

Fullerene: vielseitige Bausteine für molekulare Maschinen

Aurelio Mateo-Alonso,* Dirk M. Guldi,* Francesco Paolucci* und Maurizio Prato*

Elektronentransfer · Fullerene · Molekulare Maschinen ·
Molekulare Shuttles · Stapelwechselwirkungen

Molekulare Maschinen führen definierte Aufgaben aus, die in Verbindung mit molekularer Bewegung stehen. Dieser Kurzaufsatz illustriert, welche Einsatzmöglichkeiten den Fullerenen als vielseitigen Bausteinen in molekularen Maschinen offenstehen. Tatsächlich eignet sich C_{60} als außerordentlich nützlicher licht- und elektroaktiver Stopper (aufgrund seiner außergewöhnlichen Größe), als Sonde zur Erfassung molekularer Bewegungen (aufgrund seiner definierten physikochemischen Eigenschaften), und zum Auslösen solcher Bewegungen (durch einfache π - π -Wechselwirkungen). Derartige molekulare Bewegungen können beispielsweise durch Licht angetriebene Elektronentransferprozesse modulieren.

1. Einleitung

In den vergangenen zehn Jahren wurden viele molekulare Maschinen entworfen und synthetisiert, die molekulare Bewegungen präzise ausführen können.^[1–3] Verschlungene Strukturen wie Rotaxane, Pseudorotaxane und Catenane erwiesen sich als wichtige Komponenten für komplexe künstliche molekulare Maschinen. Während Catenane aus zwei

verschlungenen Ringen bestehen, ist in Pseudorotaxanen ein Molekül als „Achse“ durch einen Ring gefädelt. Wenn der Ring durch zwei Stopper an den Achsenenden auf der Achse fixiert ist, spricht man von Rotaxanen. Dank der brillanten Arbeiten vieler Grup-

pen sind Syntheseverfahren für Rotaxane, Pseudorotaxane und Catenane bekannt, die verschiedene supramolekulare Wechselwirkungen nutzen. Die verschlungenen Komponenten dieser Strukturen können eine große Bandbreite submolekularer Bewegungen realisieren: Beispielsweise kann die Position des Rings in einer Vielzahl von Rotaxanen reversibel zwischen verschiedenen definierten Teilstrukturen der Achse geschaltet werden. In derartigen molekularen Shuttles führen externe Stimuli wie Bestrahlung^[4,5] oder die Veränderung des elektrochemischen Potentials,^[6–8] des Solvens oder des pH-Werts^[9–12] zu einer Verschiebung des Rings. Eine solche Shuttle-Bewegung kann ferner die physikalisch-chemischen Eigenschaften der Moleküle beeinflussen.^[9,10,13–15]

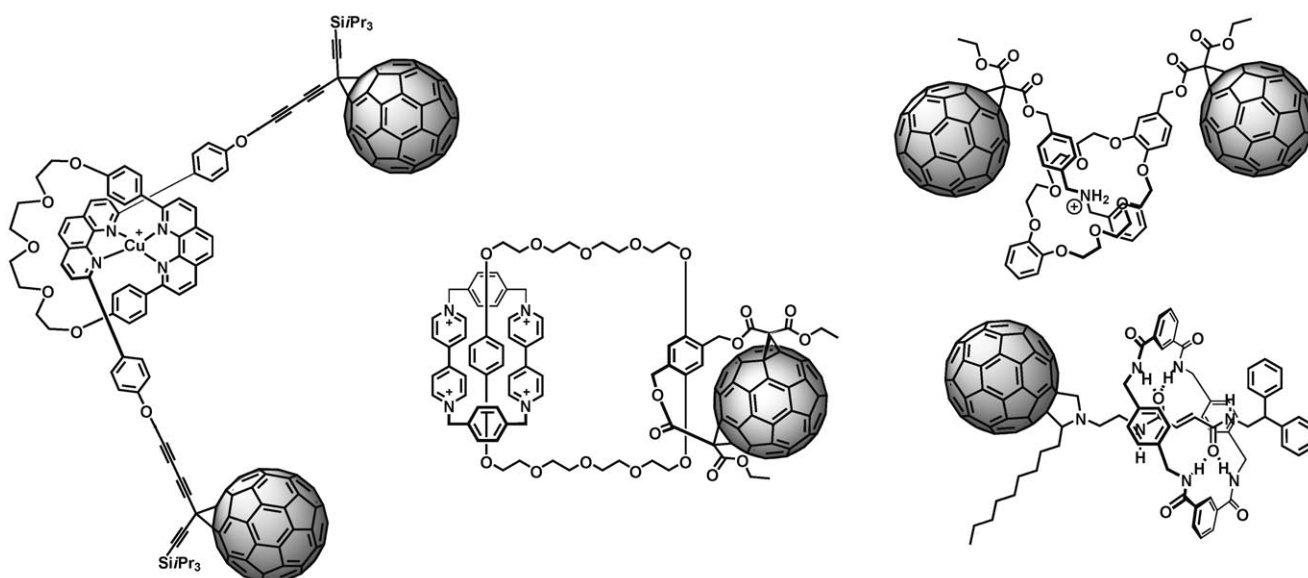
2. Verschlungene Architekturen mit C_{60} -Einheiten

Noch weit weniger komplex und leistungsfähig waren die ersten verschlungenen Systeme mit Fullerenen aus dem Jahr 1995. Fullerene, und im besonderen C_{60} , sind weit untersuchte Substanzen, die heutzutage als wertvolle Bausteine für Materialien mit Anwendungspotenzial in verschiedenen Technologiefeldern gelten, z.B. in Photovoltaik, nichtlinearer Optik, Optoelektronik und Medizin.^[16–19] Sie haben auch den Weg in molekulare Maschinen auf Calixaren-Basis gefunden (Schema 1).^[20–22] Die meisten Funktionen, durch die Fullerene bekannt wurden, sind auf ihre ausgedehnten π -Systeme zurückzuführen. Hierdurch resultieren ausgezeichnete Ei-

[*] Dr. A. Mateo-Alonso, Prof. M. Prato
Dipartimento di Scienze Farmaceutiche und
Consorzio Interuniversitario Nazionale per la Scienza e Tecnologia
dei Materiali (INSTM), Unità di Trieste
Università degli Studi di Trieste
Piazzale Europa 1, 34127 Trieste (Italien)
Fax: (+39) 040-52572
E-Mail: amateo@units.it
prato@units.it

Prof. D. M. Guldi
Department of Chemistry and Pharmacy & Interdisciplinary Center
for Molecular Materials
Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg
Egerlandstraße 3, 91058 Erlangen (Deutschland)
Fax: (+49) 91-318528307
E-Mail: guldi@chemie.uni-erlangen.de

Prof. F. Paolucci
Dipartimento di Chimica „G. Ciamician“, Università di Bologna
v. Selmi 2, 40126 Bologna (Italien)
Fax: (+39) 051-2099456
E-Mail: francesco.paolucci@unibo.it



Schema 1. Verschlungene Strukturen mit Fullerenen und verschiedenen supramolekularen Wechselwirkungen.

genschaften als Elektronenakzeptoren und Chromophore. Ursprünglich war der Einbau von Fullerenen in Rotaxane,^[24,26–29] Pseudorotaxane^[25] und Catenane^[23,24] eine synthetische Herausforderung, da Fullerene in vielen Lösungsmitteln nur wenig löslich und daher sehr schlecht zu verarbeiten sind.

3. Verschlungene Strukturen mit Fullerenen als supramolekulare Donor-Akzeptor-Ensembles

Nachdem die Synthesemethoden etabliert worden waren, begann man mit der Herstellung von lichtaktiven Systemen wie organischen Photovoltaik-Materialien; auf diesem Gebiet hatten Fullerene schon durch potenzielle Anwendungen für große Aufmerksamkeit gesorgt. In derartigen Systemen ist das Fullerene als Elektronenakzeptor in einer molekularen Komponente mit einem Elektronendonator in der komplementären Komponente gekoppelt. Elektronentransferprozesse sind bedeutsam für eine Vielzahl von materialwissenschaftlichen Anwendungen, vor allem in der molekularen Photovoltaik und der nichtlinearen Optik. Bemerkenswert

ist, dass in der Folge eine Vielzahl von Architekturen mit einer breiten Palette von Elektronendonoren konzipiert wurde, z. B. mit Porphyrinen,^[30–35] Phthalocyaninen,^[36,37] ausgedehnten Tetrathiafulvalenen,^[38] Ferrocenen^[39–41] und aromatischen Aminen.^[42] Durch detaillierte Untersuchungen konnte ein Elektronentransfer durch den Raum belegt werden, dessen Resultat die Bildung langlebiger Radikationenpaare mit Lebensdauern im Nanosekunden- bis Mikrosekundenbereich ist. Die weitaus besten Ergebnisse wurden für Rotaxanstrukturen erhalten, bei deren Selbstorganisation eine Metallkoordination zum Einsatz kommt. In zwei aufeinander folgenden Elektronentransferschritten entsteht effizient ein Radikationenpaar, das sich durch eine bemerkenswerte Lebensdauer von 32 Mikrosekunden auszeichnet (Schema 2).^[33]

4. C₆₀-Einheiten als Sonden für molekulare Bewegung

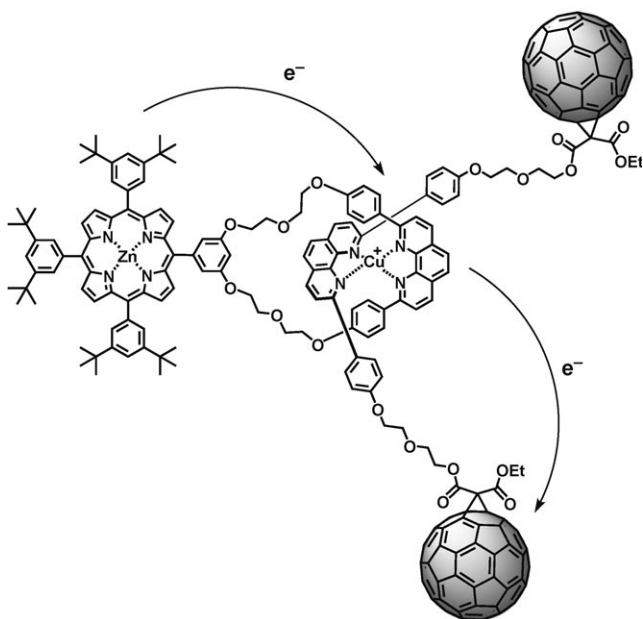
Fullerene wurden als Stopper in Rotaxane eingebaut, um die Bewegung der Ringe zu bestimmen. Dies gelang dank der



Aurelio Mateo-Alonso erhielt seinen B.Sc. (1999) und seinen M.Sc. (2000) in organischer Chemie von der Universidad Autónoma de Madrid. Er promovierte 2004 in Chemie an der Queen Mary University of London. Daraufhin schloss er sich dem Arbeitskreis von Professor Maurizio Prato an der Università degli Studi di Trieste als Postdoktorand an. Seine Forschungsinteressen richten sich auf die supramolekulare Chemie von Fullerenen, Kohlenstoffnanoröhren, Heterocene sowie deren Einsatz in molekularen Maschinen.



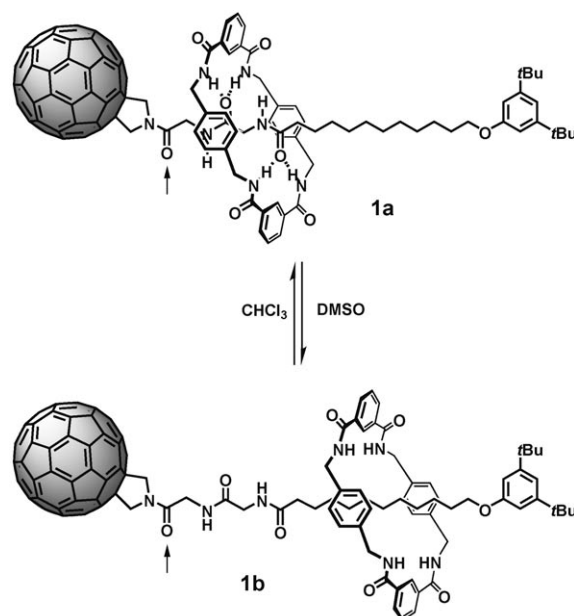
Dirk M. Guldi erhielt 1988 sein Diplom von der Universität zu Köln, wo er 1990 auch promovierte. Nach einem Postdoktorat am National Institute of Standards and Technology war er ab 1992 am Hahn-Meitner-Institut in Berlin tätig. Im Anschluss an ein Postdoktorat an der Syracuse University wechselte er 1995 an das Notre Dame Radiation Laboratory. Seit 2004 hat er einen Lehrstuhl für Physikalische Chemie an der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg inne. Seine Forschungsinteressen umfassen die Ladungstrennung in Donor-Akzeptor-Ensembles sowie nanostrukturierte dünne Filme für die Sonnenenergieumwandlung.



Schema 2. Donor-Akzeptor-Rotaxan.

definierten photophysikalischen^[43] und elektrochemischen Eigenschaften^[44,45] der Fullerene. Leigh-Rotaxane eignen sich besonders gut für diese Zwecke, da Shuttle- oder Drehbewegungen durch viele äußere Stimuli wie Licht,^[4,13,14,46,47] Elektronen,^[4,7] Lösungsmittel,^[9,10,48,49] Temperatur,^[46,47] pH-Wert,^[12] elektrische Felder,^[50] Koordination^[51,52] oder chemische Reaktionen^[53] ausgelöst werden können, und weil sie in der Achse weder Chromophore noch redoxaktive Gruppen enthalten. Somit bieten sie eine perfekte Grundlage, um die Effekte von submolekularen Bewegungen zu studieren, die durch licht- und elektroaktive Komponenten gezielt ausgelöst werden können. Das molekulare Shuttle **1** ist ein besonders anschauliches Beispiel dafür,^[9] wie der gezielte Einsatz eines Fullerens mit ausgewählten photophysikalischen Eigenschaften die Verschiebung des Makrocyclus entlang der Achse bewirken kann. Rotaxan **1** besteht aus 1) einem Fulleren, 2) einem Glycylglycin-Templat, 3) einer Alkylkette und 4) einem Di-*tert*-butylphenyl-Stopper. Wählt man Lösungsmittel wie Dichlormethan und Chloroform, die sich nicht störend auf die Bildung von Wasserstoffbrücken aus-

wirken, so hält sich der Makrocyclus bevorzugt über dem Glycylglycin-Templat auf, das komplementäre Wasserstoffbrücken-Bindungsstellen anbietet. In Lösungsmitteln wie DMSO, die selbst Wasserstoffbrücken bilden, befindet sich der Makrocyclus hingegen über der Alkylkette. Ein solches Verhalten ergibt sich allgemein für diese Verbindungsklasse aus der Konkurrenz zwischen Solvatisierung und Wasserstoffbrückenbildung und ist unabhängig von den verwendeten Stoppern.^[10,54] NMR-spektroskopische Untersuchungen zeigen unmissverständlich die Position des Makrocyclus an, da dieser eine Abschirmung der Protonen der Achse in seiner Nähe induziert. Schnelle zeitaufauflösende Spektroskopiemethoden eignen sich in ähnlicher Weise, um die Stellung des Makrocyclus aufzuklären. Ein anschauliches Beispiel sind die Triplett-Triplett-Übergänge des Fullerenes in **1** und seinen Komponenten (Schema 3): Die Übergänge sind für die Achse ohne Ring nahezu lösungsmittelunabhängig, und in DMSO zeigt auch das Rotaxan **1** ein ähnliches Spektrum. In Dichlormethan und Chloroform wirkte sich jedoch die unmittelbare Nähe von Makrocyclus und Fulleren stark auf die



Schema 3. Solvency-schaltbares molekulares Shuttle. Die Pfeile zeigen die Amidgruppe an, die in Abschnitt 5 diskutiert wird.



Francesco Paolucci schloss 1986 sein Chemie-Studium an der Università di Bologna ab. Von 1987 an war er wissenschaftlicher Angestellter am CNR in Padua, bis er 1992 als Assistant Professor nach Bologna zurückkehrte. Dort ist er seit 2001 Associate Professor. Forschungsaufenthalte führten ihn an die University of Southampton (1990–1991), die Ecole Normale Supérieure in Paris (1995), die University of Texas, Austin (2005) und die Université de Bordeaux (2007). Seine Forschungsgebiete sind die Elektrochemie, mechanisch verschlungene Systeme, Fullerene und Kohlenstoffnanoröhren und biologisch aktive Systeme.

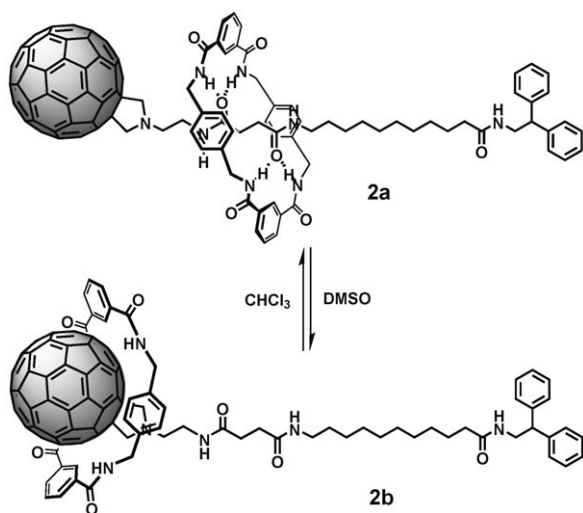


Maurizio Prato beendete 1978 sein Chemie-Studium an der Università degli Studi di Padova, von der er 1983 zum Assistant Professor ernannt wurde. 1992 wechselte er als Associate Professor nach Triest, wo er 2000 eine ordentliche Professur erhielt. Forschungsaufenthalte führten ihn 1986–1987 an die Yale University und 1992–1993 an die University of California, Santa Barbara. Im Jahr 2001 war er als Gastprofessor an der Ecole Normale Supérieure in Paris. Sein Forschungsschwerpunkt ist die Funktionalisierung von Fullerenen und Kohlenstoffnanoröhren.

Triplet-Triplett-Spektren und auf die Triplettlebensdauern aus, die um den Faktor 1.7 verkürzt wurden.

5. Durch Fullerenstopper induzierte Shuttle-Bewegung

Die Rotaxane **1** und **2**^[55] haben mehrere gemeinsame Strukturbausteine (Schema 4): 1) einen Fullerenstopper, 2) eine Alkylkette und 3) einen kleineren Stopper am anderen Ende. Der wichtigste Unterschied besteht darin, dass ein



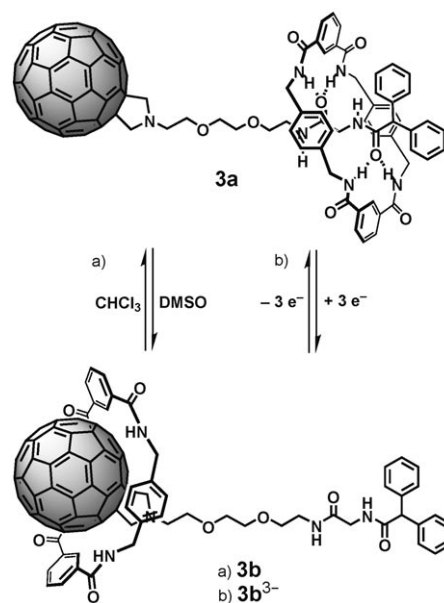
Schema 4. Reversible Shuttle-Bewegung.

Succinamid- anstelle des Glycylglycin-Templats in **1** vorliegt. Beide Template gehen aber gleichermaßen nur schwache Wechselwirkungen mit dem Makrocyclen ein, dessen Verschiebung somit prinzipiell möglich sein sollte.^[47] Für das Rotaxan **2** konnte in DMSO die typische Abschirmung der Alkylsignale, die bei einer Verschiebung des Rings auftritt, mit üblichen NMR-Spektroskopiemethoden jedoch nicht nachgewiesen werden. Daher wurden komplementäre 2D-NMR-Spektren aufgenommen. Eine sorgfältige Zuordnung deutete an, dass die Signale des Fulleropyrrolidinrings deutlich abgeschirmt waren. Der Makrocyclen hatte sich also, entgegen unserer Annahme, in Richtung des Fullerenstoppers bewegt und befand sich nun in dessen unmittelbarer Nähe. Dieses überraschende Ergebnis nahmen wir zum Anlass, eine komplette elektrochemische Analyse in verschiedenen Lösungsmitteln in die Wege zu leiten. Das Fazit der cyclovoltammetrischen Untersuchungen ist, dass die räumliche Nähe des Makrocyclen ein elektrochemisch generiertes Fulleren-Radikalanion stabilisiert. Ein Vergleich der Redoxeigenschaften des Rotaxans und der Achse ist in Einklang mit einer anodischen Verschiebung der Halbstufenpotentiale von 8–23 mV; dagegen fallen die Verschiebungen in THF mit 4–9 mV eher moderat aus. Daher müssen wohl π - π -Wechselwirkungen als Ursache für die Anziehung des Makrocyclen durch das reduzierte Fulleren in Erwägung gezogen werden. Der reversible Shuttle-Prozess wird ermöglicht durch die

Solvatisierung und die schwachen Wechselwirkungen zwischen Makrocyclen und Fulleren.

Erwähnenswert ist, dass Rotaxan **1** noch eine zusätzliche Amidgruppe zwischen dem Glycylglycin-Templat und dem Fulleren enthält. Folglich führt eine Solvatisierung der Wasserstoffbrücken bildenden Gruppen in unmittelbarer Nähe zum Fulleren zu einer Shuttle-Bewegung in Richtung der Alkylkette. In Rotaxan **2** ist andererseits das Succinamid-Templat über zwei Methylengruppen mit dem Fulleropyrrolidin-Stopper verknüpft. Obwohl dies prinzipiell eine Shuttle-Bewegung in beide Richtungen ermöglichen sollte, nähert sich der Makrocyclen bevorzugt dem Fulleren an (Cokonformation **2b**; Schema 4).

Diese faszinierende Möglichkeit, eine Shuttle-Bewegung auszulösen, veranlasste uns, die Beziehung zwischen dem Makrocyclen und dem Fulleren in derartigen Systemen näher zu untersuchen. Wir entwickelten das Rotaxan **3**,^[56] in dem wir die Wasserstoffbrücken-Bindungsstelle durch eine Triethylenglycol-Kette räumlich vom Fulleren trennten. Erwartungsgemäß bevorzugte der Makrocyclen in Dichlormethan, Chloroform und THF die Bindung an die Peptidgruppe (Cokonformation **3a**, Schema 5) und befindet sich somit weit weg vom Fulleren. In DMSO werden die Wasserstoffbrücken aufgebrochen, sodass die Wechselwirkungen zwischen Makrocyclen und Fulleren in den Vordergrund treten, und eine Verschiebung zur Cokonformation **3b** ist die Folge. Photo-physikalische Experimente in Lösungsmitteln mit steigender Wasserstoffbrückenbasizität belegen ferner, dass eine Shuttle-Bewegung im Neutralzustand lediglich durch die Größe der π - π -Wechselwirkungen zwischen Makrocyclen und Fulleren beeinflusst wird. Diese ändert sich beim Übergang des Makrocyclen von einer Sessel- in eine Boot-Konformation, wobei die π -Kontaktfläche mit dem Fullerenstopper maximiert wird. Im lichtangeregten Zustand ist das Verhalten der Achse nahezu vom Lösungsmittel unabhängig. Dagegen war



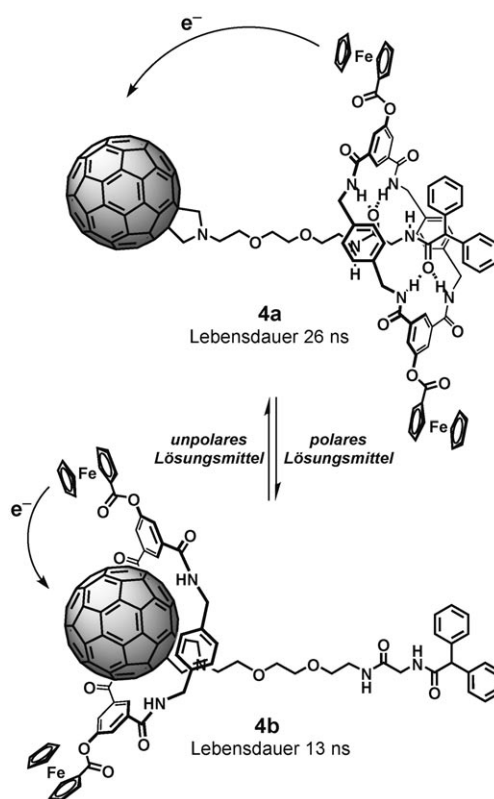
Schema 5. Durch das Lösungsmittel und elektrochemisch gesteuerte Shuttle-Bewegung.

die Fluoreszenzlöschung des Fulleren im Rotaxan **3** von der Entfernung zum Makrocyclus abhängig. So wurden in DMF und DMSO Fluoreszenzausbeuten von 28 % und 44 % ermittelt. Die in DMSO noch verbleibende Fluoreszenz entspricht etwa 51 % des Werts in Dichlormethan. Mithilfe dieser Experimente können wir nicht nur die Art des Wechselspiels identifizieren, sondern auch den Shuttle-Prozess leichter verfolgen als durch transiente Absorptionsspektroskopie. Die photophysikalische Detektion der Shuttle-Bewegung ist wesentlich einfacher als im Rotaxan **1**, da der Makrocyclus direkt mit dem Fulleren wechselwirkt.

Auch die (elektrochemische) Reduktion der Fulleren zum Trianion kann im Rotaxan **3** eine Verschiebung des Rings auslösen.^[56] In DMSO stabilisiert die unmittelbare Nähe des Makrocyclus das Trianion merklich ($\Delta E_{1/2} = 46$ mV) durch π - π -Wechselwirkungen. Etwas überraschend ist der Befund, dass sich in THF, in dem sich der Makrocyclus eigentlich bevorzugt über der Peptidregion aufhalten sollte, ein recht ähnliches Verhalten abzeichnet ($\Delta E_{1/2} = 40$ mV). Obwohl diese Ergebnisse auf den ersten Blick gegensätzlich erscheinen, lassen sie sich mit einem elektrochemisch induzierten Shuttle-Prozess erklären. Eine Änderung der Cokonformation von **3a** zu **3b** stabilisiert wiederum die negative Ladung am Fulleren. Dass dieses Phänomen lediglich in Rotaxan **3** auftritt (und sonst in keinem beschriebenen Fullerenrotaxan^[29,55]), spricht für eine merklich schwächere Wechselwirkung zwischen dem Peptidtemplat und dem Makrocyclus. Dies ist in Einklang mit der relativen Bindungsstärke der verschiedenen Template: Fumaramid \gg Succinamid \gg Glycylglycin.^[7,29,57] Aus den elektrochemischen Daten und Simulationen kann eine Schalteffizienz von 89 % abgeleitet werden.

6. Schalten des Elektronentransfers durch molekulare Bewegung

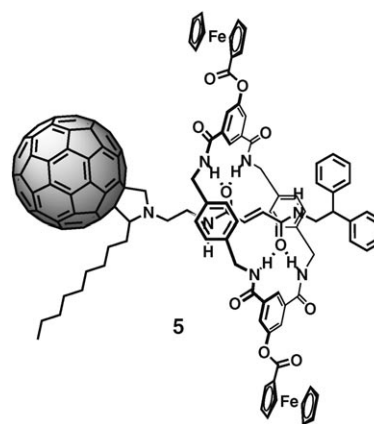
Die Manipulation eines Elektronentransfers durch molekulare Bewegung ist ein besonders vielversprechendes Konzept. Wir modifizierten daher unser molekulares Shuttle, indem wir den Makrocyclus mit einer redoxaktiven Ferroceneinheit versahen.^[58] Das molekulare Shuttle **4** (Schema 6) entspricht hinsichtlich seiner Funktionsweise dem molekularen Shuttle **3**, d.h. die Verschiebung des Makrocyclus kann entweder durch einen Wechsel des Lösungsmittels oder cyclovoltammetrisch durch eine Änderung der Redoxstufe des Fulleren ausgelöst werden. Sowohl stationäre als auch zeitauflösende photophysikalische Methoden (einschließlich Transienten-Absorptionsspektroskopie) sprechen für einen Elektronentransfer durch den Raum von der Ferroceneinheit am Makrocyclus zum lichtangeregten Fullerenstopper. In Dichlormethan hat das Radikalenpaar eine Lebensdauer von 26.2 ns. Dieser Wert spiegelt die größere Entfernung zwischen den redoxaktiven Bausteinen wider. Die Zugabe von Hexafluor-2-propanol (HFIP) verkürzt die Lebensdauer auf 13.0 ns; diese Beobachtung lässt sich direkt auf eine Abschwächung der Wasserstoffbrücken zurückführen, die wiederum den Donor-Akzeptor-Abstand verringert und die Shuttle-Geschwindigkeit erhöht.



Schema 6. Feinabstimmung des photoinduzierten Elektronentransfers durch einen Shuttle-Prozess.

In Rotaxan **5** (Schema 7) garantiert die sehr hohe Affinität zwischen Fumaramid-Templat und Makrocyclus, dass die Position des Makrocyclus über der Achse unabhängig vom Lösungsmittel ist.^[28,29,58] Durch den Vergleich der Lebensdauern der Radikalenpaare für **5** und **4** gelang es, die Shuttle-Beiträge mit 28 % zu beziffern.

Wenn sehr schnelle Positionsänderungen möglich sind, kann ein Elektronentransfer stattfinden, der zu einer starken Fluoreszenzlöschung führt. Dies erleichtert die Bestimmung der Position des Makrocyclus erheblich: So verbleiben für das Rotaxan **5** in Dichlormethan/HFIP, DMF und DMSO noch etwa 46 %, 77 % bzw. 85 % der Fullerenfluoreszenz in einer



Schema 7. Die Referenz-Rotaxandiade **5**.

Dichlormethanolösung. Daraus ergibt sich auch direkt, wie stark eine der Positionen in den verschiedenen Lösungsmitteln bevorzugt ist.

7. Zusammenfassung und Ausblick

Wir konnten eindrucksvoll zeigen, dass Fullerenen eine große Bedeutung als aktive Bausteine in molekularen Maschinen zukommt. Mithilfe stationärer und zeitauflösender photophysikalischer Untersuchungsmethoden, die Änderungen an Fullerenen erfassten, ließen sich submolekulare Bewegungen wie Shuttle-Prozesse präzise verfolgen. Fullerene können auch submolekulare Bewegungen induzieren, die auf π - π -Wechselwirkungen beruhen und elektrochemisch oder durch einen Wechsel des Lösungsmittels gesteuert werden. Derartige Bewegungen finden breiten Einsatz, um elektrochemische Potentiale, Fluoreszenz oder Elektronentransfer durch die gezielte Verschiebung des Rings bezüglich des Fullerens zu modulieren. Wenn es gelingt, diese Eigenschaften auf molekularer Ebene zu beeinflussen, sollte die Entwicklung neuartiger Materialien für typische Fulleren-Anwendungsgebiete möglich werden.

Wird danken der Università degli Studi di Trieste, INSTM, MIUR (PRIN 2006, prot. 20064372 und Firb, prot. RBNE033KMA), der EU (RTN-Netzwerke „WONDER-FULL“ und „EMMMA“), der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 583), FCI und dem Office of Basic Energy Science of the US Department of Energy (NDRL 4717).

Eingegangen am 21. Juni 2007

Online veröffentlicht am 9. Oktober 2007

- [1] V. Balzani, M. Gómez-López, J. F. Stoddart, *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 405–414.
- [2] V. Balzani, A. Credi, F. M. Raymo, J. F. Stoddart, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 3484–3530; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3348–3391.
- [3] E. R. Kay, D. A. Leigh, F. Zerbetto, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 72–196; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 72–191.
- [4] A. M. Brouwer, C. Frochot, F. G. Gatti, D. A. Leigh, L. Mottier, F. Paolucci, S. Roffia, G. W. H. Wurpel, *Science* **2001**, *291*, 2124–2128.
- [5] V. Balzani, M. Clemente-Leon, A. Credi, B. Ferrer, M. Venturi, A. H. Flood, J. F. Stoddart, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2006**, *103*, 1178–1183.
- [6] H. R. Tseng, S. A. Vignon, J. F. Stoddart, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 1529–1533; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 1491–1495.
- [7] A. Altieri, F. G. Gatti, E. R. Kay, D. A. Leigh, D. Martel, F. Paolucci, A. M. Z. Slawin, J. K. Y. Wong, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 8644–8654.
- [8] F. Durola, J. P. Sauvage, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 3607–3610; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 3537–3540.
- [9] T. Da Ros, D. M. Guldi, A. F. Morales, D. A. Leigh, M. Prato, R. Turco, *Org. Lett.* **2003**, *5*, 689–691.
- [10] D. A. Leigh, M. A. F. Morales, E. M. Perez, J. K. Y. Wong, C. G. Saiz, A. M. Z. Slawin, A. J. Carmichael, D. M. Haddleton, A. M. Brouwer, W. J. Buma, G. W. H. Wurpel, S. Leon, F. Zerbetto, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 3122–3127; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 3062–3067.
- [11] A. M. Elizarov, S. H. Chiu, J. F. Stoddart, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 9175–9181.
- [12] C. M. Keaveney, D. A. Leigh, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 1242–1244; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 1222–1224.
- [13] G. Bottari, D. A. Leigh, E. M. Perez, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 13360–13361.
- [14] E. M. Perez, D. T. F. Dryden, D. A. Leigh, G. Teobaldi, F. Zerbetto, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 12210–12211.
- [15] A. Mateo-Alonso, P. Brough, M. Prato, *Chem. Commun.* **2007**, 1412–1414.
- [16] A. Mateo-Alonso, N. Tagmatarchis, M. Prato in *Nanomaterials Handbook* (Hrsg.: Y. Gogotsi), CRC Press, Boca Raton, FL, **2006**.
- [17] A. Mateo-Alonso, D. Bonifazi, M. Prato in *Carbon Nanotechnology* (Hrsg.: L. Dai), Elsevier, Amsterdam, **2006**.
- [18] A. Mateo-Alonso, C. Sooambar, M. Prato, *Org. Biomol. Chem.* **2006**, *4*, 1629–1637.
- [19] S. Campidelli, A. Mateo-Alonso, M. Prato, in *Fullerenes: Principles and Applications* (Hrsg.: F. Langa, J. F. Nierengarten), Royal Society of Chemistry, London, **2007**.
- [20] A. Ikeda, S. Nobukuni, H. Udzu, Z. Zhong, S. Shinkai, *Eur. J. Org. Chem.* **2000**, 3287–3293.
- [21] T. Gu, C. Bourgogne, J. F. Nierengarten, *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 7249–7252.
- [22] T. Haino, M. Yanase, Y. Fukazawa, *Tetrahedron Lett.* **2005**, *46*, 1411–1414.
- [23] P. R. Ashton, F. Diederich, M. Gómez-López, J. F. Nierengarten, J. A. Preece, F. M. Raymo, J. F. Stoddart, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1611–1614; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1448–1451.
- [24] Y. Nakamura, S. Minami, K. Iizuka, J. Nishimura, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 3266; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 3158–3162.
- [25] F. Diederich, L. Echegoyen, M. Gómez-López, R. Kessinger, J. F. Stoddart, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1999**, 1577–1586.
- [26] F. Diederich, C. Dietrich-Buchecker, J. F. Nierengarten, J. P. Sauvage, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 781–782.
- [27] N. Armaroli, F. Diederich, C. O. Dietrich-Buchecker, L. Flaminio, G. Marconi, J. F. Nierengarten, J. P. Sauvage, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 406–416.
- [28] A. Mateo-Alonso, M. Prato, *Tetrahedron* **2006**, *62*, 2003–2007.
- [29] A. Mateo-Alonso, G. M. Aminur Rahman, C. Ehli, D. M. Guldi, G. Fioravanti, M. Marcaccio, F. Paolucci, M. Prato, *Photochem. Photobiol. Sci.* **2006**, *5*, 1173–1176.
- [30] N. Watanabe, N. Kihara, Y. Furusho, T. Takata, Y. Araki, O. Ito, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 705; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 681–683.
- [31] A. S. D. Sandanayaka, N. Watanabe, K. I. Ikeshita, Y. Araki, N. Kihara, Y. Furusho, O. Ito, T. Takata, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 2516–2525.
- [32] M. Maes, H. Sasabe, N. Kihara, Y. Araki, Y. Furusho, K. Mizuno, T. Takata, O. Ito, *J. Porphyrins Phthalocyanines* **2005**, *9*, 724–734.
- [33] K. Li, P. J. Bracher, D. M. Guldi, M. A. Herranz, L. Echegoyen, D. I. Schuster, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 9156–9157.
- [34] K. Li, D. I. Schuster, D. M. Guldi, M. A. Herranz, L. Echegoyen, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 3388–3389.
- [35] D. I. Schuster, K. Li, D. M. Guldi, J. Ramey, *Org. Lett.* **2004**, *6*, 1919–1922.
- [36] D. M. Guldi, J. Ramey, M. V. Martínez-Díaz, A. De La Escosura, T. Torres, T. Da Ros, M. Prato, *Chem. Commun.* **2002**, 2774–2775.
- [37] M. V. Martínez-Díaz, N. S. Fender, M. S. Rodríguez-Morgade, M. Gómez-López, F. Diederich, L. Echegoyen, J. F. Stoddart, T. Torres, *J. Mater. Chem.* **2002**, *12*, 2095–2099.
- [38] M. C. Díaz, B. M. Illescas, N. Martín, J. F. Stoddart, M. A. Canales, J. Jiménez-Barbero, G. Sarova, D. M. Guldi, *Tetrahedron* **2006**, *62*, 1998–2002.

- [39] H. Sasabe, K. Ikeshita, G. A. Rajkumar, N. Watanabe, N. Kihara, Y. Furusho, K. Mizuno, A. Ogawa, T. Takata, *Tetrahedron* **2006**, 62, 1988–1997.
- [40] G. A. Rajkumar, A. S. D. Sandanayaka, K. Ikeshita, Y. Araki, Y. Furusho, T. Takata, O. Ito, *J. Phys. Chem. B* **2006**, 110, 6516–6525.
- [41] A. S. D. Sandanayaka, H. Sasabe, Y. Araki, N. Kihara, Y. Furusho, T. Takata, O. Ito, *Aust. J. Chem.* **2006**, 59, 186–192.
- [42] A. S. D. Sandanayaka, H. Sasabe, Y. Araki, Y. Furusho, O. Ito, T. Takata, *J. Phys. Chem. A* **2004**, 108, 5145–5155.
- [43] D. M. Guldi, M. Prato, *Acc. Chem. Res.* **2000**, 33, 695–703.
- [44] L. Echegoyen, L. E. Echegoyen, *Acc. Chem. Res.* **1998**, 31, 593–601.
- [45] C. Bruno, I. Doubitski, M. Marcaccio, F. Paolucci, D. Paolucci, A. Zaopo, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 15738–15739.
- [46] A. Altieri, G. Bottari, F. Dehez, D. A. Leigh, J. K. Y. Wong, F. Zerbetto, *Angew. Chem.* **2003**, 115, 2398–2402; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 2296–2300.
- [47] G. Bottari, F. Dehez, D. A. Leigh, P. J. Nash, E. M. Perez, J. K. Y. Wong, F. Zerbetto, *Angew. Chem.* **2003**, 115, 6066–6069; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 5886–5889.
- [48] A. S. Lane, D. A. Leigh, A. Murphy, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 11092–11093.
- [49] J. S. Hannam, S. M. Lacy, D. A. Leigh, C. G. Saiz, A. M. Z. Slawin, S. G. Stichelell, *Angew. Chem.* **2004**, 116, 3322–3326; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 3260–3264.
- [50] V. Bermudez, N. Capron, T. Gase, F. G. Gatti, F. Kajzar, D. A. Leigh, F. Zerbetto, S. W. Zhang, *Nature* **2000**, 406, 608–611.
- [51] D. S. Marlin, D. G. Cabrera, D. A. Leigh, A. M. Z. Slawin, *Angew. Chem.* **2006**, 118, 1413–1418; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 1385–1390.
- [52] D. S. Marlin, D. G. Cabrera, D. A. Leigh, A. M. Z. Slawin, *Angew. Chem.* **2006**, 118, 83–89; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 77–83.
- [53] D. A. Leigh, E. M. Perez, *Chem. Commun.* **2004**, 2262–2263.
- [54] H. Onagi, J. Rebek, *Chem. Commun.* **2005**, 4604–4606.
- [55] A. Mateo-Alonso, G. Fioravanti, M. Marcaccio, F. Paolucci, D. C. Jagesar, A. M. Brouwer, M. Prato, *Org. Lett.* **2006**, 8, 5173–5176.
- [56] A. Mateo-Alonso, G. Fioravanti, M. Marcaccio, F. Paolucci, G. M. A. Rahman, C. Ehli, D. M. Guldi, M. Prato, *Chem. Commun.* **2007**, 1945–1947.
- [57] F. G. Gatti, D. A. Leigh, S. A. Nepogodiev, A. M. Z. Slawin, S. J. Teat, J. K. Y. Wong, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 5983–5989.
- [58] A. Mateo-Alonso, C. Ehli, G. M. A. Rahman, D. M. Guldi, G. Fioravanti, M. Marcaccio, F. Paolucci, M. Prato, *Angew. Chem.* **2007**, 119, 3591–3595; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 3521–3525.