

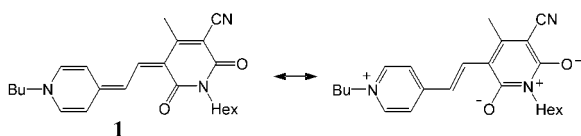
## Dimerisierungsgleichgewichte

## Große elektrische Feldeffekte auf die dipolare Aggregation von Merocyaninfarbstoffen\*\*

Rüdiger Wortmann,\* Ulrich Rösch, Mesfin Redi-Abshiro und Frank Würthner\*

Professor Wolfgang Liptay zum 75. Geburtstag gewidmet

Die Effekte externer elektrischer Felder auf makroskopische Systeme, Phasen mit chemischen Gleichgewichten eingeschlossen, sind von grundlegendem Interesse in der chemischen Thermodynamik.<sup>[1]</sup> Allgemeine thermodynamische Gleichungen zur Beschreibung von Dielektrika variabler Zusammensetzung in externen elektrischen Feldern wurden von Koenig<sup>[2]</sup> auf der Grundlage der Guggenheim'schen Untersuchungen<sup>[3]</sup> entwickelt. Auch wurden dynamische Effekte gepulster elektrischer Felder untersucht und zur Untersuchung schneller Reaktionen und dielektrischer Relaxationsphänomene im Zusammenhang mit chemischen Prozessen verwendet.<sup>[4–6]</sup> Der Einfluss biologischer Membranpotentiale auf die Dimerisierung eines Fluoreszenzfarbstoffs wurde von Webb und Dragsten untersucht.<sup>[7]</sup> Liptay et al. erforschten den Effekt elektrischer Felder auf die Bildung von Charge-Transfer(CT)-Komplexen.<sup>[8]</sup> Hier berichten wir über die Beobachtung eines ungewöhnlich großen elektrischen Feldeffektes auf das Dimerisierungsgleichgewicht des stark dipolaren Merocyaninfarbstoffs **1**.

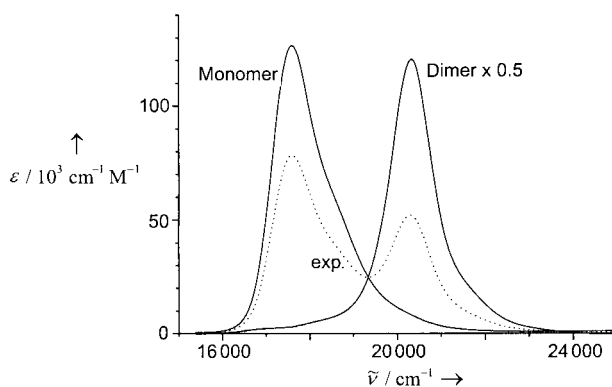


Die elektronische Struktur von Merocyaninfarbstoffen vom Typ **1** mit elektronenschiebenden und elektronenziehenden Substituenten wird oftmals mithilfe eines Zwei-Zustands-Valenzbindungsmodells beschrieben. Dieses einfache Modell nimmt eine Resonanz neutraler und zwitterio-

nischer Strukturen an und ermöglicht eine qualitative Interpretation von Phänomenen wie Solvatochromie und Bindungslängenalternanz.<sup>[9]</sup> Die elektronische Struktur der Farbstoffe variiert zwischen der „neutralen“ Form (**1**; links) und der „zwitterionischen“ Form (rechts). Farbstoffe mit gleichen Beiträgen der neutralen und zwitterionischen Form befinden sich im so genannten „Cyaninlimit“. Das Zwei-Zustands-Valenzbindungsmodell wurde kritisch auf einem höheren theoretischen Niveau diskutiert.<sup>[10]</sup>

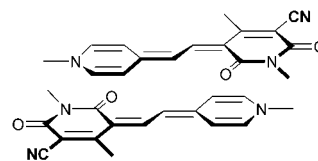
Merocyaninfarbstoffe wurden intensiv untersucht auf der Suche nach erfolgversprechenden Chromophoren für elektrooptisch aktive Materialien wie elektrooptische und photorefraktive Polymere.<sup>[11]</sup> Es wurde gezeigt, dass die photorefraktive Gütezahl der Farbstoffe nahe am Cyaninlimit ihr Maximum hat, und nach diesem Prinzip optimierte Chromophore wurden vorgestellt.<sup>[12]</sup> Wegen des zwitterionischen Charakters der Farbstoffe nahe und jenseits des Cyaninlimits sind ihre Dipolmomente sehr groß. Dies kann zur Bildung von Dimeren durch dipolare Aggregation sowohl in Polymeren als auch in flüssiger Lösung führen.<sup>[13]</sup>

Die Dimerenbildung ist besonders ausgeprägt beim Farbstoff **1** und kann sogar in verdünnter Dioxanlösung auftreten. Das Absorptionsspektrum ist in Abbildung 1 dargestellt und



**Abbildung 1.** Optisches Absorptionsspektrum (....., „exp“) einer Lösung von **1** in Dioxan ( $c_{0M} = 5.16 \times 10^{-6}$  M,  $T = 298$  K) und die durch Regression erhaltenen Spektren des reinen Monomers und Dimers (—).

zeigt zwei konzentrationsabhängige Banden mit einem klaren isosbestischen Punkt über einen breiten Konzentrationsbereich. Die Konzentrationsabhängigkeit der Banden deutet ein Gleichgewicht  $2M \rightleftharpoons D$  zwischen nur zwei Spezies aus monomeren (M) und dimeren (D) Farbstoffeinheiten an. Die Intensität der Monomerenbande nimmt mit zunehmender Konzentration ab, die der Dimerenbande zu. Die Dimerenbande ist bezüglich der Monomerenbande hypsochrom verschoben, was typisch für Aggregate vom H-Typ ist. Dies



**Schema 1.** Antiparallele Anordnung der dipolaren Farbstoffmoleküle.

[\*] Prof. Dr. R. Wortmann, Dipl.-Chem. U. Rösch, Dipl.-Chem. M. Redi-Abshiro  
Institut für Physikalische Chemie  
Technische Universität Kaiserslautern  
Erwin-Schrödinger-Straße, 67633 Kaiserslautern (Deutschland)  
Fax: (+49) 631-2052187  
E-mail: ruediger.wortmann@chemie.uni-kl.de  
Prof. Dr. F. Würthner  
Institut für Organische Chemie, Universität Würzburg  
Am Hubland, 97074 Würzburg (Deutschland)  
Fax: (+49) 931-8884756  
E-mail: wuerthner@chemie.uni-wuerzburg.de

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Volkswagen-Stiftung und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Wir danken unseren Erasmus-Studenten Jordi Bonet, Murcia, und Ewan Bennet, Glasgow, für die Ausführung einiger Experimente.

wurde auf eine (nahezu) antiparallele Anordnung der dipolaren Farbstoffmoleküle wie in Schema 1 zurückgeführt.<sup>[13]</sup>

Eine quantitative Analyse der Konzentrationsabhängigkeit durch nichtlineare Ausgleichsrechnung ermöglicht eine Entfaltung der optischen Absorption in reine Monomeren- und Dimerenspektren (Abbildung 1). Dieser Analyse liegt folgendes Dimerisierungsmodell<sup>[13,14]</sup> zugrunde [Gl. (1) und (2)]:

$$K_c = \frac{c_D}{c_M^2} \quad (1)$$

$$c_M = \frac{\sqrt{8 K_c c_{0M} + 1} - 1}{4 K_c} \quad (2)$$

$K_c$  bezeichnet die Dimerisierungskonstante,  $c_M$  und  $c_D$  die Konzentrationen von Monomer und Dimer und  $c_{0M}$  die Anfangskonzentration des Monomers. Der Absorptionskoeffizient der Farbstofflösungen kann als Summe von Monomer- und Dimerbeiträgen ausgedrückt werden ( $K = M, D$ ) [Gl. (3)].

$$a = \sum_K \varepsilon_K c_K \quad (3)$$

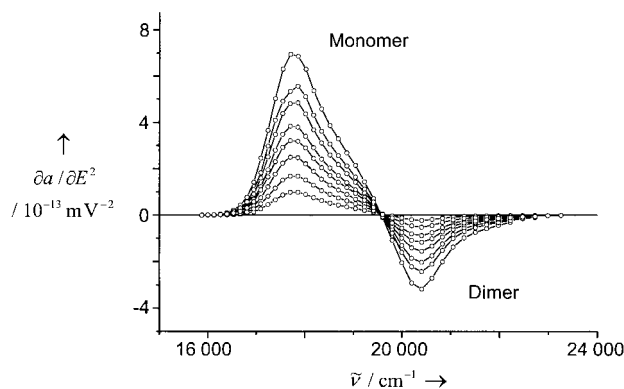
$\varepsilon_M$  und  $\varepsilon_D$  sind die molaren dekadischen Absorptionskoeffizienten des Monomers bzw. Dimers. Die Ausgleichsrechnung liefert die Spektren des reinen Monomers und Dimers und den Wert der Dimerisierungskonstanten  $K_c = 112000 \text{ M}^{-1}$  in Dioxan bei 298 K (Abbildung 1).

Ein interessanter Aspekt ist nun, ob und inwieweit eine derartige Aggregation durch interne oder externe elektrische Felder beeinflusst werden kann. Der Nachweis eines solchen Einflusses ist von großer Bedeutung für die Optimierung photorefraktiver Polymere. Solche Materialien arbeiten bei hohen elektrischen Feldern, und die Dimerenbildung in ihnen wurde bereits nachgewiesen.<sup>[12]</sup> Für den direkten Nachweis eines Einflusses elektrischer Felder auf das Aggregationsgleichgewicht von **1** verwenden wir hier die empfindliche Methode der elektrooptischen Absorptionsmessung (EOAM).<sup>[15]</sup>

Bei EOAM bestimmt man den Einfluss eines externen elektrischen Feldes auf den dekadischen Absorptionskoeffizienten  $a = \varepsilon c$  einer verdünnten Lösung eines Farbstoffs mit molarem dekadischen Absorptionskoeffizienten  $\varepsilon$  und Konzentration  $c$ . Die Messungen werden für zwei Polarisationsrichtungen des einfallenden Lichtes (parallel ( $\phi = 0^\circ$ ) und senkrecht ( $\phi = 90^\circ$ ) zum angelegten Feld) und für eine Reihe von Wellenzahlen  $\tilde{\nu}$  innerhalb der Absorptionsbande ausgeführt. Der Effekt des elektrischen Feldes  $E$  auf den Absorptionskoeffizienten wird bis zur zweiten Ordnung durch die Größe  $L(\phi, \tilde{\nu})$  beschrieben, die die durch das Feld induzierte relative Änderung der optischen Absorption wiedergibt [Gl. (4)].<sup>[15]</sup>

$$L(\phi, \tilde{\nu}) = \frac{1}{a} \frac{\partial a}{\partial E^2} \quad (4)$$

Anwendung externer Felder auf verdünnte Lösungen von **1** ergaben in der Tat einen bemerkenswerten Einfluss auf die



**Abbildung 2.** Elektrische Feldeffekte auf den Absorptionskoeffizienten von Lösungen von **1** in Dioxan bei unterschiedlichen Konzentrationen ( $c_{0M} = 1.05, 1.88, 2.93, 3.69, 4.70, 6.11, 7.62, 9.42 \times 10^{-6} \text{ M}$ ;  $T = 298 \text{ K}$ ;  $\phi = 0^\circ$ ).

optische Absorption. Abbildung 2 zeigt die Ergebnisse eines EOAM-Experiments für parallele Polarisation ( $\phi = 0^\circ$ ). Der Absorptionskoeffizient  $a$  der Lösung wird im Bereich der Dimerenbande deutlich reduziert, während er im Bereich der Monomerenbande ansteigt.

Zur quantitativen Analyse dieses experimentellen Befunds müssen sowohl die Feldabhängigkeit der molaren Absorptionskoeffizienten  $\varepsilon_K$  als auch die Feldabhängigkeit der Gleichgewichtskonzentrationen  $c_K$  von Monomer und Dimer ( $K = M, D$ ) berücksichtigt werden [Gl. (5)]:

$$\frac{\partial a}{\partial E^2} = \sum_K \left( c_K \frac{\partial \varepsilon_K}{\partial E^2} + \varepsilon_K \frac{\partial c_K}{\partial E^2} \right) \quad (5)$$

Die Ableitung von  $\varepsilon_K$  nach dem Quadrat der elektrischen Feldstärke in Gleichung (5) wird durch die von Liptay<sup>[15]</sup> entwickelte Theorie der Elektrochromie beschrieben. Bei dipolaren Molekülen setzen sich die Hauptbeiträge aus dem Orientierungseffekt, der durch die partielle Ausrichtung der dipolaren Farbstoffmoleküle entsteht, und dem Bandenverschiebungseffekt zusammen, der auf einer mit dem Anregungsprozess einhergehenden Ladungsumverteilung (Dipolmomentänderung) beruht.<sup>[16]</sup> Große Elektrochromie-Signale sind nur für das ausgeprägt dipolare Monomer zu erwarten, während die Elektrochromie des Dimers wegen des kleinen Dipolmoments der (nahezu) antiparallelen Anordnung der monomeren Untereinheiten gering sein sollte. Eine multilineare Regression des EOAM-Spektrums  $L\varepsilon/\tilde{\nu}$  auf der Grundlage des optischen Absorptionsspektrums  $\varepsilon/\tilde{\nu}$  und dessen erster und zweiter Ableitung liefert einen Satz von sechs Koeffizienten,<sup>[15]</sup> von denen im Falle dipolarer Moleküle üblicherweise aber nur drei ( $E, F$  und  $G$ ) signifikant sind. Diese Koeffizienten können hier wie folgt näherungsweise berechnet werden [Gl. (6) und (7)].<sup>[11]</sup>

$$E = f_0^2 \mu_g^2 (3 \cos^2 \alpha - 1) / (k_B T)^2 \quad (6)$$

$$F = G = f_0^2 \mu_g \Delta \mu \cos \alpha / (k_B T) \quad (7)$$

Hierbei ist  $\mu_g$  das Dipolmoment im elektronischen Grundzustand,  $\Delta \mu$  die Dipolmomentänderung bei Anregung

in den Franck-Condon(FC)-Anregungszustand,  $\alpha$  der Winkel zwischen Übergangsdipolmoment und Grundzustandsdipolmoment,  $k_B$  die Boltzmann-Konstante,  $f_0$  ein statischer lokaler Feldfaktor und  $T$  die Temperatur. Es wurde in den Gleichungen (6) und (7) angenommen, dass das Übergangsdipolmoment und die Dipolmomentänderung parallel liegen, wie dies bei intensiven CT-Banden bei ausgedehnten Donor-Acceptor-substituierten  $\pi$ -Systemen zumeist der Fall ist.<sup>[11]</sup> Die Koeffizienten  $F$  und  $G$  sind in dieser Näherung gleich;  $f_0$  wird in dieser Arbeit durch den Lorentz-Faktor genähert.

Die Ableitung der Gleichgewichtskonzentrationen  $c_K$  in Gleichung (5) kann nach der Theorie von Koenig<sup>[2]</sup> beschrieben werden. Unter Berücksichtigung lokaler Feldeffekte gilt Gleichung 8.

$$\left(\frac{\partial \ln K_c}{\partial E}\right)_{p,T} = \frac{f_0^2 E}{3 k_B^2 T^2} \sum_K \nu_K \mu_{gK}^2 \quad (8)$$

$\nu_K$  bezeichnet die stöchiometrischen Koeffizienten (für die Dimerisierungsreaktion:  $\nu_M = -2$  und  $\nu_D = 1$ ). Nach Gleichung (8) ist die treibende Kraft für die Verschiebung des chemischen Gleichgewichts durch äußere elektrische Felder die Stabilisierung der dipolaren Spezies im Feld. Vernachlässigt man das kleine Dipolmoment  $\mu_{gD}$  des Dimers, folgt mit den Gleichungen (1) und (2) für die relativen Feldabhängigkeiten der Monomeren- und Dimerkonzentration in zweiter Ordnung [Gl. (9) und (10)]:

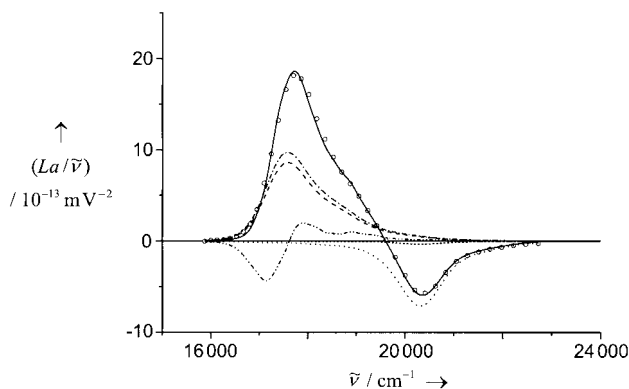
$$\frac{1}{c_M} \frac{\partial c_M^E}{\partial E^2} = \frac{c_{0M} - c_M}{(2 c_{0M} - c_M)} \frac{f_0^2 \mu_{gM}^2}{3 k_B^2 T^2} \quad (9)$$

$$\frac{1}{c_D} \frac{\partial c_D^E}{\partial E^2} = - \frac{c_M}{(2 c_{0M} - c_M)} \frac{f_0^2 \mu_{gM}^2}{3 k_B^2 T^2} \quad (10)$$

Nach diesen Gleichungen bewirkt ein externes Feld eine Zunahme der Monomerenkonzentration auf Kosten der Dimerkonzentration.

Abbildung 3 zeigt das Ergebnis einer Bandenformanalyse des EOAM-Spektrums unter Berücksichtigung sowohl der Effekte auf den Absorptionskoeffizienten  $\epsilon_K$  [Gl. (6) und (7)] als auch der Gleichgewichtskonzentrationen  $c_K$  [Gl. (9) und (10)]. Die Regression erfolgte auf der Grundlage der präzise bestimmten Spektren des reinen Monomers und Dimers (Abbildung 1) und deren ersten Ableitungen. Die EOAM-Experimente wurden bei acht unterschiedlichen Ausgangskonzentrationen ausgeführt (siehe Legende von Abbildung 2). Die Regressionsergebnisse sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Das EOAM-Spektrum des Monomer/Dimer-Bandensystems von **1** in Abbildung 3 kann wie folgt interpretiert werden: Die starke Zunahme der Absorption im Bereich der Monomerenbande ist hauptsächlich auf den positiven Elektrodichroismus [Gl. (6)], der auf der Ausrichtung der dipolaren Monomerenmoleküle im angelegten Feld beruht, und die Zunahme der Monomerenkonzentration [Gl. (9)] zurückzuführen, die durch die feldinduzierte Dissoziation des Dimers entsteht. Bemerkenswerterweise ist letzterer Effekt nahezu ebenso groß wie der elektrodichroitische. Ein kleinerer Beitrag im Bereich der Monomerenbande ist auf den



**Abbildung 3.** Bandenformanalyse des elektrooptischen Absorptionsspektrums von **1** in Dioxan ( $c_{0M} = 3.69 \times 10^{-6}$  M;  $T = 298$  K;  $\phi = 0^\circ$ ). Die Abbildung zeigt experimentelle Datenpunkte  $\circ$  und die multilinäre Regressionskurve (—). Das Spektrum setzt sich zusammen aus Teilbeiträgen beruhend auf dem Elektrodichroismus von Monomer (---) und Dimer (----), der Bandenverschiebung des Monomers (---) und den feldinduzierten Konzentrationsänderungen von Monomer (---) und Dimer (.....).

**Tabelle 1:** Ergebnisse konzentrationsabhängiger elektrooptischer Absorptionsmessungen am Merocyaninfarbstoff **1** in Dioxan ( $T = 298$  K).

Parameter	Monomer	Dimer
$E$ [ $10^{-20}$ V $^{-2}$ m $^2$ ]	$81\,400 \pm 1600$	$-5972 \pm 1400$
$F$ [ $10^{-40}$ CV $^{-1}$ m $^2$ ]	$-5780 \pm 240$	—
$G$ [ $10^{-40}$ CV $^{-1}$ m $^2$ ]	$-5056 \pm 240$	—
$\mu_g$ [ $10^{-30}$ Cm]	$59 \pm 1^{[a]}$	$22 \pm 3^{[b]}$
$\mu_g^{[c]}$ [ $10^{-30}$ Cm]	$69 \pm 2$	—
$\mu_g^{[d]}$ [ $10^{-30}$ Cm]	$69 \pm 1$	—
$\Delta\mu$ [ $10^{-30}$ Cm]	$-27 \pm 2$	—

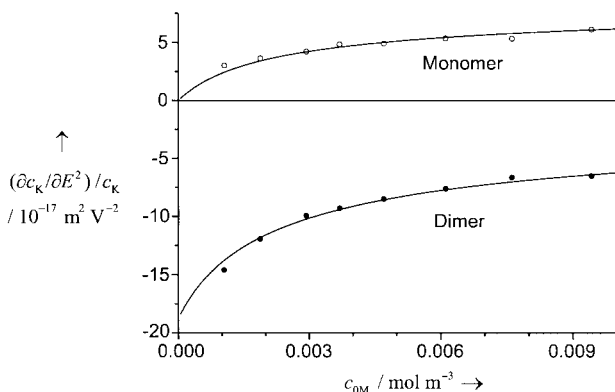
[a] Nach Gleichung (6) unter der Annahme  $\alpha = 0^\circ$ . [b] Nach Gleichung (6) unter der Annahme  $\alpha = 90^\circ$ . [c] Nach Gleichung (9). [d] Nach Gleichung (10).

Bandenverschiebungseffekt [Gl. (7)] durch die Dipolmomentänderung bei elektronischer Anregung zurückzuführen. Die Auswertung der Regressionskoeffizienten  $E$ ,  $F$  und  $G$  des Monomers liefert dessen Grundzustandsdipolmoment und Dipolmomentänderung. Bei den Rechnungen wurde für den Winkel in Gleichungen (6) und (7)  $\alpha = 0^\circ$  angenommen. Es ergibt sich ein großes Grundzustandsdipolmoment für das Monomer. Die Dipolmomentänderung ist negativ, d.h., die Absorptionsbande erfährt im externen Feld eine hypsochrome Verschiebung. Die negative Dipolmomentänderung stimmt mit der beobachteten negativen Solvatochromie<sup>[16]</sup> dieser Verbindung überein.

Das negative elektrooptische Signal im Spektralbereich der Dimerenbande (Abbildung 3) ist beinahe vollständig auf die feldinduzierte Verringerung der Dimerkonzentration zurückzuführen. Da die Monomerdipolmomente sich gegenseitig aufheben, ist für das Dimer nur ein kleines Dipolmoment zu erwarten. In der Tat ergibt die Regression nur einen kleinen negativen Elektrodichroismus-Beitrag in der Dimerenbande (Abbildung 3). Aus dem Koeffizienten  $E$  des Dimers resultiert ein Dipolmoment von nur  $22 \times 10^{-30}$  Cm unter der Annahme, dass das Dipolmoment senkrecht zum Übergangsdipolmoment steht ( $\alpha = 90^\circ$  in Gleichung (6)).

chung (6)). Innerhalb der experimentellen Fehlergrenzen wird keine signifikante Bandenverschiebung und damit keine Dipolmomentänderung des Dimers beim Anregungsprozess nachgewiesen. Dies ist in Einklang mit der Vorstellung eines stark gekoppelten excitonischen Zustands und vollständiger Delokalisation der Anregungsenergie.<sup>[13]</sup>

Abbildung 4 illustriert die Ergebnisse für die relativen feldinduzierten Änderungen der Konzentrationen  $c_M$  und  $c_D$ .



**Abbildung 4.** Relative Feldabhängigkeiten von Monomeren- und Dimerkonzentration, erhalten durch elektrooptische Absorptionsmessungen bei unterschiedlichen Konzentration (siehe Legende der Abbildung 2). Die Kurven wurden nach Gleichungen (9) und (10) mit  $\mu_{gM} = 69 \times 10^{-30}$  C m berechnet.

An die experimentellen Daten wurden anhand der funktionalen Abhängigkeiten die Gleichungen (9) und (10) angepasst. Es ergibt sich eine ausgezeichnete Übereinstimmung mit den theoretischen Voraussagen, jedoch ist das gefundene Dipolmoment des Monomers größer als das aus dem Elektrodichroismus nach Gleichung (6) erhaltene (Tabelle 1). Diese Diskrepanz ist vermutlich auf einen nichtverschwindenden Winkel  $\alpha$  zwischen dem Übergangsdipolmoment und dem Grundzustandsdipolmoment zurückzuführen.

Die elektrische Feldstärke bei EOAM-Experimenten liegt normalerweise in der Größenordnung von  $E = 10^6$  V m<sup>-1</sup>. Nach den Gleichungen (9) und (10) verschiebt ein solches Feld das Dimerisierungsgleichgewicht von **1** um etwa 0.01 % bei einer Gleichgewichtskonzentration von  $c_M = c_{0M}/2$ . Der Nachweis solch kleiner Konzentrationsänderungen erfordert den Einsatz von Lock-in-Verstärkern. Die elektrischen Feldstärken in organischen photorefraktiven oder elektrooptischen Polymeren erreichen jedoch Werte bis zu  $E = 10^8$  V m<sup>-1</sup>. Das Dimerisierungsgleichgewicht in solchen Materialien kann somit um einige 10 % verschoben werden – mit substanziellen Effekten auf die Brechungsindexmodulation.

Zusammenfassend haben wir den Effekt eines äußeren elektrischen Feldes auf das Aggregationsgleichgewicht eines

Merocyaninfarbstoffs durch elektrooptische Absorptionsmessungen untersucht. Es konnte experimentell bestätigt werden, dass das externe Feld die stark dipolare monomere Form des Farbstoffs relativ zur schwach dipolaren dimeren stabilisiert. Unseres Wissens ist dies der erste quantitative Nachweis eines elektrischen Feldeffektes auf die Dimerisierung eines Merocyaninfarbstoffs durch konzentrationsabhängige elektrooptische Absorptionsmessungen. Implikationen der beobachteten Befunde auf das Design photonischer Materialien mit excitonisch gekoppelten Dimeren wurden diskutiert.

### Experimentelles

Die Synthese des Merocyaninfarbstoffs **1** erfolgte nach Lit. [13]. Elektrooptische Absorptionsmessungen wurden wie in einer früheren Arbeit beschrieben ausgeführt.<sup>[17]</sup> Die Messungen erfolgten im Lösungsmittel Dioxan, das zuvor gereinigt und getrocknet wurde (über Na/K unter Argon). Die Absorptionsspektren der Lösungen wurden mit einem Spektrophotometer (Lambda 900 von Perkin-Elmer) gemessen.

Eingegangen am 17. Dezember 2002 [Z50782]

**Stichwörter:** Aggregation · Chromophore · Donor-Acceptor-Systeme · Elektrische Feldeffekte · Supramolekulare Chemie

- [1] W. Liptay, D. Wehning, J. Becker, T. Rehm, *Z. Naturforsch. A* **1982**, 37, 1369–1395.
- [2] F. O. Koenig, *J. Phys. Chem.* **1937**, 41, 597–620.
- [3] E. A. Guggenheim, *Proc. R. Soc. London Ser. A* **1936**, 155, 70.
- [4] L. De Maeyer, *Methods Enzymol.* **1969**, 16, 80–118.
- [5] E. M. Eyring, P. Hemmes, *Tech. Chem. (N. Y.)* **1986**, 6, 219–246.
- [6] G. Schwarz, *J. Phys. Chem.* **1967**, 71, 4021–4030.
- [7] P. R. Dragsten, W. W. Webb, *Biochemistry* **1978**, 17, 5228–5240.
- [8] W. Liptay, T. Rehm, D. Wehning, L. Schanne, W. Baumann, W. Lang, *Z. Naturforsch. A* **1982**, 37, 1427–1448.
- [9] M. Blanchard-Desce, V. Alain, P. V. Bedworth, S. R. Marder, A. Fort, C. Runser, M. Barzoukas, S. Lebus, R. Wortmann, *Chem. Eur. J.* **1997**, 3, 1091–1104.
- [10] D. M. Bishop, B. Champagne, B. Kirtman, *J. Chem. Phys.* **1998**, 109, 9987–9994.
- [11] S. Beckmann, K.-H. Etzbach, P. Krämer, K. Lukaszuk, R. Matschiner, A. J. Schmidt, P. Schuhmacher, R. Sens, G. Seybold, R. Wortmann, F. Würthner, *Adv. Mater.* **1999**, 11, 536–541.
- [12] F. Würthner, R. Wortmann, K. Meerholz, *ChemPhysChem* **2002**, 3, 17–31.
- [13] F. Würthner, S. Yao, T. Debaerdemaeker, R. Wortmann, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 9431–9447.
- [14] F. Würthner, S. Yao, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 2054–2057; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 1978–1981.
- [15] W. Liptay, *Excited States* **1974**, 1, 129–229.
- [16] W. Liptay, *Angew. Chem.* **1969**, 81, 195–206; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1969**, 8, 177–188.
- [17] R. Wortmann, K. Elich, S. Lebus, W. Liptay, P. Borowicz, A. Grabowska, *J. Phys. Chem.* **1992**, 96, 9724–9730.