

„Invertierter“ Lösungsmitteleffekt auf den Ladungstransfer im angeregten Zustand**

Werner M. Nau* und Uwe Pischel

Die Mechanismen des Ladungstransfers (charge transfer, CT)^[1, 2] sind für das Verständnis von zahlreichen photochemischen^[3] und photobiologischen Reaktionen^[4] von großer Bedeutung. Es gilt als charakteristisch für CT-induzierte Reaktionen, daß deren Geschwindigkeit mit der Polarität des Lösungsmittels zunimmt. Dieses Phänomen wurde intensiv anhand der Fluoreszenzlösung singulettangeregter Zustände untersucht.^[5–7] Die raschere Lösung in polaren Lösungsmitteln wird auf die Stabilisierung der durch CT gebildeten Intermediate zurückgeführt.^[8] Wenn freie Ionen entstehen, röhrt diese Stabilisierung von einer verminderten Coulomb-Anziehung der Ionen in polaren Solventien her, die gemäß der Born-Gleichung^[8–10] mit der reziproken Dielektrizitätskonstanten (ϵ) abnimmt. In angeregten CT-Komplexen oder Exciplexen führt das große induzierte Dipolmoment zu einer Stabilisierung,^[11–14] die entsprechend dem Kirkwood-Onsager-Kontinuumsmodell^[5, 8–10, 15, 16] einer $(\epsilon - 1)/(2\epsilon + 1)$ -Abhängigkeit folgt.

Die Lösung von n,π^* -angeregten Ketonen durch Amine und Sulfide ist ein gut untersuchtes Beispiel für eine CT-induzierte Photoreaktion,^[17, 18] die den erwarteten Lösungsmitteleinfluß zeigt. Wir haben jetzt die eng verwandte und ebenfalls CT-induzierte Fluoreszenzlösung des n,π^* -angeregten Azoalkans 2,3-Diazabicyclo[2.2.2]oct-2-en (DBO)^[19] durch Amine und Sulfide untersucht. Diese Photoreaktion

liefert in polaren Lösungsmitteln langsamer ab. Unseres Wissens ist dies die erste Beobachtung eines „invertierten“ Lösungsmitteleffektes auf die Kinetik einer CT-induzierten Lösung. Es wird angenommen, daß im ersten Reaktionsschritt ein Exciplex mit partiellem CT-Charakter gebildet wird. Entgegen dem intuitiven Verständnis wird dieser Exciplex durch polare Solventien weniger stark stabilisiert als die Reaktanten.

Die Geschwindigkeitskonstanten der Fluoreszenzlösung von DBO durch Triethylamin und Diisopropylsulfid in verschiedenen Lösungsmitteln (Tabelle 1) liegen im Bereich von 10^6 – $10^8 \text{ M}^{-1} \text{s}^{-1}$ und variieren innerhalb einer Größenordnung für beide Löscher. Lineares Stern-Volmer-Verhalten wurde in den stationären Löschenperimenten beobachtet. Zeitaufgelöste Messungen in Benzol und Acetonitril lieferten konsistente Ergebnisse. Am interessantesten ist der Befund,

[*] Dr. W. M. Nau, Dipl.-Chem. U. Pischel
Departement Chemie der Universität
Klingelbergstrasse 80, CH-4056 Basel (Schweiz)
Fax: (+41) 61-267-3855
E-mail: nau@ubaclu.unibas.ch

[**] Diese Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Wir danken Dr. Bruno Hellrung für die cyclovoltammetrische Messung. W.M.N. dankt Prof. D. Klapstein für die Unterstützung an der St. Francis Xavier University, wo Teile dieser Arbeit im Rahmen einer W.-F.-James-Chair-Professur durchgeführt wurden.

Tabelle 1. Geschwindigkeitskonstanten k_q für die Lösung von singulettangeregtem DBO und triplattangeregtem Benzophenon durch Amine und Sulfide in verschiedenen Lösungsmitteln.

Lösungsmittel	$k_q [10^7 \text{ M}^{-1} \text{s}^{-1}]$				
	$E_T^{[a]}$	${}^1\text{DBO}^{*[b]}$	${}^3\text{Ph}_2\text{CO}^{*[c]}$	${}^1\text{DBO}^{*[b]}$	${}^3\text{Ph}_2\text{CO}^{*[d]}$
Perfluorhexan	30.4	24			23
Cyclohexan	33.2	14	14	6.7	9.0
Freon-113	33.2	18		5.0	14
Benzol	34.8	7.2	170	1.8	19
Ethylacetat	38.1	5.6		1.4	
1,4-Dioxan	36.0	6.1		1.3	
Aceton	42.2	6.2		1.0	
Acetonitril	46.0	4.4	380	0.67	59

[a] Daten aus: C. Reichardt, E. Harbusch-Görnert, *Lieb. Ann. Chem.* **1983**, 721–743, außer für Freon-113 (C. Laurence, P. Nicolet, M. Lucon, T. Dalati, C. Reichardt, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1989**, 873–876) und Perfluorhexan (abgeschätzt mit Gleichung (4) der letztgenannten Literaturstelle). [b] Bestimmt durch stationäre oder zeitaufgelöste Fluoreszenzlösung; Fehler: 10%. [c] Aus: A. A. Gorman, C. T. Parekh, M. A. J. Rodgers, P. G. Smith, *J. Photochem.* **1978**, 9, 11–17. [d] Aus: S. Inbar, H. Linschitz, S. G. Cohen, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 1679–1682.

daß die Lösungsgeschwindigkeit mit zunehmender Lösungsmittelpolarität abnimmt (siehe hierzu Reichardts E_T -Parameter^[20] in Tabelle 1), d.h., sie ist am *größten* in Perfluorhexan und Cyclohexan und am *niedrigsten* in Acetonitril.^[21] Dieser überraschende Lösungsmitteleffekt von singulettangeregtem DBO steht im Gegensatz zu den in der Literatur etablierten Effekten, sowohl für n,π^* -angeregte Ketone (siehe Daten für triplattangeregtes Benzophenon in Tabelle 1) als auch für π,π^* -angeregte aromatische Acceptoren.^[5–7]

In die mechanistische Interpretation des „invertierten“ Lösungsmitteleffektes müssen drei wichtige Befunde einbezogen werden: a) Die Fluoreszenzlösung wird durch Ladungsübertragung vom Donormolekül auf das angeregte DBO-Molekül induziert, da die Lösungsgeschwindigkeit vom Ionisierungspotential des Donors abhängt (Tabelle 2). Die Beteiligung von Ladungstransfer an der Fluoreszenzlösung von DBO wurde im übrigen bereits für schwächere Olefin-Donoren ausführlich beschrieben.^[22–24] In der Tat konnten Engel et al.^[23] für die Lösung durch Olefine einen ersten Hinweis auf den ungewöhnlichen Lösungsmitteleinfluß (Isooctan und Acetonitril) erhalten, jedoch wurden die Ursachen nicht diskutiert. b) Die Bildung von Ionenpaaren erscheint

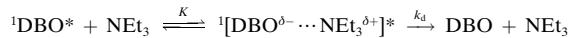
Tabelle 2. Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante k_q für die Fluoreszenzlösung von DBO vom Ionisierungspotential IP des Donors.

Donor	IP [eV] ^[a]	$k_q [10^7 \text{ M}^{-1} \text{s}^{-1}]^{[b]}$
Tetrahydrofuran	9.42	0.23 ^[c]
Diisopropylsulfid	8.26 ^[d]	0.67
Triethylamin	7.50	7.2
Tri-n-propylamin	7.23	8.5
Tri-n-butylamin	7.15 ^[e]	9.2
N,N-Dimethylanilin	7.12	24
Triphenylamin	6.86	21

[a] Adiabatische Ionisierungspotentiale aus: R. C. Weast, D. R. Lide, M. J. Astle, W. H. Beyer, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press, Boca Raton, FL, **1990**. [b] Bestimmt durch zeitaufgelöste Fluoreszenzlösung in Benzol; Fehler: 10%. [c] Aus: W. Adam, J. N. Moorthy, W. M. Nau, J. C. Scaiano, *J. Org. Chem.* **1997**, 62, 8082–8090. [d] Vertikales Ionisierungspotential, aus: G. Wagner, H. Bock, *Chem. Ber.* **1974**, 107, 68–77. [e] Aus: X. Allonas, P. Jacques, *Chem. Phys.* **1997**, 215, 371–378.

für die untersuchten Löscher unwahrscheinlich, da ein vollständiger Elektronentransfer zwischen singulettangeregtem DBO und Triethylamin *endergonisch* (ca. 38 kJ mol⁻¹) sein sollte.^[25] Zum Vergleich: Die entsprechende Reaktion für tripllettangeregtes Benzophenon ist *exergonisch* (ca. 25 kJ mol⁻¹).^[25] Die Energetik für DBO steht mit den absoluten Löschgeschwindigkeiten in Einklang, die zwei bis drei Größenordnungen unter der Diffusionskontrolle liegen.^[26] Die Bildung von freien Ionen konnte darüber hinaus durch zeitaufgelöste Photoleitfähigkeitsmessungen ausgeschlossen werden (< 1 %, in Acetonitril).^[27] Schließlich spricht auch der beobachtete Lösungsmittelleffekt gegen einen geschwindigkeitsbestimmenden Elektronentransfer. c) Die Quantenausbeuten für die Reaktion von DBO mit Triethylamin sind sehr gering, z. B. 4.4 % in Benzol und 2.7 % in Acetonitril. Es findet also eine effiziente Desaktivierung des singulettangeregten DBO statt.

Diese Ergebnisse deuten in ihrer Gesamtheit auf die Beteiligung eines Exciplexes mit partiellem CT-Charakter an der Fluoreszenzlösung von DBO hin. Solche Exciplexe sind für andere Photoreaktionen etabliert,^[28–32] unter anderem auch für die Lösung von DBO durch Olefine^[22–24] und von tripllettangeregten Azoalkanen durch Amine.^[33] In Übereinstimmung mit dem gegenwärtigen mechanistischen Verständnis verwandter Photoreaktionen^[6, 7, 34] kann man annehmen, daß dieser Exciplex reversibel gebildet wird und nachfolgend eine Desaktivierung stattfindet (Schema 1).



Schema 1. Exciplex-induzierte Desaktivierung von DBO durch Triethylamin.

Die Geschwindigkeit k_q des Löschprozesses gemäß Schema 1 steigt mit der Gleichgewichtskonstanten K für die Bildung des Exciplexes und der Deaktivierungsgeschwindigkeit k_d an.^[6, 7, 23, 26] Wenn die Dissoziation des Exciplexes rascher als die Desaktivierung vorstatten geht, liegt die typische Situation eines vorgelagerten Gleichgewichtes und eines stationären Zustandes vor,^[7] für die $k_q = K k_d$ gilt. Wir werden nun zeigen, daß die Bildungskonstante K des Exciplexes einen „invertierten“ Lösungsmittelleffekt aufweisen kann. Dies bietet eine Erklärung für die experimentellen Ergebnisse, die unabhängig von einer überlagerten Lösungsmittelabhängigkeit und der Art des Desaktivierungsprozesses ist. Dieser Befund steht im Widerspruch zu der verbreiteten Annahme, daß die Bildung von Exciplexen in polaren Lösungsmitteln generell begünstigt ist.^[5, 8–11, 13, 14]

Entsprechend dem vollständigen Ausdruck des Kirkwood-Onsager-Solvationsmodells^[15, 16, 20, 35, 36] ist die Stabilisierung ($\Delta G_{\text{solvans}}$) eines Exciplexes AB (oder allgemeiner eines Adduktes) durch polare Lösungsmittel relativ zu den Reaktanten A und B proportional zu einer Strukturkonstanten C . Diese enthält im Zähler die Differenz der individuellen Dipolmomente μ der Reaktanten und des Exciplexes im Quadrat und im Nenner die entsprechenden molekularen Radien r in der dritten Potenz [Gl. (1)].

$$\Delta G_{\text{solvans}} = \frac{N_A}{4\pi\varepsilon} \left(\frac{\mu_A^2}{r_A^3} + \frac{\mu_B^2}{r_B^3} - \frac{\mu_{AB}^2}{r_{AB}^3} \right) \left(\frac{\varepsilon - 1}{2\varepsilon + 1} \right) = C \left(\frac{\varepsilon - 1}{2\varepsilon + 1} \right) \quad (1)$$

Die Reaktionskonstante C kann negativ oder positiv sein, was einer relativen Stabilisierung bzw. Destabilisierung des Exciplexes mit zunehmender Lösungsmittelpolarität entspricht. C kann auch null werden wie im Fall des Pyren-Excimers ($\mu_{AB} = \mu_A = \mu_B = 0$), dessen Bildung lösungsmittelunabhängig ist.^[11] Die meisten aromatischen Exciplexe haben viel größere Dipolmomente als die Reaktanten, und in diesen Fällen wird aufgrund der Beziehungen $\mu_{AB} \gg \mu_A$ und $\mu_{AB} \gg \mu_B$ ein normaler Lösungsmittelleffekt (negatives C) erwartet.^[11, 13, 14] In der Tat wurde eine mögliche Stabilisierung der Reaktanten durch polare Lösungsmittel in mehreren Untersuchungen zu Einflüssen des Lösungsmittels auf die Exciplexbildung vernachlässigt.^[5, 8–11] Die Möglichkeit eines invertierten Lösungsmittelleffektes ist jedoch dann ernsthaft in Erwähnung zu ziehen, wenn der Reaktant ein signifikantes Dipolmoment hat und das Dipolmoment des Exciplexes wegen des partiellen Ladungstransfers unter dem Maximalwert^[11, 13, 14] von ca. 14 D liegt, d. h. $\mu_{AB} \geq \mu_A$. In einem solchen Fall kann eine mögliche Zunahme des Dipolmoments durch den Einfluß der Molekülgöße ($r_{AB} > r_A$) aufgewogen werden. Wenn zusätzlich ein sehr kleiner Reaktant beteiligt ist (r_A ist klein), kann ein invertierter Lösungsmittelleffekt experimentell nachgewiesen werden. Diese Randbedingungen, also ein kleiner Reaktant mit großem Dipolmoment und ein Exciplex mit partiellem CT-Charakter, sind bei der Fluoreszenzlösung von DBO durch Amine und Sulfide zweifellos erfüllt.

Da eine Exciplexemission nicht beobachtet wurde,^[37] konnte das Exciplexdipolmoment nicht experimentell bestimmt werden.^[11, 38, 39] Daher haben wir die semiempirische UHF-PM3-Methode^[40] herangezogen, um die resultierenden Dipolmomente der Exciplexe aus n,π*-angeregten Zuständen und Aminen abzuschätzen. Eine CT-Wechselwirkung erfordert eine Überlappung der Molekülorbitale des Donor-HOMO und des Acceptor-LUMO oder, im Falle eines angeregten Acceptors, dessen niedrigsten SOMO. Für n,π*-angeregte Zustände und Amine sollte eine CT-Wechselwirkung zwischen dem freien Elektronenpaar des Amins und dem elektronenarmen, einfach besetzten n-Orbital des Carbonylsauerstoffatoms bzw. eines Azostickstoffatoms vorliegen. Die geometrieeoptimierten Exciplexstrukturen (im Tripllettzustand wegen der Einschränkung der UHF-Methode) bestätigen diese Art der CT-Wechselwirkung (Abbildung 1). Hierbei handelt es sich um die ersten berechneten Strukturen von Exciplexen aus n,π*-angeregten Zuständen und Aminen.^[41]

Die UHF-PM3-Geometrien wurden nachfolgend in „Single-point“-Configuration-interaction(CI)-PM3-Rechnungen^[40] verwendet (mit den freien Elektronenpaaren und den nächstgelegenen π- und π*-Orbitalen als aktiven Orbitalen), um Schätzwerte für die Dipolmomente von singulettangeregtem DBO (3.2 D), tripllettangeregtem Benzophenon (2.2 D), Triethylamin (1.0 D), dem Singulett-Exciplex von DBO (4.4 D) und dem Tripllett-Exciplex von Benzophenon (7.3 D) zu erhalten. Unserer Meinung nach werden die relevanten Werte der Dipolmomente von der semiempirischen Methode tendenziell richtig wiedergegeben. Zum einen stimmen die berechneten und experimentellen Dipolmomente für die Grundzustände von Triethylamin (1.0 bzw. 0.86 D)^[42] und DBO (3.4 bzw. 3.5 D),^[43] aber auch für den tripllettangeregten

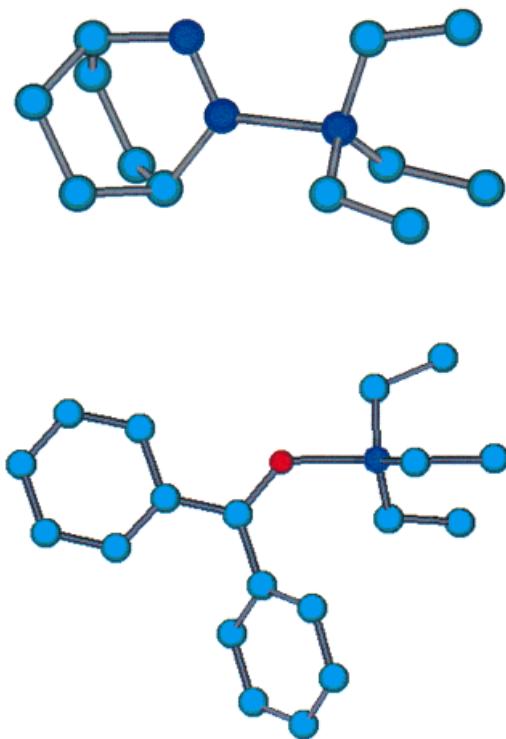


Abbildung 1. Berechnete Geometrien (UHF-PM3-Methode) der Triplett-Exciplexe aus DBO und Triethylamin (oben) sowie aus Benzophenon und Triethylamin (unten).

Zustand von Benzophenon (2.2 bzw. 2.1 D)^[44] sehr gut überein. Zweitens entspricht das berechnete Dipolmoment des Singulett-Exciplexes von DBO (4.4 D) der Erwartung für einen partiellen Ladungstransfer.^[5, 36] Und drittens wird die größere Zunahme des Dipolmoments für den Benzophenon-Exciplex (7.3 D) auch aufgrund der günstigeren Energetik für den Elektronentransfer (siehe oben) erwartet. Die molekularen Radien der Reaktanten können der Literatur entnommen werden.^[45] Der Radius von DBO ($r_A = 3.07 \text{ \AA}$) wurde nach Lit. [45] unter Verwendung von 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan als Modell für DBO berechnet. Die Radien der Komplexe wurden unter Annahme der Additivität der Volumina abgeschätzt, d.h. $r_{AB}^3 = r_A^3 + r_B^3$.

Einsetzen dieser Werte in Gleichung (1) liefert eine positive Reaktionskonstante für singulettangeregtes DBO ($C = +0.101 \text{ D}^2 \text{ \AA}^{-3}$), was einer relativen Destabilisierung des Exciplexes in polaren Solventien entspricht. Für triplettangeregtes Benzophenon wird hingegen eine Stabilisierung erwartet ($C = -0.466 \text{ D}^2 \text{ \AA}^{-3}$). Diese Ergebnisse stimmen mit dem experimentell beobachteten „normalen“ und dem „invertierten“ Lösungsmittelleffekt für Benzophenon bzw. DBO überein (Tabelle 1). Der Lösungsmittelleinfluß auf die Exciplexbildung von Benzophenon wirkt also in die gleiche Richtung wie derjenige, den man für einen Elektronentransfer erwartet, so daß eine mechanistische Unterscheidung allein auf dieser Basis nicht möglich ist. Der Unterschied der Solvatationsenergien ($\Delta\Delta G_{\text{solvans}}$) für den DBO-NEt₃-Exciplex in Acetonitril und in Cyclohexan beträgt 1.7 kJ mol⁻¹, was einem Faktor 2 bei den Geschwindigkeitskonstanten entsprechen würde. Die experimentellen Geschwindigkeitskonstanten (Faktor 3.2, Tabelle 1) legen einen Wert von ca. 2.9 kJ mol⁻¹

nahe. Diese Übereinstimmung der experimentellen und theoretischen Daten ist durchaus zufriedenstellend, wenn man die Einfachheit des Solvationsmodells (z.B. sphärische Näherung, Kontinuumsmodell) bedenkt, zeigt allerdings auch die Grenzen für genaue quantitative Vorhersagen auf.

Weitere Berechnungen und Experimente wurden durchgeführt, um die Anwendbarkeit der einfachen Kirkwood-Onsager-Gleichung (1) zur Abschätzung von Lösungsmittelleffekten auf die CT-induzierte Lösung von singulettangeregtem DBO zu überprüfen. Die Reaktionskonstante C sollte für „bessere“ Donoren abnehmen, da die CT-Wechselwirkung im Exciplex und somit auch μ_{AB} in Gleichung (1) zunehmen sollten. In der Tat weist Triethylamin einen kleineren invertierten Lösungsmittelleffekt auf als der schwächere Donor Diisopropylsulfid: So fällt das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten in Cyclohexan und Acetonitril von 10:1 für das Sulfid auf 3.2:1 für das Amin ab (Tabelle 1). Der erwartete Effekt wird ebenfalls von der oben beschriebenen rechnerischen Methode wiedergegeben:^[46] Der berechnete C -Wert für Diisopropylsulfid (+0.234 D² Å⁻³) ist größer als für Triethylamin (+0.101 D² Å⁻³), während die Molekülradien der Donoren nahezu gleich sind ($r_B = 3.49$ bzw. 3.44 Å).^[47]

Die Fluoreszenzlösung des Azoalkans DBO durch Amine und Sulfide liefert ein Beispiel für einen „invertierten“ Lösungsmittelleffekt auf eine CT-induzierte Photoreaktion. Dieser Effekt, der semiquantitativ mit Hilfe des Kirkwood-Onsager-Solvationsmodells [Gl. (1)] verstanden werden kann, scheint mit dem großen Dipolmoment von DBO, dessen geringer Molekülgröße sowie dem partiellen Ladungstransfer im Exciplex in Zusammenhang zu stehen. Diese Aspekte sollten bei der Behandlung von Lösungsmittelleffekten in verwandten CT-induzierten Photoreaktionen berücksichtigt werden. Sie sind von besonders großer Bedeutung, wenn Exciplexe mit partiellem CT-Charakter beteiligt sind, die für eine zunehmende Zahl von Photoreaktionen postuliert werden.^[8, 28–32]

Eingegangen am 22. März 1999 [Z 13193]
International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 2885–2888

Stichwörter: Azoverbindungen • Charge Transfer • Fluoreszenzspektroskopie • Photochemie • Solvenseffekte

- [1] D. Rehm, A. Weller, *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.* **1969**, 73, 834–839.
- [2] R. A. Marcus, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 1161–1172; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 1111–1121.
- [3] J. Mattay, *Angew. Chem.* **1987**, 99, 849–870; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, 26, 825–847.
- [4] H. Kurreck, M. Huber, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 929–947; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 849–866.
- [5] H. Beens, A. Weller in *Organic Molecular Photophysics* (Hrsg.: J. B. Birks), Wiley, London, **1975**, S. 159–215.
- [6] J. E. Baggott, M. J. Pilling, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1* **1983**, 79, 221–234.
- [7] R. Rathore, S. M. Hubig, J. K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 11468–11480.
- [8] A. Weller, *Z. Phys. Chem. (Wiesbaden)* **1982**, 133, 93–98.
- [9] G. J. Kavarnos, *Top. Curr. Chem.* **1990**, 156, 21–58.
- [10] G. J. Kavarnos, *Fundamentals of Photoinduced Electron Transfer*, VCH, New York, **1993**.

- [11] H. Beens, H. Knibbe, A. Weller, *J. Chem. Phys.* **1967**, *47*, 1183–1184.
 [12] H. Knibbe, D. Rehm, A. Weller, *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.* **1969**, *73*, 839–845.
 [13] A. Weller in *The Exciplex* (Hrsg.: M. Gordon, W. R. Ware), Academic Press, New York, **1975**, S. 23–38.
 [14] N. Mataga in *The Exciplex* (Hrsg.: M. Gordon, W. R. Ware), Academic Press, New York, **1975**, S. 113–144.
 [15] J. G. Kirkwood, *J. Chem. Phys.* **1934**, *2*, 351–361.
 [16] L. Onsager, *J. Am. Chem. Soc.* **1936**, *58*, 1486–1493.
 [17] S. G. Cohen, A. Parola, G. H. Parsons, *Chem. Rev.* **1973**, *73*, 141–161.
 [18] H. Miyasaka, M. Kiri, K. Morita, N. Mataga, Y. Tanimoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1995**, *68*, 1569–1582.
 [19] Das Azoalkan DBO zeigt eine außergewöhnlich langlebige Fluoreszenz (bis zu 800 ns), weist eine Singulettenergie von ca. 318 kJ mol⁻¹ auf und geht kein Intersystem Crossing ein; W. M. Nau, W. Adam, J. C. Scaiano, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 2742–2743.
 [20] C. Reichardt, *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*, VCH, Weinheim, **1988**.
 [21] Protische Lösungsmittel hingegen führen zu einer Zunahme der Geschwindigkeitskonstante: So sind die Werte in wässriger Lösung und in Cyclohexan nahezu gleich groß. Dieser Effekt kann auf eine spezifische Solvatation (Wasserstoffbrückenbindungen) und auf die höhere Singulett-Anregungsenergie n,π*-angeregter Zustände in protischen Lösungsmitteln zurückgeführt werden (vgl. hierzu λ_{max} von DBO in Hexan (378 nm) und in Wasser (364 nm)).
 [22] T. R. Evans, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 2081–2082.
 [23] P. S. Engel, A. Kitamura, D. E. Keys, *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 5015–5021.
 [24] W. Adam, A. Nikolaus, *Eur. J. Org. Chem.* **1998**, 2177–2179.
 [25] Für die quantitative Abschätzung der Freien Enthalpie des Elektronentransfers^[1] verwendeten wir E_{ox}(NEt₃) = 0.96 V (vs. gesättigte Kalomelektrode (SCE)),^[33] E_{p,red}(DBO) = -2.8 V (vs. SCE in Acetonitril, Quecksilbertropfselektrode (HMDE), diese Arbeit), E*(DBO*) = 3.30 eV,^[19] E_{red}(Ph₂CO) = -1.83 V (vs. SCE in Acetonitril)^[28] und E*(³Ph₂CO*) = 3.00 eV.^[28] Für den Coulomb-Term nahmen wir einen Wert von -0.06 eV in Acetonitril an.
 [26] K. Kikuchi, Y. Takahashi, T. Katagiri, T. Niwa, M. Hoshi, T. Miyashi, *Chem. Phys. Lett.* **1991**, *180*, 403–408.
 [27] X. Allonas, Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Mulhouse, unveröffentlichte Ergebnisse.
 [28] P. J. Wagner, R. J. Truman, A. E. Puchalski, R. Wake, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 7727–7738.
 [29] J. Gersdorf, J. Mattay, H. Görner, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 1203–1209.
 [30] P. Jacques, *J. Photochem. Photobiol. A* **1991**, *56*, 159–163.
 [31] I. R. Gould, R. H. Young, L. J. Mueller, S. Farid, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 8176–8187.
 [32] P. Jacques, X. Allonas, M. von Raumer, P. Suppan, E. Haselbach, *J. Photochem. Photobiol. A* **1997**, *111*, 41–45.
 [33] W. Adam, J. N. Moorthy, W. M. Nau, J. C. Scaiano, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 6749–6756.
 [34] T. M. Bockman, S. M. Hubig, J. K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 2826–2830.
 [35] Y. P. Tsentalovich, H. Fischer, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1994**, 729–733.
 [36] M. Hild, H.-D. Brauer, *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 1210–1216.
 [37] Die Emission von Singulett-Exciplexen n,π*-angeregter Zustände wurde unseres Wissens noch nicht beschrieben.
 [38] E. Lippert, *Z. Naturforsch. A* **1955**, *10*, 541–545.
 [39] N. Mataga, Y. Kaifu, M. Koizumi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1956**, *29*, 465–471.
 [40] J. P. Stewart, *J. Comput. Chem.* **1989**, *10*, 209–220.
 [41] U. Maharaj, I. G. Czizmadia, M. A. Winnik, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 946–948.
 [42] M. G. Ivanov, E. Z. Zhuravlev, Y. Dergunov, T. P. Elizarova, *Zh. Obshch. Khim.* **1990**, *60*, 1209–1212.
 [43] M. D. Harmony, T. L. Talkington, R. N. Nandi, *J. Mol. Struct.* **1984**, *125*, 125–130.
 [44] H. Shimamori, H. Uegaito, K. Houdo, *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 7664–7667.
 [45] M. Terazima, K. Okamoto, N. Hirota, *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 13387–13393.
 [46] Für Diisopropylsulfid lieferte die UHF-PM3-Rechnung μ_B = 2.1 D und für den zugehörigen Exciplex μ_{AB} = 4.0 D.
 [47] In der Hoffnung, einen „normalen“ Lösungsmitteleffekt beobachten zu können, haben wir auch Triphenylamin untersucht, das ein besserer Donor als Triethylamin ist (Tabelle 2). Allerdings war der Lösungsmitteleffekt mit diesem besseren Amin-Donor dem von Triethylamin sehr ähnlich. Obwohl dieses Ergebnis zum Teil damit zusammenhängen kann, daß die Zunahme der Molekülgöße bei Triphenylamin dem Einfluß der Donorenstärke entgegenwirkt [Gl. (1)], konnten wir keinen Wert für C abschätzen. Die UHF-PM3-Rechnung liefert nämlich kein Energierminimum für die Exciplex mit aromatischen Aminen, die sich von aliphatischen Aminen dadurch unterscheiden, daß sie als π- und nicht als n-Donoren fungieren; siehe: P. Jacques, X. Allonas, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *233*, 533–537.

Stereoselektive Synthese von Koordinationsverbindungen: Selbstorganisation einer polymeren Doppelhelix mit kontrollierter Chiralität**

Olimpia Mamula, Alex von Zelewsky,* Thomas Bark und Gérald Bernardinelli

Dem Aufbau helicaler Strukturen auf der Basis von Metallkoordinationsverbindungen wurde in den letzten Jahren große Aufmerksamkeit zuteil. Von Piguet et al. liegt ein Übersichtsartikel über das Gebiet der Helicate vor,^[1] und es wurde über zahlreiche helicale Koordinationspolymere berichtet.^[2–13] Die meisten dieser unendlich langen Helices werden ausgehend von achiralen Liganden^[2–9] gebildet, was selbstverständlich zu Racematen aus P- und M-Helices führt. In einigen Fällen wird die Vorherbestimmung der Chiralität durch den Einsatz enantiomerenreiner Liganden^[10–13] erreicht.

Im folgenden wird ein durch Selbstorganisation gebildetes Koordinationspolymer beschrieben, dessen Chiralität vorherbestimmt ist und das unseres Wissens das erste Beispiel für die Verflechtung zweier unabhängiger, einsträngiger Helicate zu einer unendlich langen, hochsymmetrischen Doppelhelix ist. Die beiden Stränge dieser Doppelhelix sind weder durch chemische Bindungen verknüpft, noch werden sie durch intermolekulare Anziehungskräfte zusammengehalten, sieht man von unspezifischen van-der-Waals-Wechselwirkungen ab.

Wir haben kürzlich gezeigt, daß CHIRAGEN-Liganden^[14] zur Selbstorganisation helicaler Strukturen mit vorherbe-

[*] Prof. Dr. A. von Zelewsky, O. Mamula, T. Bark

Institut für Anorganische Chemie

Universität Fribourg, Pérolles

CH-1700 Fribourg (Schweiz)

Fax: (+41) 26-300-97-38

E-mail: alexander.vonzelewsky@unifr.ch

Dr. G. Bernardinelli

Laboratory of X-Ray Crystallography

University of Geneva (Schweiz)

[**] Diese Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung unterstützt. Wir danken Herrn M. Duggeli für die Synthese von (-)-5,6-Pinen-bpy.