

UDP-Glc vom β 4Gal-T1 gebunden werden. Während UDP-Glc nur mit dem UDP-Teil des Moleküls in Kontakt mit der Proteinoberfläche steht, wird UDP-Gal komplett von β 4Gal-T1 gebunden. Durch die quantitative Analyse der STD-Effekte ist eine Definition des Bindungsepitops der UDP-Gal auf molekularer Ebene möglich. Diese Technik eröffnet die Möglichkeit, die Bindungseigenschaften einer Vielzahl von Substraten und Glycosyltransferasen zu untersuchen. Deshalb werden wir diese Methode zur Untersuchung von weiteren von Säugern stammenden Glycosyltransferasen, für die zur Zeit noch keine Röntgenstrukturdaten zur Verfügung stehen, verwenden. Diese Informationen über Bindungsepitope bilden eine sehr wichtige Grundlage für die Entwicklung neuer selektiver und hochwirksamer Inhibitoren für Glycosyltransferasen.

Experimentelles

Alle Spektren wurden auf einem Bruker-DRX-500 MHz-Spektrometer mit einem 5 mm TXI-Probenkopf aufgenommen. Die STD-Spektren wurden bei 293 K mit 2 k Scans gemessen. Die Referenzspektren wurden mit 1 k Scans gemessen. Der Sättigungstransfer wurde durch eine Kaskade von 40 selektiven Gauß-Pulsen erreicht (Dauer 50 ms, Abstand 1 ms). Es wurde bei $\delta = 0$ (on-resonance) und bei $\delta = 40$ (off-resonance) eingestrahlt. Die Subtraktion wurde über den Phasenzzyklus erreicht.

Die Konzentration von β 4Gal-T1 betrug 20 μ M für UDP-Gal und 7 μ M für UDP-Glc. Probenvolumen: 300 μ L in einem Shigemi-Röhrchen. Die Konzentration von UDP-Gal betrug 0.9 mM (UDP-Glc 1 mM). Puffer: 20 mM Tris, 20 mM NaCl, 10 mM $MgCl_2$, pH 7.4 (nicht korrigiert).

Eingegangen am 14. Mai 2001 [Z17095]

- [1] Für eine beispielhafte Übersicht: A. Varki, R. Cummings, J. Esko, H. Freeze, G. Hart, J. Marth, *Essentials of Glycobiology*, Cold Spring Harbor Laboratory Press, Cold Spring Harbor, New York, **1999**.
- [2] a) L. N. Gastinel, C. Bignon, A. K. Misra, O. Hindsgaul, J. H. Shaper, D. H. Joiasse, *EMBO J.* **2001**, *20*, 638–649; b) U. M. Unligil, S. Zhou, S. Yuwaraj, M. Sarkar, H. Schachter, J. M. Rini, *EMBO J.* **2000**, *19*, 5269–5280; c) L. N. Gastinel, C. Cambillau, Y. Bourne, *EMBO J.* **1999**, *18*, 3546–3557; d) U. M. Unligil, J. M. Rini, *Curr. Opin. Struct. Biol.* **2000**, *10*, 510–517.
- [3] M. Mayer, B. Meyer, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 1902–1906; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 1784–1788.
- [4] a) J. Klein, R. Meinecke, M. Mayer, B. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 5336–5337; b) M. Vogtherr, T. Peters, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 6093–6099; c) H. Maaheimo, P. Kosma, L. Brade, H. Brade, T. Peters, *Biochemistry* **2000**, *39*, 12778–12788.
- [5] M. Mayer, B. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 6108–6117.
- [6] Rekombinante Bovine β 4Gal-T1 (M_w 38 kDa) und synthetische UDP-Gal (M_w 610.3 Da) wurden von Calbiochem bezogen.
- [7] N. J. Kuhn, S. Ward, W. S. Leong, *Eur. J. Biochem.* **1991**, *195*, 243–250.
- [8] a) M. M. Palcic, O. Hindsgaul, *Glycobiology* **1991**, *1*, 205–209; b) L. J. Berliner, R. D. Robinson, *Biochemistry* **1982**, *21*, 6340–6343.
- [9] a) T. Endo, Y. Kajihara, H. Kodama, H. Hashimoto, *Bioorg. Med. Chem.* **1996**, *4*, 1939–1948; b) Y. Kajihara, T. Endo, H. Ogasawara, H. Kodama, H. Hashimoto, *Carbohydr. Res.* **1995**, *269*, 273–294; c) G. Srivastava, O. Hindsgaul, M. M. Palcic, *Carbohydr. Res.* **1993**, *245*, 137–144; d) H. Yuasa, O. Hindsgaul, M. M. Palcic, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5891–5892.
- [10] a) H. Debray, J. Montreuil, *Carbohydr. Res.* **1989**, *185*, 15–26; b) F. Fukumori, N. Takeuchi, T. Hagiwara, H. Ohbayashi, T. Endo, N. Kochibe, Y. Nagata, A. Kobata, *J. Biochem.* **1990**, *107*, 190–196; c) T. Weimar, T. Peters, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 79–82; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1994**, *33*, 88–91.
- [11] a) W. F. Broekaert, M. Nsimba-Lubaki, B. Peeters, W. J. Peumans, *Biochem. J.* **1984**, *221*, 163–169; b) E. J. M. Van Damme, A. Barre, P. Rougé, F. Van Leuven, W. J. Peumans, *Eur. J. Biochem.* **1996**, *235*, 128–137.

Fluoreszenzmikroskopische Verfolgung des photooxidativen Abbaus eines einzelnen aromatischen Kohlenwasserstoffmoleküls**

Thomas Christ, Florian Kulzer, Patrice Bordat und Thomas Basché*

Chemische Reaktionen können fluoreszenzmikroskopisch auf der Ebene einzelner Moleküle verfolgt werden.^[1] Von optischen Experimenten mit einzelnen Molekülen unter Umgebungsbedingungen weiß man, dass sie durch photochemische Reaktionen beendet werden, wobei die Moleküle in einen Zustand überführt werden, in dem sie nicht mehr absorbieren oder fluoreszieren. In den meisten Fällen hängt dieses „Photobleichen“ organischer Fluorophore von der Anwesenheit von Sauerstoff ab, dessen Einfluss auf die photophysikalischen und photochemischen Eigenschaften einzelner Fluorophore in jüngeren Arbeiten genauer studiert wurde.^[2] Obwohl das „Photobleichen“ ein wichtiger Prozess zum Abbau von organischen Farbstoffmolekülen unter Umgebungsbedingungen ist, ist das mechanistische Verständnis weitgehend unbefriedigend – dies gilt in besonderem Maße für die Klasse der vergleichsweise photostabilen Farbstoffe, die in der Einzelmolekülspektroskopie oder für viele technologische Anwendungen eingesetzt werden. Für den hier vorgestellten Fall einzelner Terrylenmoleküle in einem *p*-Terphenyl-Wirkkristall können wir nachweisen, dass eine selbstsensibilisierte Photooxidation entweder direkt zum „Photobleichen“ führt oder den ersten Schritt dahin darstellt.

Um einzelne Terrylenmoleküle in einem *p*-Terphenyl-Wirkkristall^[3] abzubilden, wird die konfokale Fluoreszenzmikroskopie eingesetzt. Bei der Messung der Fluoreszenzintensität als Funktion der Zeit (Emissionszeitspur) unter Umgebungsbedingungen werden verschiedenartige Intensitätsänderungen beobachtet. Entweder fällt das Fluoreszenzsignal nach einer Periode konstanter Emissionsintensität irreversibel auf den Untergrundwert ab (Abbildung 1a), oder es springt auf einen neuen Wert, nachdem es zwischenzeitlich auf den Untergrundwert abgefallen war (Abbildung 1c). Im zweiten Fall steht am Ende der Abfolge von Ereignissen ein irreversibler Abfall des Fluoreszenzsignals auf den Untergrundwert. Zusätzlich zu den Zeitspuren werden simultan in nahtlos aufeinander folgenden Intervallen (5 s) die Emissionsspektren des untersuchten Moleküls aufgezeichnet. Für das Molekül, dessen Zeitspur in Abbildung 1a dargestellt ist, sind die Emissionsspektren alle identisch bis zu dem Zeitpunkt, an dem das Signal verschwindet. Sie stimmen völlig mit dem Spektrum eines Ensembles von Terrylenmolekülen in

[*] Prof. Dr. T. Basché, Dipl.-Chem. T. Christ, Dr. F. Kulzer
Institut für Physikalische Chemie
Johannes-Gutenberg-Universität Mainz, 55099 Mainz (Deutschland)
Fax: (+49) 6131-3923953
E-mail: thomas.basche@uni-mainz.de
Dr. P. Bordat
Max-Planck-Institut für Polymerforschung
55128 Mainz (Deutschland)

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Wir danken R. Schmidt, M. Gudipati und Prof. Klaus Müllen für wertvolle Diskussionen und Anregungen.

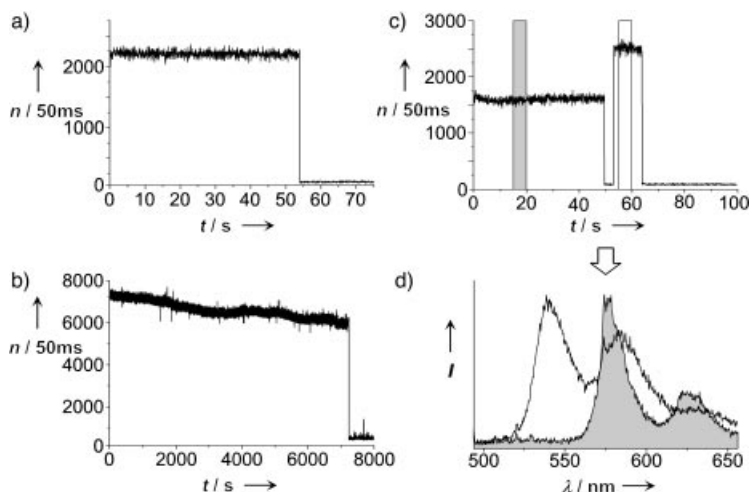


Abbildung 1. a) Fluoreszenzintensität eines einzelnen Terrylenmoleküls in *p*-Terphenyl als Funktion der Zeit (Emissionszeitspur). Die Messung wurde an der Luft durchgeführt ($\lambda_{\text{exc}} = 488 \text{ nm}$; $I = 53 \text{ kW cm}^{-2}$; n = Zahl der registrierten Fluoreszenzphotonen). Nach ca. 53 s fällt das Fluoreszenzsignal irreversibel auf den Untergrundwert ab. b) Emissionszeitspur eines einzelnen Terrylenmoleküls in *p*-Terphenyl in einer Argonatmosphäre. In diesem Fall bricht das Emissionssignal erst nach 7200 s zusammen, nachdem das Molekül 2×10^{10} Photonen emittiert hat ($\lambda_{\text{exc}} = 488 \text{ nm}$; $I = 53 \text{ kW cm}^{-2}$). c) Emissionszeitspur eines weiteren Terrylenmoleküls an der Luft ($\lambda_{\text{exc}} = 488 \text{ nm}$; $I = 26.5 \text{ kW cm}^{-2}$). Nach dem Durchlaufen eines Dunkelzustandes emittiert das Molekül mit einer anderen Intensität. d) Fluoreszenzspektrum, die während der in c) markierten Zeitintervalle aufgenommen wurden. Nach der Dunkelphase ist das Spektrum um 40 nm blauverschoben.

p-Terphenyl überein. Die Spektren in Abbildung 1 d, die zur Zeitspur in Abbildung 1 c gehören, zeigen allerdings, dass das Spektrum um 40 nm blauverschoben ist, nachdem das Molekül in der 53. Sekunde wieder zu emittieren begonnen hat. Alle vorhergehend beschriebenen Intensitätsänderungen und spektralen Verschiebungen werden einer Photooxidation von Terrylen oder nachfolgenden internen Umlagerungen primärer Photoprodukte zugeschrieben.

Um zunächst den Nachweis zu führen, dass wirklich eine Photooxidation beobachtet wird, werden mehrere Hundert Terrylenmoleküle in Luft, Sauerstoff und Argon bei einer Anregungswellenlänge von 488 nm untersucht. Unabhängig von den Bedingungen tritt bei ca. 80 % der Moleküle ein einstufiger irreversibler Abfall des Fluoreszenzsignals auf. Für die restlichen 20 % werden reversible Intensitätsänderungen und damit verbundene spektrale Verschiebungen beobachtet. Eine Analyse der Verteilungen der „An“-Zeiten, bevor entweder ein irreversibler Signaleinbruch oder ein reversibler Dunkelzustand auftritt (siehe Abbildung 1 a bzw. c), führt zu deutlich kürzeren mittleren „An“-Zeiten, wenn Luft gegen Sauerstoff ausgetauscht wird. Werden die Messungen in einer reinen Argonatmosphäre durchgeführt, ergeben sich „An“-Zeiten, die um Größenordnungen länger sind. Im Falle des Moleküls, dessen Fluoreszenzzeit in Abbildung 1 b zu sehen ist, bricht das Signal erst nach 7200 s zusammen, was wahrscheinlich auf Restsauerstoff im Kristall zurückzuführen ist.

Im ersten Schritt der Photooxidation eines aromatischen Kohlenwasserstoffes reagiert elektronisch angeregter Sauerstoff im Singulettzustand [$\text{O}_2 (^1\Delta_g)$] mit dem aromatischen Kohlenwasserstoff im Grundzustand.^[4] Singulett-Sauerstoff

kann durch Selbstsensibilisierung bei der Wechselwirkung zwischen einem elektronisch angeregten Zustand des Kohlenwasserstoffs (T_1 oder S_1) und Sauerstoff im Triplettgrundzustand entstehen.^[4] So führt die selbstsensibilisierte Photooxidation von linearen Acenen (z. B. Anthracen) in Lösung bekanntermaßen zu Endoperoxiden, die in Abhängigkeit von der Anregungswellenlänge entweder wieder in die Ausgangsverbindungen zerfallen oder sich über komplizierte Mechanismen in verschiedene sekundäre Photoprodukte umlagern.^[5] Demgegenüber weiß man kaum etwas über die Abbauege und die Produkte der Photooxidation von Rylene. Im Falle des Perylens wurde vorgeschlagen, dass es bei der Reaktion mit Singulett-Sauerstoff zunächst zur Bildung eines Endo- oder Exoperoxides kommen kann. Als Hauptprodukte des Oxidationsprozesses konnten 3,10- und 1,12-Perylenchinon identifiziert werden.^[6]

Aufgrund dieser bezüglich Terrylen unbefriedigenden Situation haben wir quantenchemische Rechnungen^[7] an einer Reihe von möglichen Produktstrukturen durchgeführt. Die Struktur **I** in Abbildung 2 entspricht dem einzig möglichen Exoperoxid, die Struktur **II** einem Endoperoxid, das durch einen Angriff auf die zentrale Naphthalineinheit entsteht. Die quantenchemischen Rechnungen ergeben, dass es sich bei dem Exoperoxid **I** um eine stabile Struktur

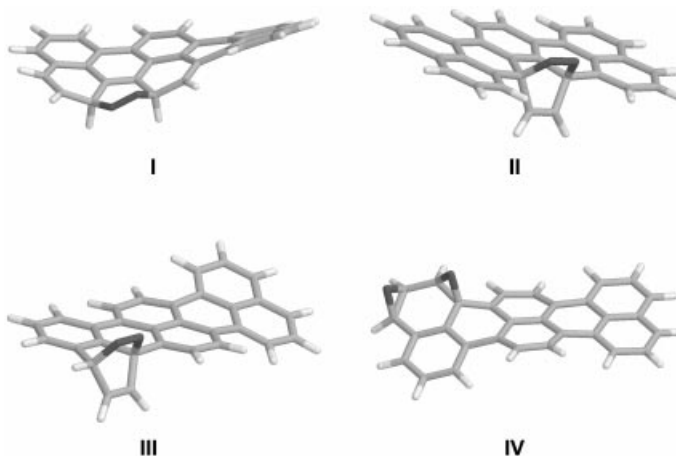


Abbildung 2. Strukturen der Grundzustände des Exoperoxids **I**, des Endoperoxids **III** und des Diepoxids **IV** von Terrylen aus quantenchemischen Ab-initio-Rechnungen im Vakuum.^[7] Die dunklen Segmente bezeichnen die Sauerstoff enthaltenden Ringe. Im Falle des Endoperoxids **II** konvergierte die Strukturoptimierung nicht. Deshalb sind die Verbindungen **I**, **III** und **IV** aller Voraussicht nach stabil, während dies für **II** nicht zutrifft.

handelt. Für das Endoperoxid **II** konvergieren die Rechnungen dagegen nicht. Die Berechnung der S_0 - S_1 -Übergangsenergien^[7] von Terrylen und seinem Exoperoxid **I** führt zu dem Ergebnis, dass bei letzterem eine Blauverschiebung um 100 nm vorliegt. Darauf aufbauend folgern wir, dass es sich bei **I** um das Hauptprodukt (80 %) handelt, dessen Absorption nicht mehr in Resonanz mit der Anregungswellenlänge von 488 nm ist. Die Blauverschiebung der Absorption führt

also zum irreversiblen Einbruch des Fluoreszenzsignals, wie er z.B. in Abbildung 1a zu sehen ist. Man könnte auch vermuten, dass die irreversiblen Dunkelzustände durch Photoprodukte hervorgerufen werden, die nicht mehr fluoreszieren statt aus der Resonanz verschoben zu sein. Dieses Szenario erscheint unwahrscheinlich, da sich „dunkle“ Photooxidationsprodukte, die weiterhin Licht absorbieren, typischerweise in fluoreszierende Produkte umlagern.^[8]

Führt die Photooxidation von Terrylen zu experimentell nachweisbaren spektralen Verschiebungen, wird in Bezug auf die zeitliche Entwicklung der Fluoreszenzintensität und -spektren eine Abfolge von Ereignissen gefunden (siehe Abbildung 1c, d), die für alle Moleküle gleich ist. Nach einem vorübergehenden Dunkelzustand emittieren die Moleküle mit unterschiedlicher Signalintensität, und die zugehörigen Spektren sind in ihrer Gesamtheit verschoben. Diese spektralen Verschiebungen weisen eine Verteilung auf: Neben der bereits erwähnten Blauverschiebung um 40 nm treten auch stärkere (70 nm) und schwächere Blauverschiebungen (10 nm) auf. In einigen Fällen wird sogar eine Rotverschiebung (25 nm) beobachtet. Diese Resultate weisen darauf hin, dass die Photooxidation von Terrylen zu mehreren verschiedenen Produkten führt. Da von den Produkten, die zu einer nachweisbaren spektralen Verschiebung führen, das um 40 nm blauverschobene Produkt am häufigsten auftritt (Gesamtausbeute 7.6 %), soll im Folgenden die Diskussion darauf beschränkt werden.

Endoperoxide von aromatischen Kohlenwasserstoffen sind dadurch gekennzeichnet, dass sie kein Fluoreszenzlicht emittieren.^[8] Sie können sich jedoch bei Lichtbestrahlung in die Ausgangsverbindungen oder fluoreszierende Sekundärprodukte umlagern.^[8] Welcher dieser Reaktionswege beschritten wird und welche Sekundärprodukte gebildet werden, hängt in starkem Maße von der Wellenlänge des eingestrahnten Lichts ab.^[8] Zur Erklärung des vorübergehenden Dunkelzustandes, wie er z.B. in Abbildung 1c auftritt, postulieren wir daher die Bildung eines nichtfluoreszierenden Endoperoxides. Es zeigt sich, dass für alle Moleküle, die einen nachweisbaren reversiblen Dunkelzustand durchlaufen, ein fluoreszierendes Sekundärprodukt gefunden wird.

Gemäß unserer Modellvorstellungen gehen wir davon aus, dass das nichtfluoreszierende Endoperoxid weiterhin das Laserlicht absorbiert. Diese Voraussetzung ist erfüllt, wenn sich das Endoperoxid in den *para*-Positionen einer der beiden äußeren Naphthalineinheiten bildet (Struktur **III**, Abbildung 2). Quantenchemischen Rechnungen^[7] zufolge ist diese Struktur stabil und führt zu einer Blauverschiebung von 70 nm. (Die Rechnungen zeigen auch, dass nur das *para*-Endoperoxid stabil ist.) Für weiterführende Betrachtungen erwies es sich als notwendig, zusätzlich zu den quantenchemischen Rechnungen im Vakuum, ausgewählte Produktstrukturen in die *p*-Terphenylmatrix einzubauen und mit Hilfe von Moleküldynamik(MD)-Simulationen die Lösungsmittelverschiebungen abzuschätzen. Da diese Größen gewöhnlich sehr empfindlich auf die verwendeten Potentiale reagieren, ist es günstig, dass die Verschiebungen gegenüber denen von reinem Terrylen relativ groß sind. Weiterhin können wir auf eine bereits optimierte Beschreibung für Terrylen in *p*-Terphenyl zurückgreifen.^[9] Für den Sauerstoff wurden be-

kannte Potentiale wie OPLS^[10] benutzt. Auf der Grundlage dieser Simulationen liegt im Einklang mit den quantenchemischen Rechnungen die spektrale Verschiebung des Endoperoxides **III** gegenüber Terrylen zwischen 75 und 100 nm.^[11]

Unser Modell wird auch durch den Befund gestützt, dass die Absorption des Diels-Alder-Addukts von Tetra-*tert*-butylterrylen und Acetylendicarbonsäurediethylester, eines Strukturanalogons von **III**, um 70 nm blauverschoben ist, wobei die Form des Spektrums weitgehend erhalten bleibt.^[12] Verbindung **III** sollte daher bei einer Anregungswellenlänge von 488 nm noch absorbieren.

In genauen Untersuchungen von Rigaudy et al.^[5] konnte für Anthracen und einige seiner Derivate nachgewiesen werden, dass der erste Schritt der photochemischen Umlagerung der Endoperoxide in der homolytischen Spaltung der O-O-Bindung besteht. Diese diradikalische Zwischenstufe lagert sich primär in ein Diepoxid um, das durch weitere Umlagerungen stabilisiert werden kann. In Anlehnung an diese Befunde könnte das Produkt mit um 40 nm blauverschobenem Spektrum (Abbildung 1d) dem Diepoxid **IV** (Abbildung 2) entsprechen, das nach unseren Rechnungen eine stabile Verbindung ist. Die spektralen Verschiebungen gegenüber dem Terrylen-Spektrum, die sowohl mit quantenchemischen Rechnungen im Vakuum^[7] als auch mit MD-Simulationen^[11] im Kristall ermittelt werden, betragen 70 bzw. 30–55 nm, womit unser Modell weiter bestätigt wird. Während also das Diepoxid eine plausible Struktur ist, ist es momentan nicht möglich, entsprechend abgesicherte Strukturvorschläge für die weiteren, vorher erwähnten fluoreszierenden Sekundärprodukte abzuleiten.

Nach der Bildung des fluoreszierenden Sekundärprodukts (Abbildung 1c) bricht die Emission nach weiteren 10 s irreversibel zusammen. Die Ursache dafür liegt wahrscheinlich in einer weiteren Photooxidation, die die Produktabsorption aus der Resonanz mit der Anregungswellenlänge verschiebt. Diese Annahme beruht auf dem Befund, dass die Lebenszeit der fluoreszierenden Sekundärprodukte im Mittel deutlich länger wird, wenn sofort nach ihrer Bildung entweder die Probe mit Argon gespült oder die Bestrahlung unterbrochen wird.

In einigen Fällen ist es auch gelungen, den sukzessiven Angriff mehrerer Sauerstoffmoleküle anhand von Intensitätsänderungen und spektralen Verschiebungen zu erkennen. In Abbildung 3 folgt der Bildung des Sekundärproduktes (ca. 22 s), das wiederum durch eine Blauverschiebung des Spektrums um 40 nm gekennzeichnet ist, bei ca. 29 s ein Dunkelzustand. Wenn dieses Molekül wieder Licht emittiert, findet sich eine weitere Blauverschiebung um 40 nm, sodass eine Gesamt-Blauverschiebung von 80 nm gegenüber dem Terrylen-Spektrum resultiert. Aus der spektralen Verschiebung folgern wir, dass sich das zweite Sauerstoffmolekül an die gleiche Naphthalineinheit addiert hat, die bereits vom ersten Sauerstoffmolekül angegriffen wurde (**IV**, Abbildung 2). Nach einem weiteren reversiblen Dunkelzustand bei ca. 43 s bricht das Signal irreversibel zusammen, was wir auf die Addition eines dritten Sauerstoffmoleküls und der damit verbundenen spektralen Verschiebung zurückführen.

Die selbstsensibilisierte Photooxidation eines einzelnen Fluorophors kann anhand der Veränderungen der Fluores-

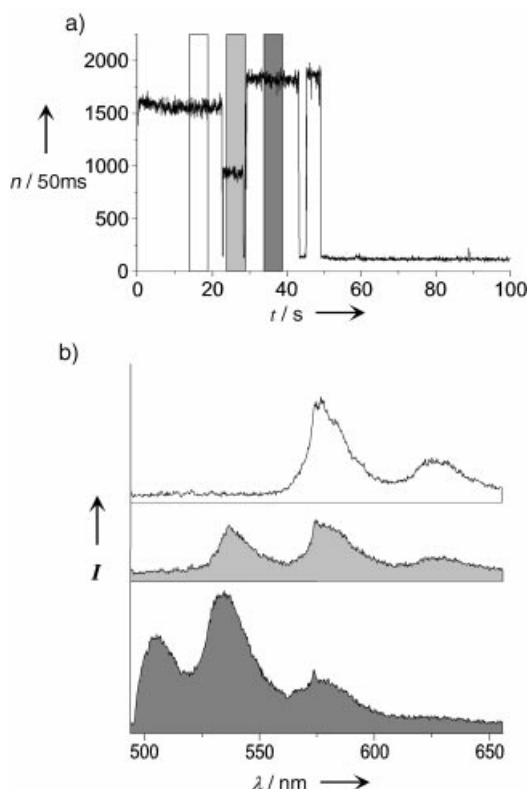


Abbildung 3. a) Emissionszeitspur eines einzelnen Terrylenmoleküls in *p*-Terphenyl an der Luft ($\lambda_{\text{exc}} = 488 \text{ nm}$, $I = 26.5 \text{ kW cm}^{-2}$, n = Zahl der registrierten Fluoreszenzphotonen). Nach den ersten beiden Dunkelzuständen emittiert das Molekül jeweils mit einer anderen Signalintensität. Nach ungefähr 43 s tritt ein weiterer reversibler Dunkelzustand auf, und nach einer kurzen Emissionsperiode bricht das Signal schließlich irreversibel zusammen. b) Fluoreszenzspektren, die während der in a) markierten Zeitintervalle aufgenommen wurden. Nach dem ersten Dunkelzustand ist das Spektrum um 40 nm blauverschoben, nach dem zweiten um insgesamt 80 nm. Die spektralen Daten unterhalb von 510 nm repräsentieren die Faltung des Emissionsspektrums mit der spektralen Charakteristik des Detektionssystems.

zenzintensität und der spektralen Verschiebungen erkannt und verfolgt werden. Dabei werden mehrere verschiedene Photoprodukte und Reaktionswege gefunden, die durch Ensembleexperimente nicht leicht zugänglich wären. Beispielhaft dafür sei die Mehrfachoxidation ein- und desselben Terrylenmoleküls genannt. Als ein wichtiges Ergebnis derartiger Untersuchungen ist langfristig ein verbessertes Verständnis des „Photobleichens“ und des photooxidativen Abbaus von aromatischen Kohlenwasserstoffen unter Umgebungsbedingungen zu erwarten. Darüber hinaus verspricht die Untersuchung chemischer Reaktionen mit einzelnen Molekülen neue Erkenntnisse im Hinblick auf Mechanismen, Produktverteilungen und die Kinetik dieser Reaktionen.^[1]

Experimentelles

Dünne, mit Terrylen dotierte *p*-Terphenyl-Plättchen werden durch Cosublimation hergestellt. In einem typischen Einzelmolekülexperiment wird zunächst mit einem invertierten Konfokalmikroskop ein Fluoreszenzbild ($10 \times 10 \mu\text{m}$) aufgenommen, indem die Probe durch den Objektivfokus (Numerische Apertur = 0.9) gefahren wird. Dann wird die Probenstelle mit dem zu untersuchenden Molekül im Objektivfokus positioniert, um

Fluoreszenzzeitpuren und -spektren dieses Moleküls aufzuzeichnen. Durch Verwendung eines Zwei-Kanal-Detektionssystems kann das Fluoreszenzlicht mit einer APD (avalanche photodiode) detektiert (Fluoreszenzzeitpuren) und simultan durch einen Spektrographen auf eine mit flüssigem Stickstoff gekühlte CCD-Kamera abgebildet werden (Fluoreszenzspektren). Das Mikroskop ist so aufgebaut, dass die Probe mit Luft, Sauerstoff oder Argon gespült werden kann.

Eingegangen am 29. Mai 2001 [Z17197]

- [1] a) M. M. Collinson, M. R. Wightman, *Science* **1995**, 268, 1883–1885; b) H. P. Lu, L. Xun, X. S. Xie, *Science* **1998**, 282, 1877–1882.
- [2] a) O. Panzer, W. Göhde, U. C. Fischer, H. Fuchs, K. Müllen, *Adv. Mater.* **1998**, 10, 1469–1472; b) L. Fleury, B. Sick, G. Zumofen, B. Hecht, U. P. Wild, *Mol. Phys.* **1998**, 95, 1333–1338; c) J. Yu, D. Hu, P. F. Barbara, *Science* **2000**, 289, 1327–1330.
- [3] F. Kulzer, F. Koberling, T. Christ, A. Mews, T. Basché, *Chem. Phys.* **1999**, 247, 23–34.
- [4] N. J. Turro, *Modern Molecular Photochemistry*, Benjamin/Cummings, Menlo Park, **1978**.
- [5] E. Afshari, H. D. Brauer, R. Schmidt, M. Lachgar, J. Rigaudy, *J. Photochem. Photobiol.* **1992**, 63, 319–325.
- [6] B. White, M. Nowakowska, J. E. Guillet, *J. Photochem. Photobiol. A* **1989**, 50, 147–156.
- [7] Für die Grundzustände der Photooxidationsprodukte von Terrylen (**I–IV**, Abbildung 2) wurden Ab-initio-Rechnungen (4-31G-Basis) mit dem Programm GAMESS durchgeführt. Semiempirische Rechnungen (AM1 und MNDO) auf dem RHF-Niveau mit dem Programm MOPAC führten im Falle der stabilen Verbindungen **I**, **III** und **IV** zu den gleichen Strukturen im elektronischen Grundzustand. Elektronische Übergangsenergien wurden mit semiempirischen Methoden unter Einschluss von Konfigurationswechselwirkungen (Einfach- und Zweifachanregungen) berechnet.
- [8] R. Schmidt, H. D. Brauer, *J. Photochem.* **1986**, 34, 1–12.
- [9] P. Bordat, R. Brown, *Chem. Phys. Lett.* **2000**, 331, 439–445.
- [10] W. L. Jorgensen, D. S. Maxwell, J. Tirado-Rives, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 11225–11236.
- [11] Um Lösungsmittelverschiebungen der Photoprodukte von Terrylen aus MD-Simulationen zu erhalten, wurde in erster Näherung die berechnete Dispersionsenergie des elektronischen Grundzustandes von Terrylen in *p*-Terphenyl mit der Lösungsmittelverschiebung gleichgesetzt. Diese Vorgehensweise liefert einen Skalierungsfaktor, mit dem die Lösungsmittelverschiebung der Photoprodukte **III** und **IV** abgeschätzt werden kann. (Eine genauere Beschreibung dieses Ansatzes werden wir an anderer Stelle veröffentlichen.)
- [12] K.-H. Koch, Dissertation, Universität Mainz, **1990**.