daher stark stabilisiert (um  $V_{CT}$  bei a, verglichen mit den nicht wechselwirkenden Niveaus). c, d) In TICT-Zuständen oder Zuständen „plötzlicher Polarisierung“ (kleine Überlappung,  $V_{CT} \approx 0$ ) bleibt die Ladungstrennung erhalten, und das energetisch tieferliegende Niveau ist wenig stabilisiert. Dies ist günstig, um den Energieverlust pro Transferschritt zu minimieren.

zienz zur Folge hatte. Eine ähnliche Situation tritt bei symmetrischen und leicht unsymmetrischen Derivaten von 28<sup>[38]</sup> auf, die sich damit als Modelle für Kinetik-Studien zum Primärprozeß der Photosynthese anbieten.

## 11. Ausblick

Der Begriff „TICT-Zustand“ entwickelt sich allmählich zu einem grundlegenden mechanistischen Merkmal („Paradigma“<sup>[160]</sup>). Wie in Abschnitt 4 gezeigt wurde, wächst die Zahl der chemischen Spezies, bei denen ungewöhnliche photophysikalische Eigenschaften auf TICT-Zustände zurückgeführt werden können, rapide an. Die Folgerungen für den biologischen Bereich müssen vertieft werden, und die skizzierten mechanistischen Konzepte können sowohl den Entwurf effizienterer, die Photosynthese imitierender Modellsysteme<sup>[158]</sup> als auch die Entwicklung neuer Wege zur Umwandlung der Sonnenenergie<sup>[159]</sup> befruchten. Die vorhandenen Konzepte helfen schon jetzt bei der Entwicklung effizienterer und vielseitigerer Fluoreszenz- und Laserfarbstoffe sowie neuer Fluoreszenzsonden.

*Ich möchte Frau Dr. K. Rotkiewicz und den Herren Prof. Z. R. Grabowski, Prof. E. Lippert, Prof. J. Michl, Prof. M. W. Windsor und Dr. D. F. Eaton für stimulierende Diskussionen danken. Der „Workshop on the Nature of the so-called T.I.C.T. States“ im Juni 1984 durch Prof. Grabowski und die physikalisch-chemische Abteilung der Polnischen Akademie der Wissenschaften, Warschau, war ein starker Antrieb zu dieser Arbeit. Für die geschickte Assistenz von Frau B. Burmeister und Frau Dr. H. Juds beim Synthetisieren neuer TICT-Verbindungen und von Frau B. Dewald beim Messen der Fluoreszenzspektren bedanke ich mich herzlich. Mein Dank gilt auch der Deutschen Forschungsgemeinschaft und der Heisenberg-Stiftung, dem Fonds der Chemischen Industrie und dem Bundesministerium für Forschung und Technologie für die Unterstützung dieser Arbeit.*

Eingegangen am 30. Oktober 1985,  
veränderte Fassung am 3. Februar 1986 [A 595]  
Übersetzt von Dipl.-Chem. Martin Vogel, Berlin



- [1] Z. R. Grabowski, K. Rotkiewicz, A. Siemiarzczuk, D. J. Cowley, W. Baumann, *Nouv. J. Chim.* 3 (1979) 443.
- [2] Z. R. Grabowski, K. Rotkiewicz, W. Rubaszewska, E. Kirkor-Kamińska, *Acta Phys. Pol. A* 54 (1978) 767.
- [3] Z. R. Grabowski, K. Rotkiewicz, A. Siemiarzczuk, *J. Lumin.* 18/19 (1979) 420.
- [4] Z. R. Grabowski, J. Dobkowski, *Pure Appl. Chem.* 55 (1983) 245.
- [5] E. Lippert, W. Lüder, H. Boos, *Adv. Mol. Spectrosc. Proc. Int. Meet. 4th* 1959 (1962) 443.
- [6] W. Rettig, E. Lippert, *J. Mol. Struct.* 61 (1980) 17.
- [7] J. B. Birks: *Photophysics of Aromatic Molecules*, Wiley, London 1970.
- [8] W. Rettig, *J. Lumin.* 26 (1981) 21.
- [9] G. Wermuth, W. Rettig, E. Lippert, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 85 (1981) 64.
- [10] W. Rettig, G. Wermuth, E. Lippert, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 83 (1979) 692.
- [11] K. Rotkiewicz, K. H. Grellmann, Z. R. Grabowski, *Chem. Phys. Lett.* 19 (1973) 315; siehe auch Erratum *ibid.* 21 (1973) 212.
- [12] K. Rotkiewicz, Z. R. Grabowski, A. Krówczyński, W. Kühnle, *J. Lumin.* 12/13 (1976) 877.
- [13] E. Lippert, W. Rettig, *J. Mol. Struct.* 45 (1978) 373.
- [14] A. A. Ayuk, W. Rettig, E. Lippert, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 85 (1981) 553.
- [15] E. Lippert, A. A. Ayuk, W. Rettig, G. Wermuth, *J. Photochem.* 17 (1981) 237.
- [16] A. A. Ayuk, *J. Mol. Struct.* 84 (1982) 169.
- [17] G. Wermuth, W. Rettig, *J. Phys. Chem.* 88 (1984) 2729.
- [18] W. Rettig, G. Wermuth, *J. Photochem.* 28 (1985) 351.
- [19] K. Rotkiewicz, W. Rubaszewska, *Chem. Phys. Lett.* 70 (1980) 444.
- [20] J. Lipiński, H. Chojnacki, Z. R. Grabowski, K. Rotkiewicz, *Chem. Phys. Lett.* 70 (1980) 449.
- [21] W. Rettig, R. Gleiter, *J. Phys. Chem.* 89 (1985) 4676.
- [22] E. A. Chandross, F. R. Wight, VI. IUPAC Symp. Photochem. (Aix-en-Provence, Frankreich 1976), Contributed Papers, S. 53.
- [23] R. J. Visser, C. A. G. O. Varma, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2* 76 (1980) 453; R. J. Visser, C. A. G. O. Varma, J. Konijnenberg, P. C. M. Weisenborn, *J. Mol. Struct.* 114 (1984) 105; R. J. Visser, P. C. M. Weisenborn, C. A. G. O. Varma, *Chem. Phys. Lett.* 113 (1985) 330.
- [24] W. Rettig, *J. Phys. Chem.* 86 (1982) 1970.
- [25] W. Rettig, M. Vogel, E. Lippert, H. Otto, *Chem. Phys.*, im Druck; W. Rettig, E. Lippert, H. Otto, *Jahrb. Berl. Elektronenspeicherring Synchrotronstrahlung BESSY* 1984, 171.
- [26] K. Rotkiewicz, W. Rubaszewska, *J. Lumin.* 27 (1982) 221.
- [27] H. Bischof, W. Baumann, N. Detzer, K. Rotkiewicz, *Chem. Phys. Lett.* 116 (1985) 180.
- [28] W. Rettig, *Eur. Photochem. Assoc. Newsl.* 1984, Nr. 21, S. 25 (Konferenzbericht: Workshop on the Nature of the so-called T.I.C.T. States).
- [29] O. S. Khalil, R. H. Hofeldt, S. P. McGlynn, *Chem. Phys. Lett.* 17 (1972) 479; *J. Lumin.* 6 (1973) 229; *Spectrosc. Lett.* 6 (1973) 147.
- [30] O. S. Khalil, *Chem. Phys. Lett.* 35 (1975) 172.
- [31] S. Dähne, W. Freyer, K. Teuchner, J. Dobkowski, Z. R. Grabowski, *J. Lumin.* 22 (1980) 37; J. Dobkowski, E. Kirkor-Kamińska, J. Koput, A. Siemiarzczuk, *J. Lumin.* 27 (1982) 339.
- [32] K. Rotkiewicz, W. Rubaszewska, *J. Lumin.* 29 (1984) 329.
- [33] N. Nakashima, N. Mataga, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 46 (1973) 3016.
- [34] E. M. Kosower, H. Dodiuk, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 924.
- [35] W. Baumann, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 80 (1976) 231; W. Baumann, H. Deckers, *ibid.* 81 (1977) 786; H. Deckers, W. Baumann, *ibid.* 81 (1977) 795; W. Baumann, H. Deckers, K.-D. Loosen, F. Petzke, *ibid.* 81 (1977) 799; W. Baumann, *J. Mol. Struct.* 47 (1978) 237; *Z. Naturforsch. A* 36 (1981) 868; W. Baumann, H. Bischof, *J. Mol. Struct.* 129 (1985) 125.
- [36] K. H. Grellmann, K. Rotkiewicz, *Lumin. Cryst. Mol. Solutions Proc. Int. Conf. 1972* (1973) Abstract 345; K. Rotkiewicz, *2nd Pol. Lumin. Conf., Vol. A* (Institut of Physics, N. Copernicus Universität, Torun, Polen 1974), S. 123.
- [37] R. J. Visser, C. A. G. O. Varma, J. Konijnenberg, P. Bergwerf, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2* 79 (1983) 347.
- [38] W. Rettig, M. Zander, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 87 (1983) 1143.
- [39] M. Zander, W. Rettig, *Chem. Phys. Lett.* 110 (1984) 602.
- [40] E. A. Chandross in M. Gordon, W. R. Ware (Hrsg.): *The Exciplex*, Academic Press, New York 1975, S. 187.
- [41] R. J. Visser, P. C. M. Weisenborn, C. A. G. O. Varma, M. P. de Haas, J. M. Warman, *Chem. Phys. Lett.* 104 (1984) 38.
- [42] Y. Wang, M. McAuliffe, F. Novak, K. B. Eisenthal, *J. Phys. Chem.* 85 (1981) 3736; Y. Wang, K. B. Eisenthal, *J. Chem. Phys.* 77 (1982) 6076.
- [43] K. Rotkiewicz berichtete kürzlich, daß 12 spezifische Grundzustandskomplexe mit protischen Lösungsmitteln bildet und daß das Übergangsmoment der TICT-Emission in unpolaren Lösungsmitteln ungewöhnlich hoch ist (unveröffentlicht); *Spectrochim. Acta Part A* 42 (1986) 575.
- [44] C. Cazeau-Dubroca, A. Peirigua, S. Ait-Lyazidi, G. Nouchi, *Chem. Phys. Lett.* 98 (1983) 511; C. Cazeau-Dubroca, A. Peirigua, S. Ait-Lyazidi, G. Nouchi, P. Cazeau, R. Lapoyade, *Chem. Phys. Lett.* 124 (1986) 110; die ungewöhnlichen Eigenschaften der Emission und Photoleitfähigkeit von Molekülen, die TICT-Zustände bilden, in Polymeren wurden für praktische Anwendungen vorgeschlagen: C. Cazeau-Dubroca, A. Peirigua, P. Cazeau, *Eur. Pat.* 0130 117, veröffentlicht 2. Januar 1985 (Bulletin 85/1).
- [45] E. Butty, P. Suppan, *Polym. Photochem.* 5 (1984) 171.
- [46] W. Rettig, *J. Mol. Struct.* 84 (1982) 303.
- [47] R. Kolos, Z. R. Grabowski, *J. Mol. Struct.* 84 (1982) 251.
- [48] Y. Wang, *Chem. Phys. Lett.* 116 (1985) 286.
- [49] O. S. Khalil, A. J. Sonnessa, *Mol. Photochem.* 8 (1977) 399; G. S. Cox, P. J. Hauptmann, N. J. Turro, *Photochem. Photobiol.* 39 (1984) 597.
- [50] D. J. Cowley, P. J. Healy, *Proc. R. Ir. Acad. Sect. B* 77 (1977) 397.
- [51] W. Rettig, F. Marschner, *Nouv. J. Chim.* 7 (1983) 425.
- [52] W. Rettig, M. Zander, *Chem. Phys. Lett.* 87 (1982) 229; *Z. Naturforsch. A* 39 (1984) 41.
- [53] M. Zander, *Z. Naturforsch. A* 23 (1968) 950, 24 (1969) 254.
- [54] J. Smagowicz, K. Berens, K. L. Wierchowski in J. B. Birks (Hrsg.): *Biological Molecules in their Excited States*, Wiley, New York 1976, S. 24.
- [55] W. Rettig, unveröffentlicht.
- [56] F. Schneider, E. Lippert, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 72 (1968) 1155; 74 (1970) 624.
- [57] H. Beens, A. Weller, *Chem. Phys. Lett.* 3 (1969) 666.
- [58] N. Nakashima, M. Murakawa, N. Mataga, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 49 (1976) 854.
- [59] E. M. Kosower, K. Tanizawa, *Chem. Phys. Lett.* 16 (1972) 419; 26 (1974) 545.
- [60] T. Kobayashi, S. Nagakura, M. Szwarc, *Chem. Phys.* 39 (1979) 105.
- [61] R. J. Visser, P. C. M. Weisenborn, P. J. M. van Kan, B. H. Huizer, C. A. G. O. Varma, J. M. Warman, M. P. de Haas, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2* 81 (1985) 689.
- [62] K. Hara, T. Arase, J. Osugi, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 1968.
- [63] K. Zachariasse (Göttingen), persönliche Mitteilung 1983.
- [64] R. Bunte, K. D. Gundermann, J. Leitich, O. E. Polanski, M. Zander, *Chem. Ber.* 119 (1986) 1683.
- [65] K. Zachariasse, XIII. Eur. Congr. Mol. Spectrosc. (Wrocław, Polen, September 1977).
- [66] S. Helm, J. Bendig, D. Kreysig, J. Wilda, *Z. Chem.* 20 (1980) 215; J. Bendig, S. Helm, D. Kreysig, J. Wilda, *Z. Phys. Chem. (Leipzig)* 263 (1982) 577.
- [67] M. Maeda: *Laser Dyes*, Academic Press, Orlando, FL 1984, S. 108-110.
- [68] W. Rettig, Vortrag bei der Jahrestagung der Fachgruppe Photochemie der GDCh, Tübingen 1983 (Referateband S. 197); *Int. Symp. Mol. Lumin. Photophys.* (Torun 1986), Referateband S. 324.
- [69] E. Kirkor-Kamińska, W. Liptay, F. Petzke, W. Rettig, H.-J. Schumann, unveröffentlicht.
- [70] M. Vogel, W. Rettig, unveröffentlicht.
- [71] W. Rettig, E. A. Chandross, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 5617.
- [72] A. Siemiarzczuk, Z. R. Grabowski, A. Krówczyński, M. Asher, M. Ottolenghi, *Chem. Phys. Lett.* 51 (1977) 315.
- [73] A. Siemiarzczuk, J. Koput, A. Pohorille, *Z. Naturforsch. A* 37 (1982) 598.
- [74] W. Baumann, F. Petzke, K.-D. Loosen, *Z. Naturforsch. A* 34 (1979) 1070; B. Schwager, W. Baumann, *12th Int. Conf. Photochem.* (Tokio, Japan, August 1985).
- [75] M. Vogel, W. Rettig, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 89 (1985) 962.
- [76] Der nicht-adiabatische Übergang von S<sub>1</sub> nach S<sub>0</sub> in TPM-Farbstoffen erfolgt in weniger als 1 ps: D. J. Erskine, A. J. Taylor, C. L. Tang, *J. Chem. Phys.* 80 (1984) 5338.
- [77] P. A. Grutsch, Ch. Kotal, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 6460; 101 (1979) 4228; D. P. Segers, M. K. DeArmond, P. A. Grutsch, Ch. Kotal, *Inorg. Chem.* 23 (1984) 2874.
- [78] S. Hagopian, L. A. Singer, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 1874.
- [79] R. Sens, *Dissertation*, Siegen 1984.
- [80] C. J. Tredwell, A. D. Osborne, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2* 76 (1980) 1627; A. D. Osborne, *ibid.* 76 (1980) 1638; A. D. Osborne, A. C. Winkworth, *Chem. Phys. Lett.* 85 (1982) 513.
- [81] U. K. A. Klein, F. W. Hafner, *Chem. Phys. Lett.* 43 (1976) 141.
- [82] G. Jones II, W. R. Jackson, A. M. Halpern, *Chem. Phys. Lett.* 72 (1980) 391; G. Jones II, W. R. Jackson, S. Kanoktanaporn, A. M. Halpern, *Opt. Commun.* 33 (1980) 315; G. Jones II, W. R. Jackson, C. Choi, W. R. Bergmark, *J. Phys. Chem.* 89 (1985) 294.
- [83] W. Rettig, A. Klock, *Can. J. Chem.* 63 (1985) 1649.
- [84] W. O. McClure, G. M. Edelman, *Biochemistry* 5 (1966) 1908.
- [85] E. M. Kosower, H. Dodiuk, *Chem. Phys. Lett.* 26 (1974) 545; *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 4173; H. Dodiuk, E. M. Kosower, *J. Phys. Chem.* 81 (1977) 50; E. M. Kosower, H. Dodiuk, H. Kanety, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 4179; D. Huppert, H. Kanety, E. M. Kosower, *Chem. Phys. Lett.* 84 (1981) 48; E. M. Kosower, *Acc. Chem. Res.* 15 (1982) 259; *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 1114.

- [86] D. J. Cowley, I. Pasha, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* 1981, 918.
- [87] C. Cavid, D. Baeyens-Volant, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 59 (1980) 181.
- [88] R. Subramanian, L. K. Patterson, H. Levanon, *Chem. Phys. Lett.* 93 (1982) 578; N. Tamai, I. Yamazaki, H. Masuhara, N. Mataga, *ibid.* 104 (1984) 485.
- [89] H. Shizuka, Y. Sato, Y. Ueki, M. Ishikawa, M. Kumada, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1* 80 (1984) 341; H. Shizuka, K. Okazaki, M. Tanaka, M. Ishikawa, M. Sumitani, K. Yoshihara, *Chem. Phys. Lett.* 113 (1985) 89.
- [90] D. F. Eaton (Wilmington, DE, USA), persönliche Mitteilung 1985.
- [91] R. Gleiter, W. Schäfer, H. Sakurai, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 3046.
- [92] J. C. Doty, B. Babb, P. J. Grisdale, M. Glogowski, J. L. R. Williams, *J. Organomet. Chem.* 38 (1972) 229.
- [93] D. Brittelli (Wilmington), persönliche Mitteilung 1985.
- [94] R. Haag, *Dissertation*, Basel 1980.
- [95] B. S. Vogt, S. G. Schulman, *Chem. Phys. Lett.* 89 (1982) 320.
- [96] T. Hayashi, N. Mataga, T. Umomoto, Y. Sakata, S. Misumi, *J. Phys. Chem.* 81 (1977) 424.
- [97] G. F. Mes, B. de Jong, H. J. van Ramesdonk, J. W. Verhoeven, J. M. Warman, M. P. de Haas, L. E. W. Horsman-van den Dool, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 6524.
- [98] N. S. Hush, M. N. Paddon-Row, E. Cotsaris, H. Oevering, J. W. Verhoeven, M. Heppener, *Chem. Phys. Lett.* 117 (1985) 8.
- [99] K. Zachariasse, W. Kühnle, *Z. Phys. Chem. (Wiesbaden)* 101 (1976) 267; F. Hirayama, *J. Chem. Phys.* 42 (1965) 3163.
- [100] T. Hayashi, T. Suzuki, N. Mataga, Y. Sakata, S. Misumi, *J. Phys. Chem.* 81 (1977) 420.
- [101] J. R. Miller, L. T. Calcaterra, G. L. Closs, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 3047.
- [102] S. E. Braslawski, M. Vogel, W. Rettig, unveröffentlicht.
- [103] W. Rettig, V. Bonačić-Koutecký, *Chem. Phys. Lett.* 62 (1979) 115.
- [104] P. Suppan, *J. Lumin.* 33 (1985) 29.
- [105] E. Lippert, *Z. Naturforsch. A* 10 (1955) 541; *Z. Elektrochem.* 61 (1957) 962.
- [106] N. Mataga, Y. Kaifu, M. Koizumi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 29 (1956) 465.
- [107] W. Liptay, *Z. Naturforsch. A* 20 (1965) 1441.
- [108] L. U. Bilot, A. Kowski, *Z. Naturforsch. A* 17 (1962) 621.
- [109] V. Bonačić-Koutecký, J. Köhler, J. Michl, *Chem. Phys. Lett.* 104 (1984) 440; V. Bonačić-Koutecký, J. Michl, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 1765.
- [110] M. Van der Auweraer, A. M. Swinnen, F. C. De Schryver, *J. Chem. Phys.* 77 (1982) 4110; A. M. Swinnen, M. Van der Auweraer, F. C. De Schryver, C. Windels, R. Goedewee, A. Vannerem, F. Meens, *Chem. Phys. Lett.* 95 (1983) 467.
- [111] F. C. De Schryver, J. Huybrechts, N. Boens, J. C. Dederan, M. Irie, K. Zachariasse in B. Pullmann, N. Goldblum (Hrsg.): *Excited States in Organic Chemistry and Biochemistry*, Reidel, Dordrecht, Holland 1977, S. 313.
- [112] In planparallelen Excimeren ist die Stabilisierung am stärksten, wenn die  $\pi$ -Überlappung maximal ist, wie man an den isomeren Anthracenen sieht [113].
- [113] T. Hayashi, N. Mataga, Y. Sakata, S. Misumi, N. Morita, J. Tanaka, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 5910; neuere Übersicht über Excimere und Exciplexe: N. Mataga, M. Ottolenghi in R. Foster (Hrsg.): *Molecular Association Including Molecular Complexes*, Vol. 2, Academic Press, London 1979.
- [114] Z. R. Grabowski, *Chem. Rev.*, im Druck.
- [115] Z. R. Grabowski (Warschau), persönliche Mitteilung 1984.
- [116] G. Wermuth, *Z. Naturforsch. A* 38 (1983) 641.
- [117] K. H. Drexhage in F. P. Schäfer (Hrsg.): *Dye Lasers*, Springer, New York 1977; *Top. Appl. Phys.* 1 (1973) 144; R. Sens, K. H. Drexhage, *J. Lumin.* 24/25 (1981) 709.
- [118] T. Carstens, K. Kobs, *J. Phys. Chem.* 84 (1980) 1871.
- [119] N. Nakashima, H. Inoue, N. Mataga, Ch. Yamanaka, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 46 (1973) 2288.
- [120] W. S. Struve, P. M. Rentzepis, J. Jortner, *J. Chem. Phys.* 59 (1973) 5014; W. S. Struve, P. M. Rentzepis, *ibid.* 60 (1974) 1533; *Chem. Phys. Lett.* 29 (1974) 23 (siehe auch M. R. Topp, G. C. Orner, *Chem. Phys. Lett.* 32 (1975) 407 als Kritik); D. Huppert, S. D. Rand, P. M. Rentzepis, P. F. Barbara, W. S. Struve, Z. R. Grabowski, *J. Chem. Phys.* 75 (1981) 5714.
- [121] K. Rotkiewicz, Z. R. Grabowski, J. Jasny, *Chem. Phys. Lett.* 34 (1975) 55.
- [122] J. Hicks, M. Vandersall, Z. Babarogic, K. B. Eisenthal, *Chem. Phys. Lett.* 116 (1985) 18.
- [123] F. Heisel, J. A. Miehe, *Chem. Phys. Lett.* 100 (1983) 183; *Chem. Phys.* 98 (1985) 233; F. Heisel, J. A. Miehe, J. M. G. Martinho, *ibid.* 98 (1985) 243.
- [124] S. R. Meech, D. Phillips, *Chem. Phys. Lett.* 116 (1985) 262.
- [125] Th. Förster, G. Hoffmann, *Z. Phys. Chem. (Wiesbaden)* 75 (1971) 63.
- [126] R. Griebel, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 84 (1980) 84.
- [127] A. Spemol, K. Wirtz, *Z. Naturforsch. A* 8 (1953) 522; A. Gierer, K. Wirtz, *ibid.* 8 (1953) 532.
- [128] A. H. Alwattar, M. D. Lumb, J. B. Birks in J. B. Birks (Hrsg.): *Organic Molecular Photophysics*, Vol. 1, Wiley, New York 1973, Kapitel 8.
- [129] K. A. Al-Hassan, W. Rettig, *Chem. Phys. Lett.* 126 (1986) 273.
- [130] C. A. Cremers, M. W. Windsor, *Chem. Phys. Lett.* 71 (1980) 27.
- [131] B. Bagchi, G. R. Fleming, D. W. Oxtoby, *J. Chem. Phys.* 78 (1983) 7375.
- [132] D. Magde, M. W. Windsor, *Chem. Phys. Lett.* 24 (1974) 144; E. P. Ippen, C. V. Shank, A. Bergman, *ibid.* 38 (1976) 611; M. D. Hirsch, H. Mahr, *ibid.* 60 (1979) 299; J. M. Grzybowski, S. E. Sygamori, D. F. Williams, R. W. Yip, *ibid.* 65 (1979) 456; G. S. Beddard, T. Doust, M. W. Windsor, *Springer Ser. Chem. Phys.* 14 (1980) 167; V. Sundström, T. Gillbro, H. Bergström, *Chem. Phys.* 73 (1982) 439; T. Doust, *Chem. Phys. Lett.* 96 (1983) 522; R. Trebino, A. E. Siegman, *J. Chem. Phys.* 79 (1983) 3621; V. Sundström, T. Gillbro, *ibid.* 81 (1984) 3463; *Chem. Phys. Lett.* 110 (1984) 303; D. Ben-Amotz, C. B. Harris, *ibid.* 119 (1985) 305.
- [133] W. Rettig, K. Rotkiewicz, W. Rubaszewska, *Spectrochim. Acta Part A* 40 (1984) 241.
- [134] H. Köppel, L. S. Cederbaum, W. Domcke, S. S. Shaik, *Angew. Chem.* 95 (1983) 221; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 210; H. Köppel, W. Domcke, L. S. Cederbaum, *Adv. Chem. Phys.* 57 (1984) 59, zit. Lit.
- [135] R. M. Hochstrasser, C. A. Marzocco in E. C. Lim (Hrsg.): *Molecular Luminescence*, Benjamin, New York 1969, S. 631.
- [136] H. Beens, A. Weller in J. B. Birks (Hrsg.): *Organic Molecular Photo-physics*, Vol. 2, Wiley, New York 1975.
- [137] Ein von Null verschiedenes Dipolmoment für den emittierenden Zustand von 28 in aliphatischen Kohlenwasserstoffen wurde auch durch EOE-Messungen gefunden: W. Baumann, E. Spohr, H. Bischof, *Int. Conf. Lumin.* (Madison, WI, USA 1984), Beitrag FB6-1.
- [138] V. Bonačić-Koutecký, P. Bruckmann, P. Hiberty, J. Koutecký, C. Leforestier, L. Salem, *Angew. Chem.* 87 (1975) 599; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 14 (1975) 575; V. Bonačić-Koutecký, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 396.
- [139] R. J. Bunker, V. Bonačić-Koutecký, L. Pogliani, *J. Chem. Phys.* 73 (1980) 1836.
- [140] V. Bonačić-Koutecký, L. Pogliani, M. Persico, J. Koutecký, *Tetrahedron* 38 (1982) 741; V. Bonačić-Koutecký, M. Persico, D. Döhnert, A. Sevin, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 6900; V. Bonačić-Koutecký, M. Persico, *ibid.* 105 (1983) 3388.
- [141] V. Bonačić-Koutecký, J. Michl, *Theor. Chim. Acta* 68 (1985) 45; Übersicht: V. Bonačić-Koutecký, J. Koutecký, J. Michl, *Angew. Chem., im Druck*.
- [142] L. Pogliani, N. Nicolai, C. Rossi, *Chem. Phys. Lett.* 108 (1984) 597.
- [143] T. Tezuka, O. Kikuchi, K. N. Houk, M. N. Paddon-Row, C. M. Santiago, N. R. Rondan, J. C. Williams, Jr., R. W. Gandow, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 1367; R. F. Childs, T. DiClemente, E. F. Lund-Lucas, T. J. Richardson, C. V. Rogerson, *Can. J. Chem.* 61 (1983) 856; O. Kikuchi, H. Yoshida, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 58 (1985) 131; die Kinetik der Isomerisierung von *trans*-Stilben ist in polaren und unpolaren Lösungsmitteln unterschiedlich: V. Sundström, T. Gillbro, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 89 (1985) 222.
- [144] J. Saltiel, J. D'Agostino, E. D. Megarity, L. Metts, K. R. Neuberger, M. Wrighton, O. C. Zafiriou, *Org. Photochem.* 3 (1973) 1.
- [145] G. Hohlneicher, B. Dick, *J. Photochem.* 27 (1984) 215.
- [146] M. C. Nuss, W. Zinth, W. Kaiser, E. Kölling, D. Oesterhelt, *Chem. Phys. Lett.* 117 (1985) 1.
- [147] A. G. Doukas, M. R. Junnarkar, R. R. Alfano, R. H. Callender, T. Kakitani, B. Honig, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 81 (1984) 4790.
- [148] A. Warshel, *Nature (London)* 260 (1976) 679.
- [149] R. S. H. Liu, A. E. Asato, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 82 (1985) 259.
- [150] L. Salem, *Science (Washington DC)* 191 (1976) 822.
- [151] R. M. Weiss, A. Warshel, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 6131.
- [152] A. Warshel, N. Barboy, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 1469; F. Boucher, R. M. Leblanc, *Photochem. Photobiol.* 41 (1985) 459.
- [153] R. R. Alfano (Hrsg.): *Biological Events Probed by Ultrafast Laser Spectroscopy*, Academic Press, New York 1982, Kapitel 1-5.
- [154] M. W. Windsor, D. Holten, *Philos. Trans. R. Soc. London A* 298 (1980) 335.
- [155] J. Deisenhofer, O. Epp, K. Miki, R. Huber, H. Michel, *J. Mol. Biol.* 180 (1984) 385; W. Zinth, E. W. Knapp, S. F. Fischer, W. Kaiser, J. Deisenhofer, H. Michel, *Chem. Phys. Lett.* 119 (1985) 1; H. Michel, J. Deisenhofer, *Encycl. Plant Physiol. New Ser.* 19 (1986) 371.
- [156] V. A. Shuvalov, W. W. Parson, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 78 (1981) 957.
- [157] J. R. Miller, J. V. Beitz, R. K. Huddleston, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 5057.
- [158] M. R. Wasielewski, M. P. Niemczyk, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 5043; A. D. Joran, B. A. Leland, G. G. Geller, J. J. Hopfield, P. B. Dervan, *ibid.* 106 (1984) 6090; H. Heitele, M. E. Michel-Beyerle in M. E. Michel-Beyerle (Hrsg.): *Antennas and Reaction Centers of Photosynthetic Bacteria Structure, Interactions and Dynamics*, Springer, Berlin 1985, S. 250; N. Mataga, A. Keven, T. Okada, S. Nishitani, N. Kurata, Y. Sakata, S. Misumi, *J. Phys. Chem.* 88 (1984) 5138; T. A. Moore, D. Gust, P. Mathis, J.-C. Mialocq, C. Chachaty, R. V. Bensasson, E. J. Land, D. Doizi, P. A. Liddell, W. R. Lehman, G. A. Nemeth, A. L. Moore, *Nature (London)* 307 (1984) 630.
- [159] J. K. Nagle, J. S. Bernstein, R. C. Young, T. J. Meyer, *Inorg. Chem.* 20 (1981) 1760; K. S. Schanze, T. J. Meyer, *ibid.* 24 (1985) 2121; 1 wurde auch als Ligand in Rutheniumkomplexen verwendet (K. S. Schanze (Berkeley), persönliche Mitteilung 1985).
- [160] N. J. Turro, *Angew. Chem.* 98 (1986) 872; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 882.