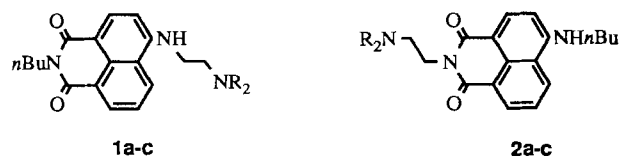


# Neue fluoreszierende Modellverbindungen für das Studium des lichtinduzierten Elektronentransfers: der Einfluß eines molekularen elektrischen Feldes im angeregten Zustand\*\*

A. Prasanna de Silva\*, H. Q. Nimal Gunaratne, Jean-Louis Habib-Jiwan, Colin P. McCoy, Terence E. Rice und Jean-Philippe Soumilion

Die Aufklärung der Struktur und einiger Funktionen des bakteriellen photosynthetischen Reaktionszentrums (PRC)<sup>[1]</sup> hat die Chemiker zur Entwicklung synthetischer supramolekularer Systeme<sup>[2]</sup> und Modelle<sup>[3]</sup> angeregt, um so einige der natürlichen Eigenschaften des PRC nachzuahmen und zu verstehen. Eine der faszinierendsten Eigenschaften des photosynthetischen Reaktionszentrums ist, daß der lichtinduzierte Elektronentransfer (PET, photoinduced electron transfer) bevorzugt über einen von zwei fast identischen Reaktionswegen verläuft. Im folgenden werden zwei einfache Systeme, **1** und **2**, beschrieben, deren PET-Verhalten überraschend verschieden ist. Die Ursache dafür ist in den elektrischen Eigenschaften des angeregten Zustandes zu suchen, d. h. der PET ist selbstregulierend<sup>[4]</sup>.



a; R = Et  
b; R = Me  
c; R,R = (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>

Bereits mehrfach wurde gezeigt, wie der PET für den Entwurf von Fluoreszenzsensoren für viele Analyte nach dem Muster Fluorophor-Spacer-Rezeptor genutzt werden kann<sup>[5]</sup>. Einige der Faktoren, die den PET beeinflussen, konnten inzwischen aufgeklärt werden<sup>[6]</sup>, der Einfluß der Regiochemie jedoch ist noch unbekannt. Die Regioisomere **1** und **2**<sup>[7]</sup> wurden als fluoreszierende PET-pH-Sonden<sup>[8]</sup> so konzipiert, daß sich ihre Elektronentransferwege stark unterscheiden, während alle anderen Faktoren möglichst gleich gehalten wurden. Damit ließ sich zeigen, daß der Einfluß der Regiochemie auf den PET sehr groß ist.

Die Fluoreszenz der Verbindung **1a** nimmt nach Protonierung stark zu (Abb. 1), wie dies von einem fluoreszierenden PET-pH-Sensor gefordert wird, der ein aliphatisches Amin als Rezeptor enthält<sup>[5]</sup>. Ein PET findet vom unprotonierten Aminrest auf den Fluorophor statt<sup>[9]</sup>, wodurch die Fluoreszenz gelöscht wird. Der PET kommt zum Erliegen, wenn das Amin protoniert ist; die Fluoreszenz tritt dann wieder auf. Demgegenüber findet man bei dem umgekehrt aufgebauten Regioisomer **2a** nur eine geringe Beeinflussung der Fluoreszenz durch Proto-

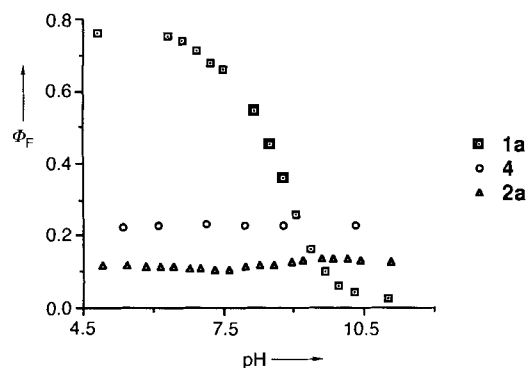
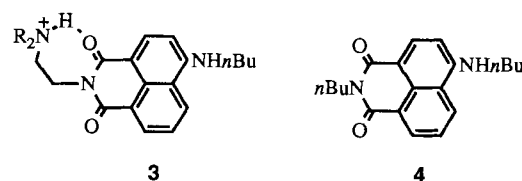


Abb. 1. Fluoreszenzquantenausbeute  $\Phi_F$  der Verbindungen **1a**, **2a** und **4** als Funktion des pH-Wertes. Lediglich **1a** zeigt ein ausgeprägtes Sensorverhalten.

nierung (Abb. 1); dies liegt vermutlich daran, daß die Fluoreszenz durch eine intramolekulare Wasserstoffbrücke (**3**) weiterhin gelöscht wird<sup>[10]</sup>. Die Fluoreszenz des Fluorophors selbst ist nicht pH-abhängig, wie sich aus dem in Abbildung 1 ebenfalls dargestellten Verhalten von **4** ableiten läßt. In Tabelle 1 sind



weitere Parameter aufgeführt, in denen sich die entgegengesetzte Regiochemie der Verbindungsklassen **1** und **2** widerspiegelt. Dieses bemerkenswert unterschiedliche Verhalten kann anhand von Abbildung 2 leicht erklärt werden. Der 4-Aminonaphthal-

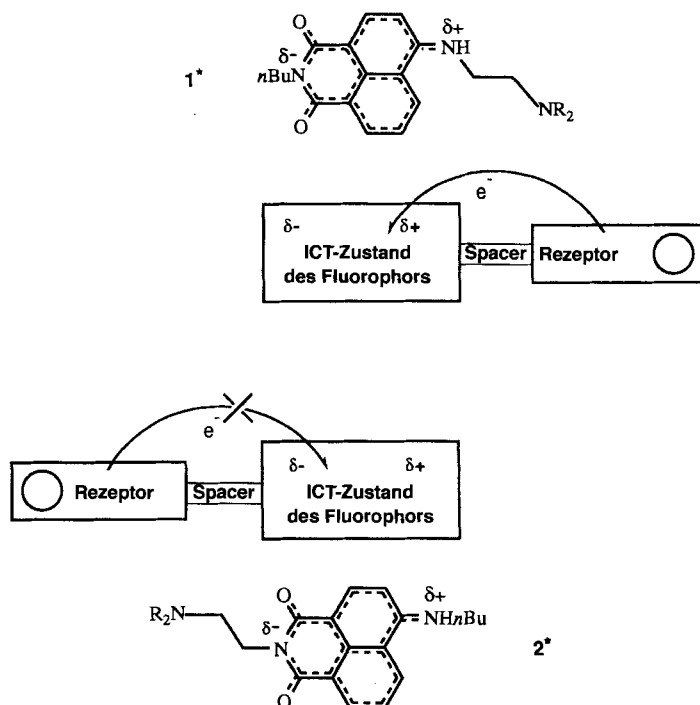


Abb. 2. Schematische Darstellung des Elektronentransfers auf den angeregten ICT-Zustand eines Fluorophors von einem intramolekularen, aber „externen“ Elektronendonator (der außerdem ein Protonenrezeptor ist) für zwei Regioisomere. Die Strukturen der angeregten Zustände **1\*** und **2\*** sind ebenfalls dargestellt. Das Schema unterscheidet nicht zwischen den Elektronentransfers durch den Raum und entlang von Bindungen.

[\*] Dr. A. P. de Silva, Dr. H. Q. N. Gunaratne, Dr. C. P. McCoy, T. E. Rice  
School of Chemistry, Queen's University  
Belfast BT9 5AG (Nordirland)  
Telefax: Int. +1232/382117  
Dr. J.-L. Habib-Jiwan, Prof. J.-P. Soumilion  
Laboratoire de Chimie Organique Physique et de Photochimie  
Université Catholique de Louvain  
B-1348 Louvain-la-Neuve (Belgien)  
Telefax: Int. +10/472989

[\*\*] Diese Arbeit wurde von folgenden Organisationen gefördert: NATO (Fördernummer 921408), SERC/EPSC (Großbritannien), FNRS (Belgien), Department of Education (Nordirland) und Nuffield Foundation (Großbritannien). Die Autoren danken Dr. P. L. M. Lynch für Unterstützung und Hilfe.

Tabelle 1. Parameter der Absorptions- und Fluoreszenzspektren von **1a–c**, **2a–c** und **4** [a].

Parameter	1a	2a	4	1b	2b	1c	2c
$\lambda_{\text{ab}}(\text{Säure})[\text{nm}]$	431	455	454	432	455	431	456
$\lg \epsilon(\text{Säure})$	4.22	4.13	4.19	4.15	4.20	4.18	4.07
$\lambda_{\text{ab}}(\text{Base})[\text{nm}]$	449	455	454	447	455	447	455
$\lg \epsilon(\text{Base})$	4.22	4.11	4.18	4.18	4.20	4.19	4.07
$\lambda_{\text{iso}}[\text{nm}]$	440	–[i]	–[i]	439	–[i]	437	–[i]
$pK_{\text{a}}[\text{b}]$	8.4	–[j]	–[j]	7.8	–[j]	6.1	–[j]
$\lambda_{\text{Fis}}(\text{Säure})[\text{nm}][\text{c}]$	538	559	555	538	558	538	558
$\Phi_{\text{F}}(\text{Säure})[\text{d}]$	0.76	0.12	0.23	0.70	0.12	0.73	0.14
$\lambda_{\text{Fis}}(\text{Base})[\text{nm}][\text{c}]$	549	557	555	548	557	551	556
$\Phi_{\text{F}}(\text{Base})[\text{d}]$	0.030	0.15	0.23	0.050	0.16	0.070	0.17
$\text{FE}[\text{e}]$	25	0.8	1.0	14	0.8	11	0.8
$pK_{\text{a}}^{\text{F}}[\text{f}]$	8.7	8.6	–[k]	8.2	8.3	6.0	6.3
$\tau_{\text{F}}(\text{Säure})[\text{ns}][\text{g}]$	7.1	3.0	4.2	7.0	3.3	6.9	3.2
$k_{\text{F}}[10^9 \text{s}^{-1}][\text{h}]$	0.11	0.040	0.055	0.10	0.036	0.11	0.044
$k_{\text{PET}}[10^9 \text{s}^{-1}][\text{h}]$	3.3	–[l,m]	–[l]	1.7	–[l,m]	1.3	–[l,m]
$k_{\text{D}}[10^9 \text{s}^{-1}][\text{h}]$	0.034[n]	0.23	0.18	0.043[n]	0.19	0.039[n]	0.21
$k_{\text{HB}}[10^9 \text{s}^{-1}][\text{h}]$	–[l]	0.07	–[l]	–[j]	0.07	–[l]	0.06
$\Phi_{\text{F}}(\text{Cyclohexan})[\text{d}]$	0.95	0.41	0.94				
$\Phi_{\text{F}}(\text{Ethanol})[\text{d}]$	0.020	0.50	0.83				
$\tau_{\text{F}}(\text{Cyclohexan})[\text{ns}]$	7.4	6.0[o]	7.6				
$\tau_{\text{F}}(\text{Ethanol})[\text{ns}]$	0.2	4.7	8.3				

[a] Alle Verbindungen (**1a–c**, **2a–c**, **4**) wurden vollständig spektroskopisch charakterisiert. **4** ist eine bekannte Verbindung, die photophysikalisch charakterisiert wurde [7a]. Die Elektronenspektren (Absorption und Emission) wurden von  $10^{-5}$  M Lösungen in luftgesättigten Methanol-Wasser-Gemischen (1:4, v/v) – außer bei den Untersuchungen zum Lösungsmiteleinfluß – erhalten; die gleichen Bedingungen galten für die Phasenmodulationsfluorometrie. Eine Hydrolyse des Naphthalsäureimidringes fand unter unseren Bedingungen (pH 4–12) nicht statt. Die pH-Abhängigkeit der Fluoreszenz wurde nach Anregung mit der isosbestischen Wellenlänge  $\lambda_{\text{iso}}$  gemessen. [b] Diese Werte wurden erhalten, indem die pH-Abhängigkeit der Absorption  $A$  bei geeigneten Wellenlängen mit der Gleichung  $\lg[(A_{\text{max}} - A)/(A - A_{\text{F, min}})] = \mp \text{pH} \pm pK_{\text{a}}[18]$  ausgewertet wurde. Beide Vorzeichenkombinationen können je nach der gewählten Wellenlänge vorkommen. Isosbestische Punkte traten bei den Verbindungen **1a–c** auf. [c] Erhalten aus Fluoreszenzspektren, bei denen der Fehler durch die Wellenlängenabhängigkeit der Empfindlichkeit des Photonendetektors mit Chinindisulfat korrigiert worden war [19]. [d] Rhodamin B ( $\Phi_{\text{F}} = 0.65$  in Ethanol [20]) wurde als Sekundärstandard verwendet. Ein Vergleich der korrigierten Spektren ist notwendig, da das Spektrum des Sekundärstandards eine andere Form hat als die der Verbindungen **1a–c**, **2a–c** und **4**. [e] Faktor der Fluoreszenzverstärkung durch Protonen;  $\text{FE} = \Phi_{\text{F}}(\text{Säure})/\Phi_{\text{F}}(\text{Base})$ . [f] Diese Werte wurden erhalten, indem die pH-Abhängigkeit der Fluoreszenz-Quantenausbeute  $\Phi_{\text{F}}$  mit der Gleichung  $\lg[(\Phi_{\text{F, max}} - \Phi_{\text{F}})/(\Phi_{\text{F}} - \Phi_{\text{F, min}})] = \text{pH} - pK_{\text{a}}^{\text{F}}[5a]$  ausgewertet wurde. [g] Die  $\tau_{\text{F}}$ -Werte von **1a** und **4** bei pH 12 sind 0.2 bzw. 4.2 ns. [h] Mit folgenden Beziehungen in saurer und basischer Lösung berechnet (J. B. Birks, *Photophysics of Aromatic Molecules*, Wiley, New York, 1970): für **4**:  $\Phi_{\text{F}} = k_{\text{F}}/(k_{\text{F}} + k_{\text{D}})$  und  $\tau_{\text{F}} = (k_{\text{F}} + k_{\text{D}})^{-1}$ ; für **1a–c** mit der zusätzlichen Desaktivierungsmöglichkeit über einen PET gilt  $\Phi_{\text{F}} = k_{\text{F}}/(k_{\text{F}} + k_{\text{D}} + k_{\text{PET}})$  und  $\tau_{\text{F}} = (k_{\text{F}} + k_{\text{D}} + k_{\text{PET}})^{-1}$ ; für **2a–c** mit der zusätzlichen Desaktivierungsmöglichkeit über eine intramolekulare H-Brücke (IHB) gilt  $\Phi_{\text{F}} = k_{\text{F}}/(k_{\text{F}} + k_{\text{D}} + k_{\text{HB}})$  und  $\tau_{\text{F}} = (k_{\text{F}} + k_{\text{D}} + k_{\text{HB}})^{-1}$ .  $k_{\text{F}}$  ist die Geschwindigkeitskonstante für die Fluoreszenz und  $k_{\text{D}}$  die für alle anderen Desaktivierungen mit Ausnahme von PET und IHB. PET-Prozesse laufen nur in basischer, IHB-Prozesse nur in saurer Lösung ab. [i] Wegen der sehr geringen spektralen Verschiebung bei der Protonierung läßt sich kein eindeutiger isosbestischer Punkt bestimmen. [j] Kann wegen der sehr geringen spektralen Verschiebung bei der Protonierung mit dieser Methode nicht bestimmt werden. [k] Kann mit dieser Methode nicht bestimmt werden. [l] Hier gibt es keine Hinweise auf die Existenz eines solchen Terms; er wurde daher bei der Kinetikanalyse nicht berücksichtigt. [m] Ein oberer Grenzwert kann aus der Differenz der  $k_{\text{D}}$ -Werte von **2** und **4** z. B. zu  $0.05 \times 10^9 \text{s}^{-1}$  für **2a** berechnet werden. Diese Abschätzung liefert allerdings einen zu hohen Wert, da er auch Beiträge von anderen Desaktivierungsvorgängen, z. B. durch Solvation oder Aggregation verursacht, enthalten kann. [n] Diese Werte gelten für saure Lösungen. Für basische Lösungen wird ein Wert von  $0.18 \times 10^9 \text{s}^{-1}$  angenommen (er entspricht dem  $k_{\text{D}}$ -Wert der Modellsubstanz **4**). [o] In diesem Fall gibt es eine zusätzliche, kurzlebige Spezies (1.0 ns).

säureimid-Fluorophor in den Verbindungen **1** und **2** ist ein „Push-pull“- $\pi$ -Elektronensystem mit der 4-Aminogruppe als Donor und der Naphthalsäureimid-Einheit als Acceptor. Dies verursacht eine starke intramolekulare Ladungsverschiebung (ICT, internal charge transfer) im niedrigsten angeregten Singulettzustand und entsprechend einen beachtlichen Dipolcharakter (positiver Pol an der 4-Aminogruppe) [11]. Das Dipolmoment des angeregten Zustandes des Modellfluorophors **4** beträgt nach unseren Messungen des Lösungsmiteleinflusses auf Fluoreszenz- und Absorptionsspektren  $11 \text{ D}^{[12]}$ . Ein großes Dipolmoment eines angeregten Zustandes erzeugt ein starkes – lichtinduziertes – elektrisches Feld. Ein solches molekulares elektrisches Feld kann je nach Vorzeichen und Stärke die Übertragung eines Elektrons in **2** und **1** behindern bzw. beschleunigen [13, 14]. Daher wird der PET, der die Fluoreszenz löscht, nur beobachtet, wenn das Elektron, das den unprotonierten Amin-Donor verläßt, über das anziehende elektrische Feld der Position 4 von **1** in die Sphäre des 4-Aminonaphthalsäureimid-Fluorophors eintreten kann (Abb. 2). Der entsprechende PET in **2** ist thermodynamisch zwar ebenso möglich, doch müßte das Elektron dazu über den Imidrest mit seinem abstoßenden elektrischen Feld in den Fluorophor eintreten; daher läuft hier der PET nicht ab. Es sei betont, daß der PET, der – relativ zur Orientierung des Fluorophors – in **1** und **2** in entgegengesetzte Richtung abläuft, stark durch den angeregten Zustand selbst und ohne Beteiligung eines

externen Agens kontrolliert wird. Eine solche Steuerung des PET durch ein internes Feld ist bisher noch nie nachgewiesen worden und ist eine wichtige Erweiterung der wachsenden Zahl von Prozessen zur molekularen Selbstorganisation [15]. Ein starker Einfluß des Lösungsmittels auf die Fluoreszenzquantenausbeute ( $\Phi_{\text{F}}$ ) und -lebenszeit ( $\tau_{\text{F}}$ ) (mit Phasenmodulationsfluorometrie bestimmt [16]) tritt bei Verbindung **1a** (Tabelle 1) auf, weil deren PET in polaren Lösungsmitteln beschleunigt wird [17]. Beim Regioisomer **2a** sind die entsprechenden Effekte sehr klein, weil hier der PET, wie oben beschrieben, unterdrückt wird. Im Modellfluorophor **4**, das keine aliphatische Aminogruppe als Elektronendonator enthält, laufen keine PET-Prozesse ab, und die Lösungsmittelleffekte sind entsprechend gering. In Tabelle 1 sind auch detaillierte Geschwindigkeitskonstanten aufgeführt, die – wie in den Fußnoten beschrieben – aus den  $\Phi_{\text{F}}$ - und  $\tau_{\text{F}}$ -Werten errechnet werden. Man kann die PET-Geschwindigkeit in **2** auf kleiner als  $0.05 \times 10^9 \text{s}^{-1}$  schätzen; dies ist die Differenz der  $k_{\text{D}}$ -Werte (siehe Fußnote h in Tabelle 1) von **2** und dem Modellfluorophor **4**, dem die zusätzliche aliphatische Aminogruppe fehlt. Da für die Verbindungen **1a–c**  $k_{\text{PET}}$ -Werte von  $1.3 \times 10^9$ – $3.3 \times 10^9 \text{s}^{-1}$  ermittelt wurden, läßt sich ableiten, daß die Steuerung des Elektronentransfers durch den angeregten ICT-Zustand des 4-Aminonaphthalsäureimid-Fluorophors die beiden Reaktionsrichtungen mindestens um einen Faktor 26–66 unterschiedlich macht.

Insgesamt ergab die Untersuchung des Einflusses von pH-Wert und Lösungsmittel auf die Absorptions- und Fluoreszenzeigenschaften von **1** und **2**, daß der Dipol des angeregten Zustandes des 4-Aminonaphthalsäureimid-Fluorophors die kinetische Barriere für den Elektronentransfer in **1**, nicht jedoch für den in **2** erniedrigen kann, da die beiden Verbindungen hinsichtlich der Position der „externen“ aliphatischen Aminogruppe relativ zum Fluorophor entgegengesetzt konfiguriert sind.

Eingegangen am 3. März 1995 [Z 7758]

**Stichworte:** Elektronentransfer · Fluoreszenzlöschung · Sensoren

- [1] a) J. Deisenhofer, H. Michel, *Angew. Chem.* **1989**, 101, 872; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, 28, 829; b) R. Huber, *ibid.* **1989**, 101, 849 bzw. **1989**, 28, 848; c) *The Photosynthetic Reaction Center, Vol. I, II* (Hrsg.: J. Deisenhofer, J. R. Norris), Academic Press, San Diego, CA, USA, **1993**.
- [2] Lichtsensibilisierter Elektronentransfer: J.-P. Sauvage, J.-P. Collin, J.-C. Chambron, S. Guillerrez, C. Coudret, V. Balzani, F. Barigelli, L. de Cola, L. Flamigni, *Chem. Rev.* **1994**, 94, 993; D. Gust, T. A. Moore, A. L. Moore, *Acc. Chem. Res.* **1993**, 26, 198; M. R. Wasielewski, *Chem. Rev.* **1992**, 92, 435; Energieübertragung von Antennenverbindungen: L. Jullien, J. Canceill, B. Valeur, E. Bardez, J.-M. Lehn, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 2582; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 2438; Modulation der Redoxseigenschaften von Chinonen: P. A. Brooksby, C. A. Hunter, A. J. McQuillan, D. H. Purvis, A. E. Rowan, R. J. Shannon, R. Walsh, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 2584; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 2489.
- [3] W. Rettig, *Top. Curr. Chem.* **1994**, 169, 253.
- [4] Mit den Sensoren **1** und **2** wollten wir eine gewisse funktionelle und weniger eine strukturelle Analogie zum PRC aufzeigen. Wir haben zwei regioisomere Sensoren verwendet, von denen jeder nur einen PET-Reaktionsweg aufweist, um so die Argumente für eine Selbstregulation möglichst eindeutig entwickeln zu können. Zwei PET-Reaktionswege lassen sich innerhalb ein und desselben Sensormoleküls dadurch eröffnen, daß zwei unterscheidbare Dialkylaminoethylgruppen an das Imid-Stickstoffatom und die 4-Aminogruppe des Naphthalsäureimidkerns gebunden werden. Dann ist die Analogie zum PRC auch auf struktureller Ebene deutlich. Während der Verlauf des PET in den Sensoren **1** und **2** keine Symmetriebrechung erfordert, kann man wegen der mit dem PET verbundenen Symmetriebrechung innerhalb des PRC vermuten, daß die Einflüsse der Proteinmatrix und des Carotinoids vernachlässigbar sind. Vgl. dazu Lit. [1 c, 3]. Wir danken den Gutachtern, die diese Anmerkungen angeregt haben.
- [5] a) R. A. Bissell, A. P. de Silva, H. Q. N. Gunaratne, P. L. M. Lynch, G. E. M. Maguire, K. R. A. S. Sandanayake, *Chem. Soc. Rev.* **1992**, 21, 187; b) R. A. Bissell, A. P. de Silva, H. Q. N. Gunaratne, P. L. M. Lynch, G. E. M. Maguire, C. P. McCoy, K. R. A. S. Sandanayake, *Top. Curr. Chem.* **1993**, 168, 223; c) A. W. Czarnik, *Acc. Chem. Res.* **1994**, 27, 302.
- [6] Einfluß der thermodynamischen Triebkraft: R. A. Marcus, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 1161; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 111; Einfluß von Abständen und Stereochemie: G. L. Closs, J. R. Miller, *Science* **1988**, 240, 440; M. M. Paddon-Row, *Acc. Chem. Res.* **1994**, 27, 18; Einfluß der Konformation: F. D. Lewis, E. L. Burch, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 1159.
- [7] Die Synthese der Sensoren verläuft in zwei Schritten. Dabei ist die Derivatisierung des 4-Chlornaphthalsäureanhydrids mit dem ersten Amin zum entsprechenden 4-Chlornaphthalsäureimid erheblich schneller als die nachfolgende nucleophile aromatische Substitution des Chloratoms in Position 4 durch das zweite Amin. Mit einem *N,N*-Dialkyl-*N*-(2-aminoethyl)amin oder 1-Butylamin als Reaktant im zweiten Schritt erhält man als Produkte **1** bzw. **2**. Das Syntheseverfahren wurde modifiziert übernommen von a) M. S. Alexiou, V. Tychoopoulos, S. Ghorbanian, J. H. P. Tyman, R. G. Brown, P. I. Brittain, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1990**, 837; b) Q. Xuhong, Z. Zhenghua, C. Kongchang, *Dyes Pigm.* **1989**, 11, 13.
- [8] Protonen wurden als erstes Untersuchungsobjekt ausgewählt. Mit veränderten Rezeptoren können jedoch auch andere Gäste untersucht werden, denn das Prinzip des auf einem PET basierenden Fluoreszenzsensors ist ziemlich allgemeingültig [5].
- [9] Bei den unprotonierten Formen von **1a** und **2a** hat der PET-Prozess vom aliphatischen Amin zum 4-Aminonaphthalsäureimid-Fluorophor über den Dimethylen-Spacer einen  $\Delta G_{\text{PET}}$ -Wert nahe Null, wie sich aus der Gleichung  $\Delta G_{\text{PET}} = -E_{\text{ox, Fluorophor}} + E_{\text{ox, Rezeptor}} + \Delta G_{\text{Ionenpaar}}$  ableiten läßt [5a, b]. Die Oxidationspotentiale  $E_{\text{ox}}$  des Fluorophors und des Rezeptors sind 1.09 bzw. 1.19 oder 1.00 V (gegen SCE, Acetonitril als Lösungsmittel) (mit **4** und Triethylamin als Modellsubstanzen). Die Daten für Triethylamin stammen von H. Siegerman in *Techniques of Electroorganic Synthesis, Part II* (Hrsg.: N. L. Weinberg), Wiley, New York, **1975**, S. 667; C. K. Mann, K. K. Barnes, *Electrochemical Reactions in Nonaqueous Solvents*, Dekker, New York, **1970**. Die im Radikalionenpaar (dem Produkt des PET-Prozesses) wirksame Anziehungskraft  $\Delta G_{\text{Ionenpaar}}$  wird mit  $-0.1$  V angenommen (Z. R. Grabowski, J. Dobkowski, *Pure Appl. Chem.* **1983**, 55, 245).
- [10] A. Pardo, E. Martin, J. M. L. Poyato, J. J. Camacho, M. F. Brana, J. M. Castellano, *J. Photochem. Photobiol. A* **1987**, 41, 69, schlugen Struktur **3** als Erklärung für die Verschiebung der Fluoreszenzwellenlänge vor, nicht jedoch im Hinblick auf die Fluoreszenzlöschung. Es ist bekannt, daß H-Brücken-Donoren nahe dem negativen Pol von angeregten ICT-Zuständen die Fluoreszenz löschen (M. D. P. de Costa, A. P. de Silva, S. T. Pathirana, *Can. J. Chem.* **1987**, 69, 1416). In einer kürzlich erschienenen Arbeit über ein System, das mit **2** eng verwandt ist, wird über eine pH-unabhängige Fluoreszenz berichtet (D. Yuan, R. G. Brown, *J. Chem. Res. (M)* **1994**, 2346).
- [11] Für eine theoretische Arbeit siehe A. Pardo, J. Campanario, J. M. L. Poyato, J. J. Camacho, D. Reyman, E. Martin, *J. Mol. Struct. (Theochem)* **1988**, 166, 463.
- [12] Unsere Messungen des Lösungsmiteleinflusses auf die Fluoreszenz- und Absorptionsspektren von **4** konnten mit folgenden Gleichungen analysiert werden:  $1/\lambda_{\text{abs}} = [-2\mu_0(\mu_1 - \mu_0)/hca^3]\{[(\epsilon - 1)/(2\epsilon + 1)] - [(n^2 - 1)/(2n^2 + 1)]\} + \text{const}$  und  $1/\lambda_{\text{flu}} = [-2\mu_1(\mu_1 - \mu_0)/hca^3]\{[(\epsilon - 1)/(2\epsilon + 1)] - [(n^2 - 1)/(2n^2 + 1)]\} + \text{const}$  (J. B. Birks, *Photophysics of Aromatic Molecules*, Wiley, New York, **1970**). In diesen Gleichungen sind  $\mu_0$  und  $\mu_1$  die Dipolmomente von Grund- bzw. angeregtem Zustand,  $\epsilon$  die Dielektrizitätskonstante und  $n$  der Brechungsindex des Lösungsmittels,  $h$  das Plancksche Wirkungsquantum,  $c$  die Lichtgeschwindigkeit und  $a$  der Hohlraumradius nach Onsager (als 3.3 Å bei **4** angenommen). In Lit. [7a] und A. Pardo, J. M. L. Poyato, E. Martin, J. J. Camacho, D. Reyman, J. M. Castellano, *J. Photochem. Photobiol. A* **1989**, 46, 323, wird über die Solvatochromie und die entsprechenden Einflüsse auf die Fluoreszenz von **4** und verwandten Verbindungen – allerdings ohne die Bestimmung von Dipolmomenten – berichtet.
- [13] Zu anderen Effekten, die von molekularen elektrischen Feldern in angeregten ICT-Zuständen hervorgerufen werden, siehe J. F. Ireland, P. A. H. Wyatt, *Adv. Phys. Org. Chem.* **1976**, 12, 131; M. M. Martin, P. Plaza, N. DaiHung, Y. H. Meyer, J. Bourson, B. Valeur, *Chem. Phys. Lett.* **1993**, 202, 425; J. F. Letard, R. Lapouyade, W. Rettig, *Pure Appl. Chem.* **1993**, 65, 1705; E. M. Kosower, D. Huppert, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1986**, 37, 127; H. Shizuka, *Acc. Chem. Res.* **1985**, 18, 141; A. P. de Silva, H. Q. N. Gunaratne, P. L. M. Lynch, A. J. Patti, G. L. Spence, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1993**, 1611.
- [14] Wenn die thermodynamische Triebkraft für den PET mit dem üblichen thermodynamischen Weller-Cyclus aus Redoxpotentialen, Ionenpaarungs-Energien und Singulett-Energien berechnet wird [9], gibt es keine Möglichkeit, den Einfluß des durch Licht induzierten internen elektrischen Feldes zu berücksichtigen. Dies liegt vermutlich daran, daß dieses Feld erst nach der Absorption des Photons entsteht. Daher kann sein Einfluß als im wesentlichen kinetisch angesehen werden. Wir danken einem der Gutachter, der diese Diskussion in Gang gebracht hat.
- [15] Siehe beispielsweise D. Amabili, J. F. Stoddart, *New Scientist* **1994**, 141 (Nr. 1913), 25; P. Baxter, J.-M. Lehn, A. DeCian, J. Fischer, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 92; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 69; C. O. Dietrich-Buchecker, J. F. Nierengarten, J.-P. Sauvage, *Tetrahedron Lett.* **1992**, 33, 3625.
- [16] E. Gratton, D. M. Jameson, R. D. Hall, *Annu. Rev. Biophys. Bioeng.* **1984**, 13, 105.
- [17] R. A. Bissell, A. P. de Silva, W. T. M. L. Fernando, S. T. Patuwathavithana, T. K. S. D. Samarasinghe, *Tetrahedron Lett.* **1991**, 32, 425.
- [18] K. Connors, *Binding Constants: The Measurement of Molecular Complex Stability*, Wiley, New York, **1987**.
- [19] R. A. Velapoldi, K. D. Mielenz, *NBS Spec. Publ.* **1980**, 260–264.
- [20] I. Lopez-Arbeloa, K. K. Rohatgi-Mukerjee, *Chem. Phys. Lett.* **1986**, 128, 474.