

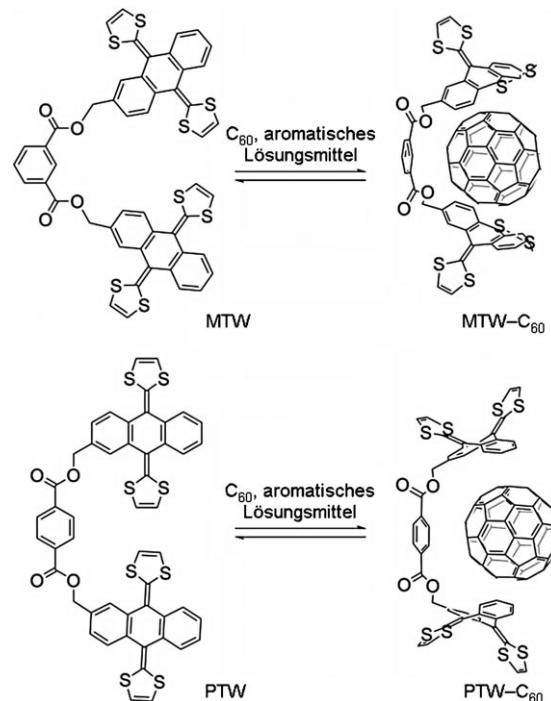
## Diskrete supramolekulare Donor-Akzeptor-Komplexe\*\*

S. Shankara Gayathri, Mateusz Wielopolski, Emilio M. Pérez, Gustavo Fernández, Luis Sánchez, Rafael Viruela, Enrique Ortí,\* Dirk M. Guldi\* und Nazario Martín\*

Die Suche nach organischen Materialien mit der Fähigkeit, Sonnenenergie in chemische/elektrische Äquivalente umzuwandeln, hat das Interesse an redoxaktiven Molekülen, die über nichtkovalente Bindungen assoziieren,<sup>[1-3]</sup> wiederbelebt. Eine Grundvoraussetzung für eine solche Assoziation ist die Erzeugung ladungsgetrennter Zustände. Lichtinduzierte Ladungstransfers wurden bereits an vielen supramolekularen Donor-Akzeptor-Systemen auf Basis von Wasserstoffbrücken<sup>[1b,2a,b]</sup> und koordinativen Metallbindungen<sup>[2c,d]</sup> untersucht. Obwohl viele der am häufigsten eingesetzten redoxaktiven Fragmente große  $\pi$ -konjugierte Oberflächen aufweisen, beschränkte sich die Nutzung von aromatischen  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen<sup>[4]</sup> bis dato auf die Konstruktion semi-infiniter Ensembles von Chromophoren, mit dem Ziel, elektrische Ladung zu transportieren<sup>[5]</sup> (mit dem bekannten Beispiel des Ladungstransfers in DNA-Strängen<sup>[6]</sup>) oder die Lichtausbeuten zu steigern.<sup>[7]</sup> Überraschenderweise gibt es jedoch kaum detaillierte Studien von Ladungstransfer-Wechselwirkungen in diskreten supramolekularen Systemen, die auf  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen beruhen.<sup>[8]</sup> Es ist uns gelungen, supramolekulare Donor-Akzeptor-Komplexe herzustellen, bei denen

die konvexe Außenfläche eines  $C_{60}$ -Moleküls und die konvexe Oberfläche eines  $\pi$ -erweiterten Tetrathiafulvalens (exTTF) als gegenseitiges Erkennungsmotiv fungieren.<sup>[9]</sup> Solche exTTF- $C_{60}$ -Materialien liefern eine Vielzahl von Anreizen für die Konstruktion von effizienteren optoelektronischen Bauelementen. Einen Beitrag hierzu soll die hier vorgestellte Arbeit leisten, in der die supramolekularen Donor-Akzeptor- $\pi$ -Komplexe physikochemisch charakterisiert und ihre Wirt-Gast-Wechselwirkungen rechnerisch untersucht wurden.

Das *meta*- und *para*-Pinzettensmolekül (*meta*- und *para*-Tweezer, MTW und PTW) zeichnen sich durch eine relativ unkomplizierte Struktur aus, in der zwei exTTF-Einheiten über eine Isophthalat- bzw. Therephthalat-Diesterbrücke miteinander verknüpft sind (Schema 1). MTW und PTW



**Schema 1.** Strukturen von MTW und PTW sowie ihrer Komplexe mit  $C_{60}$ .

wurden durch Kondensation des exTTF-Methylalkohols mit den entsprechenden handelsüblichen Säurechloriden in guten Ausbeuten synthetisiert. Da MTW bereits charakterisiert wurde,<sup>[9a]</sup> beschränken wir uns in den Hintergrundinformationen auf eine Auswahl der spektroskopischen Daten zu PTW.

[\*] Dr. R. Viruela, Prof. Dr. E. Ortí

Institut de Ciència Molecular  
Universitat de València, 46980 Paterna (Spanien)  
Fax: (+ 34) 963-543-274  
E-Mail: enrique.orti@uv.es

Dr. S. S. Gayathri, M. Wielopolski, Prof. Dr. D. M. Guldi  
Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg

Department Chemie und Pharmazie  
und

Interdisciplinary Center for Molecular Materials (ICMM)  
Egerlandstraße 3, 91058 Erlangen (Deutschland)  
Fax: (+ 49) 9131-852-8307  
E-Mail: dirk.guldi@chemie.uni-erlangen.de

Dr. E. M. Pérez, G. Fernández, Dr. L. Sánchez, Prof. Dr. N. Martín<sup>[+]</sup>  
Departamento de Química Orgánica

Facultad de C. C. Químicas  
Universidad Complutense de Madrid, 28040 Madrid (Spanien)  
Fax: (+ 34) 913-944-103  
E-Mail: nazmar@quim.ucm.es

[+] IMDEA-nanociencia, 28049 Madrid (Spanien)

[\*\*] Wir danken für finanzielle Unterstützung vonseiten des spanischen MEC (Projekte CTQ2005-02609/BQU, CTQ2006-14987-C02-02/BQU und Consolider-Ingenio CSD2007-00010), der Comunidad de Madrid (MADRISOLAR-Projekt P-PPQ-000225-0505), der Generalitat Valenciana (Nr. GVAINF/2007/051) und des europäischen FEDER-Fonds (Projekt CTQ2006-14987-C02-02/BQU). E.M.P. dankt dem MEC für einen Juan-de-la-Cierva-Vertrag, cofinanziert vom Europäischen Sozialfonds. S.S.G. dankt für die Unterstützung durch die Alexander von Humboldt-Stiftung.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.200803984> zu finden.

In vorausgegangenen Arbeiten haben wir nachgewiesen, dass MTW in Lösung effizient pinzettenartig an  $C_{60}$  bindet. In aromatischen Lösungsmitteln führt die Bindung dieses Rezeptors an  $C_{60}$  zu einem 1:1-Komplex, wohingegen in einer  $CHCl_3/CS_2$ -Mischung die Bindungsisotherme eine sigmoidale Form annimmt, was als Kriterium für positive Kooperativität gilt. Somit ist in diesem Fall die Annahme einer 2:2 Sandwich-Komplexierung gerechtfertigt.<sup>[9a]</sup> Daher konzentrieren wir uns in der vorliegenden Arbeit auf aromatische Lösungsmittel, in denen die Bildung von 1:1-Komplexen postuliert wird, in denen MTW oder PTW pinzettenartig an  $C_{60}$  bindet (Schema 1);<sup>[10]</sup> dies gestaltet die Interpretation der Befunde aus den physikochemischen Untersuchungen einfacher. Es wurden Absorptions- und Fluoreszenztitrationen – ergänzt durch Transientenabsorptionsspektroskopie – in Toluol, Anisol, Chlorbenzol, *o*-Dichlorbenzol und Benzonitril durchgeführt.

Bei Absorptionsmessungen wurden  $7 \times 10^{-6} M$  Lösungen beider Pinzettenmoleküle bei Raumtemperatur gegen  $C_{60}$ -Lösungen variabler Konzentration ( $2.5 \times 10^{-7}$ – $8 \times 10^{-5} M$ ) titriert (Abbildung 1 und Abbildung S2 in den Hintergrundinformationen). Dabei stellte sich heraus, dass die Änderungen der Absorption in Benzonitril mit den bekannten von MTW in Chlorbenzol übereinstimmen.<sup>[9a]</sup> So entsteht in Benzonitril

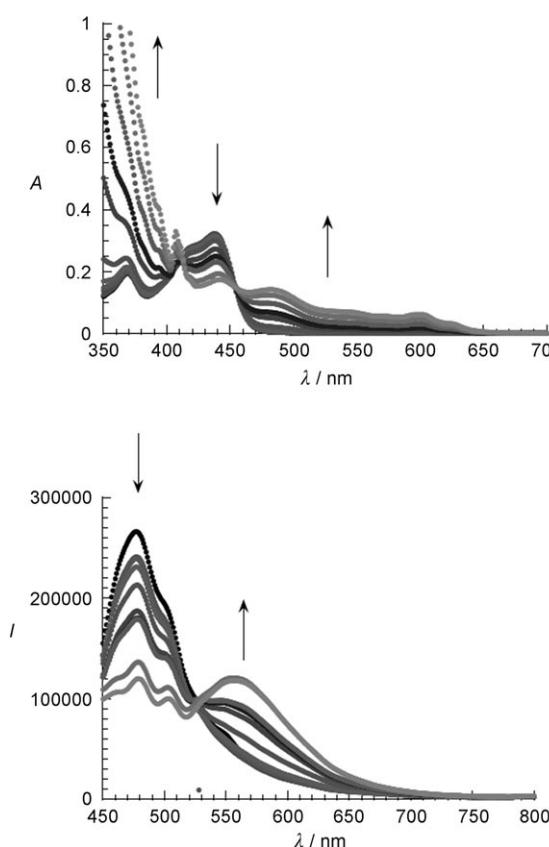
auf Kosten des Absorptionsmaximums bei 438 nm eine neue, breite Absorptionsbande bei 488 nm. Eine weitere auffallende Besonderheit ist der isosbestische Punkt um 450 nm; mit sinkender Polarität des Lösungsmittels verschiebt sich dessen Wert hypsochrom von 456 nm (polares Benzonitril) zu 448 nm (unpolares Toluol). Betrachtet man das Absorptionsmaximum, das in Benzonitril bei 488 nm und in Toluol bei 480 nm lokalisiert ist, erkennt man ähnliche hypsochrome Verschiebungen. Diese sich im Verlauf der Titrationen neu entwickelnden Charakteristika weisen klar auf Ladungstransfer-Wechselwirkungen hin, d.h. auf die Bildung von  $C_{60}^{\delta-} \text{exTTF}^{\delta+}$ . Darüber hinaus folgen die Energien der Ladungstransferbanden den Trends, die elektrochemisch für die Energien der Radikalionenpaare ermittelt worden sind (siehe unten). In erster Linie sind solch deutliche Ladungstransfereigenschaften eine Folge der starken elektronischen Kopplung zwischen den Pinzettenmolekülen und dem Fullerene. Entsprechend wurde in Benzonitril eine Kopplungskonstante für den MTW-Komplex von  $168 \text{ cm}^{-1}$  und für den PTW-Komplex von  $263 \text{ cm}^{-1}$  ermittelt.

Ebenso bestätigt das Emissionsverhalten der Pinzettenmoleküle in Gegenwart von  $C_{60}$ , dass Wechselwirkungen zwischen dem  $\pi$ -System der exTTF-Elektronendonoren und dem des  $C_{60}$ -Elektronenakzeptors auftreten. Während die Emission des zugehörigen angeregten Zustandes des exTTF-Donors im Fall von MWT (siehe Abbildung 1) (2.6 eV) mit einem Maximum bei 470 nm, einer Quantenausbeute von  $10^{-3}$  und einer Lebensdauer von weniger als 100 ps<sup>[11]</sup> abnimmt, entsteht simultan eine Fluoreszenzbande bei 557 nm (2.2 eV).<sup>[12]</sup> Dies ist ein weiterer Hinweis auf die unmittelbare Bildung des Ladungstransferkomplexes. Wir konnten diese deutlichen Ladungstransfermerkmale sowohl in unpolaren als auch in polaren Lösungsmitteln nachweisen. Die Fluoreszenzquantenausbeuten belaufen sich dabei auf Werte um  $10^{-3}$ , und die zugehörigen Fluoreszenzlebensdauern liegen bei weniger als 100 ps, was jedoch die Zeitauflösung unseres experimentellen Aufbaus unterschreitet. Ferner spiegelt die starke Rotverschiebung des Maximums der Emissionsbande – ca. 37 nm (520 nm in Toluol, 557 nm in Benzonitril) – die Stabilisierung des ladungsgetrennten Zustandes durch das Lösungsmittel wider. Unter der Annahme einer 1:1-Stöchiometrie konnten Bindungskonstanten nach Gleichung (1)<sup>[13]</sup>

$$\frac{I_F}{I_0} = 1 - \frac{1}{2c_p} \left[ \left( c_p + c_0 + \frac{1}{K} \right) - \sqrt{\left( c_p + c_0 + \frac{1}{K} \right)^2 - 4c_p c_0} \right] \quad (1)$$

ermittelt werden. Hierbei entspricht  $K$  der Bindungskonstanten,  $c_0$  der Konzentration der Pinzettenmoleküle und  $c_p$  der Konzentration von  $C_{60}$ .<sup>[14]</sup> Die berechneten Bindungskonstanten befinden sich im Bereich von  $10^4 M^{-1}$  (siehe Tabelle S1 in den Hintergrundinformationen). Die Bildung der  $\pi$ -Komplexe konnte durch massenspektrometrische Untersuchungen bestätigt werden.<sup>[10]</sup>

Detalliertere Einblicke in die Ladungstrennung bei den  $C_{60}^{\cdot-} \text{exTTF}^{\delta+}$ -Komplexen lieferten Rechnungen mit Kraftfeld- und semi-empirischen Methoden (AM1). Diesen Rechnungen zufolge treten eindeutig Wechselwirkungen zwischen den Pinzettenmolekülen und  $C_{60}$  auf. Diese Befunde



**Abbildung 1.** UV/Vis-Absorptionsspektren (oben) und Emissionsspektren (unten) einer verdünnten Benzonitril-Lösung von MTW ( $7 \times 10^{-6} M$ ) mit variablen Konzentrationen an  $C_{60}$  ( $0, 2.5 \times 10^{-7}, 7.5 \times 10^{-7}, 1.25 \times 10^{-6}, 2 \times 10^{-6}, 5 \times 10^{-6}, 1.5 \times 10^{-5}, 2.5 \times 10^{-5}, 4 \times 10^{-5}, 6 \times 10^{-5}, 8 \times 10^{-5} M$ ) und einer Anregungswellenlänge von 435 nm. Die Pfeile deuten den Verlauf der Titration an.

wurden mit Dichtefunktionaltheorie(DFT)-Rechnungen untermauert (Details zu den Rechnungen finden sich in den Hintergrundinformationen). Abbildung 2 zeigt die energie-

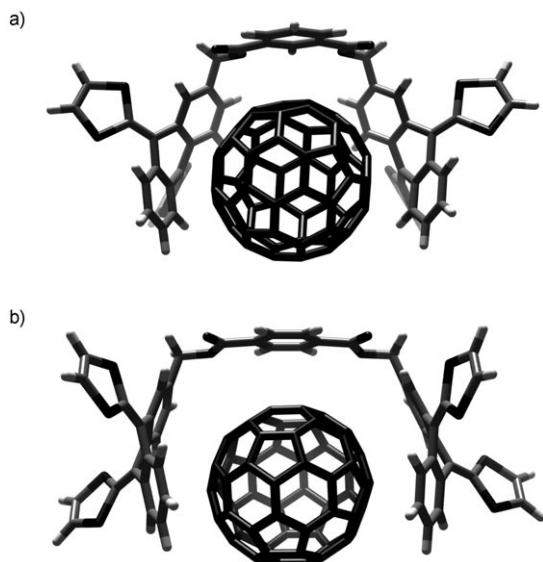


Abbildung 2. Energieminimierte Strukturen von a) MTW-C<sub>60</sub> und b) PTW-C<sub>60</sub> aus BH&H/6-31G\*\*-DFT-Rechnungen.

minimierten Strukturen (BH&H/6-31G\*\*) des MTW-C<sub>60</sub>- und PTW-C<sub>60</sub>-Komplexes. Sowohl der MTW- als auch der PTW-Rezeptor nehmen pinzettenähnliche Konformationen bei der Komplexierung mit C<sub>60</sub> ein, wobei die zwei exTTF-Einheiten eine schmetterlingsähnliche Konformation aufweisen, die mit früher publizierten Strukturen in Einklang ist.<sup>[15]</sup> Die Form der konkaven Anthracenringe passt perfekt zur konvexen C<sub>60</sub>-Oberfläche. Der Abstand der C9(C10)-Atome zwischen den beiden Anthraceneinheiten beläuft sich dabei auf 12.56 Å (11.10 Å) in MTW und 12.85 Å (13.68 Å) in PTW. Folglich entsteht ein Hohlraum, dessen Größe perfekt an das C<sub>60</sub>-Molekül mit einem Durchmesser von 10 Å angepasst ist.<sup>[16]</sup> Die Komplexierung führt in diesem Fall zu einer leichten Änderung der Abstände auf 12.98 Å (10.64 Å) und 12.42 Å (13.76 Å). Auf ähnliche Weise kommt es auch zu einer Änderung der Winkel zwischen den beiden Ebenen der Anthraceneinheiten, deren durchschnittliche Werte leicht von 143.° in MTW und PTW auf 144.° in MTW-C<sub>60</sub> und 144.0 in PTW-C<sub>60</sub> zunehmen.

Die BH&H/6-31G\*\*-Rechnungen<sup>[17]</sup> ergaben eine Bindungsenergie von  $-13.40$  (MTW-C<sub>60</sub>-Komplex) und  $-15.75$  kcal mol<sup>-1</sup> (PTW-C<sub>60</sub>-Komplex). Die bessere Stabilisierung beim PTW-C<sub>60</sub>-Komplex resultiert aus der effizienteren Wechselwirkung der fünf aromatischen Ringe des Rezeptors – je zwei pro exTTF-Einheit und einer aus der Distergruppe – mit C<sub>60</sub>. Für die kleinsten C-C-Abstände zwischen Pinzettenmolekül und C<sub>60</sub> ergeben sich in beiden Komplexen Werte zwischen 3.1 und 3.4 Å. Diese stimmen exzellent mit bekannten C-C-Abständen bei Fullerenaggregaten und Fulleren-Wirt-Gast-Komplexen überein.<sup>[16,18]</sup> Interessanterweise befindet sich der Benzolring der Terephthalat-Diesterbrücke von PTW-C<sub>60</sub> genau parallel zu einem Benzolring von C<sub>60</sub> in

einem durchschnittlichen Abstand von 3.2 Å. Dieser Abstand ist erheblich kleiner als der von publizierten Benzoldimeren in parallel-versetzten Anordnungen (3.6 Å).<sup>[19]</sup>

Unter anderem wurden die elektronisch angeregten Zustände von MTW, PTW, MTW-C<sub>60</sub> und PTW-C<sub>60</sub> mit zeitauflösenden DFT-Methoden (TDDFT) auf dem B3LYP/6-31G\*\*-Niveau berechnet. Auf diesem Wege war es möglich, einen tieferen Einblick in die Vorgänge bei den Titrationsexperimenten zu erhalten. Den Rechnungen zufolge sind die intensiven Absorptionsbanden in Chlorbenzol bei 434 nm<sup>[9a]</sup> für MTW und bei 438 nm für PTW auf elektronische Übergänge mit hohen Oszillatorkräften  $f$  zurückzuführen – laut Rechnung liegen diese bei 424 nm für MTW ( $f=0.84$ ) und 425 nm für PTW ( $f=0.89$ ). Die zugehörigen Anregungen konnten eindeutig den Übergängen von den fast degenerierten HOMO und HOMO-1 in das LUMO + 1 und LUMO + 2, die beide auf der exTTF-Einheit lokalisiert sind, zugeordnet werden. Diese Übergänge entsprechen der HOMO → LUMO-Anregung bei exTTF.<sup>[20]</sup>

Die gleichen intensiven elektronischen Übergänge bei 425 nm, allerdings mit geringeren Oszillatorkräften von  $f=0.73$ , wurden auch für die beiden MTW-C<sub>60</sub>- und PTW-C<sub>60</sub>-Komplexe berechnet. Wie schon experimentell beobachtet, sinkt die Intensität dieser Übergänge bei Zugabe von C<sub>60</sub>, begleitet vom gleichzeitigen Auftreten zweier neuer Übergänge mit geringer Intensität ( $f=0.04$ ). Beide sind gemäß Rechnung bei beiden Komplexen fast degeneriert und bei 479 nm lokalisiert. Verantwortlich für diese Übergänge sind Anregungen vom HOMO und HOMO-1, die beide auf den exTTF-Einheiten lokalisiert sind, in das LUMO + 4, das sich über das gesamte C<sub>60</sub>-Molekül erstreckt (Abbildung 3). Aus der Betrachtung der Anregungsenergien folgt auch, dass diese Übergänge die Neuentstehung der Absorptionsbanden bei 485 nm verursachen, die auf die Bildung der supramolekularen Donor-Akzeptor- $\pi$ - $\pi$ -Komplexe zurückzuführen sind. Damit identifizieren unsere Rechnungen diese Banden als Ladungstransferübergänge vom exTTF-Rezeptor zum C<sub>60</sub>-Molekül und bestätigen so die Bildung des ladungsgetrennten C<sub>60</sub><sup>+</sup>-exTTF<sup>+</sup>.

Die aus den HOMO,HOMO-1 → LUMO + 4-Übergängen resultierenden, elektronisch angeregten Zustände akkumulieren eine positive Ladung von  $+1e$  auf einer der beiden

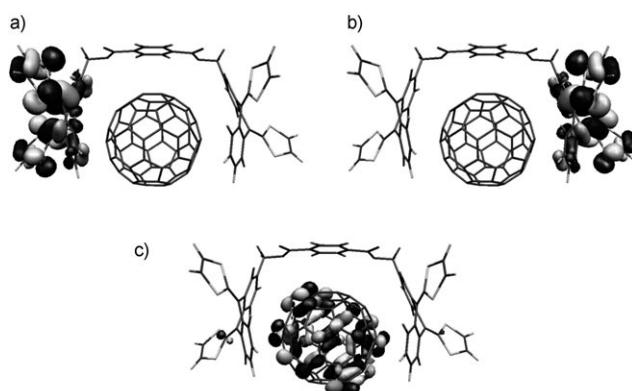
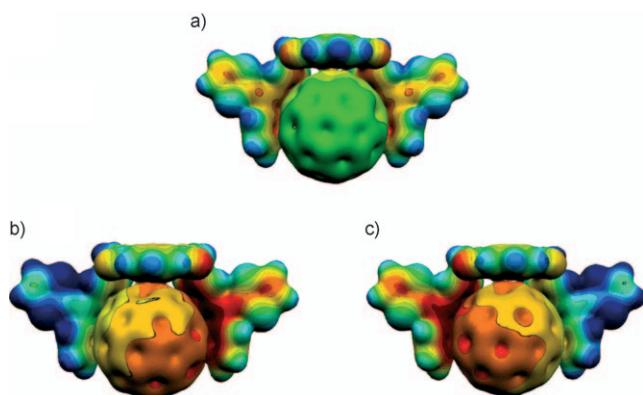


Abbildung 3. Elektronendichte ( $0.03$  e bohr<sup>-3</sup>), berechnet für das HOMO (a), HOMO-1 (b) und LUMO + 4 (c) von PTW-C<sub>60</sub>.

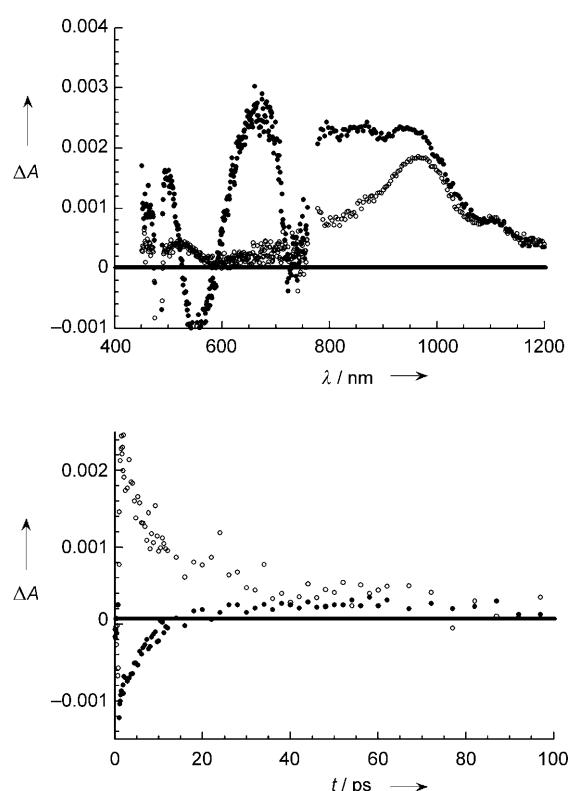
exTTF-Einheiten und eine negative von  $-1e$  auf dem  $C_{60}$ -Molekül. Während des Ladungstransfers erhöht sich das Dipolmoment von 5.6 D (Grundzustand der Komplexe) auf 40.0 D (angeregter Zustand der Komplexe) (Abbildung 4). Interessanterweise haben die angeregten Zustände mit den sechs niedrigsten Energien einen Ladungtransfercharakter ( $\text{exTTF} \rightarrow C_{60}$ ), jedoch alle mit sehr geringer Intensität von  $f = 0.005$ .<sup>[21]</sup>



**Abbildung 4.** Elektrostatisches Potential (B3LYP/6-31G\*\*), berechnet für MTW- $C_{60}$ : a) Grundzustand; ladungsgetrennte, angeregte Zustände nach dem b)  $\text{HOMO} \rightarrow \text{LUMO} + 4$ -Übergang und c)  $\text{HOMO-1} \rightarrow \text{LUMO} + 4$ -Übergang. Blau: positives Potential, rot: negatives Potential (Farbcodierung für  $\delta+ \rightarrow \delta-$ : blau  $\rightarrow$  grün  $\rightarrow$  gelb  $\rightarrow$  orange  $\rightarrow$  rot.)

Rechteckvoltammetrie lieferte weitere Belege für die Bildung der ladungsgtrennten Zustände. Abbildung S4 in den Hintergrundinformationen zeigt die Potentialänderungen bei den Voltammetriemessungen, wie sie für  $C_{60}$  in Abwesenheit und in Gegenwart der Pinzettmoleküle auftreten. Bei der ersten Reduktionswelle findet man z. B. eine deutliche Verschiebung des Reduktionspeaks von  $-0.52$  nach  $-0.65$  V.<sup>[22]</sup> Ausschlaggebend für diese Verschiebung ist die durch die exTTF-Rezeptoren bewirkte Lokalisierung (Confinement) des  $\pi$ -Systems von  $C_{60}$ . Diese Lokalisierung hat zur Folge, dass die Degeneration der  $C_{60}$ -LUMOs aufgehoben wird und die Orbitale zu höheren Energien hin verschoben werden, was die Reduktion des Fullers etwas erschwert.

Bei transientenabsorptionsspektroskopischen Messungen (sowohl im sichtbaren als auch im Nah-Infrarot-Bereich) der MTW- und PTW-Moleküle konnte lediglich ein Transient nachgewiesen werden, wie beispielhaft in Abbildung S5 in den Hintergrundinformationen (387 nm) gezeigt ist. Dieser kann dem angeregten Zustand von exTTF zugeordnet werden und erscheint sofort nach Ende des Laserpulses. Charakterisiert wird der Transient durch Absorptionen um 609 nm im Sichtbaren und um 850 nm im nahen Infrarot sowie ein schnelles Abklingen mit einer Lebensdauer von 1.2 ps. Für die äußerst kurze Lebensdauer sind die Schwefelatome, mit ihrer starken vibronischen Spin-Bahn-Kopplung zweiter Ordnung, verantwortlich.<sup>[11]</sup> Abbildung 5 veranschaulicht die Änderungen der differentiellen Absorption einer MTW/ $C_{60}$ -Mischung (1:100) in Benzonitril als Folge der direkten Anregung in die Ladungstransferbanden mit Licht



**Abbildung 5.** Oben: Differentielles Absorptionsspektrum (sichtbarer und Nah-Infrarot-Bereich), aufgenommen bei Femtosekunden-Blitzlichtphotolyse-Experimenten (Anregung: 438 nm) für eine MTW/ $C_{60}$ -Mischung in Benzonitril (MTW:  $2.5 \times 10^{-5}$  M;  $C_{60}$ :  $2.5 \times 10^{-3}$  M) bei Zeiten zwischen 5 (●) und 100 ps (○) bei Raumtemperatur. Unten: Zeit-Absorptions-Profil bei 670 nm (○) und bei 580 nm (●), das die Kinetiken der Ladungstrennung und -rekombination widerspiegelt.

der Wellenlänge 484 nm.<sup>[23]</sup> Die spektroskopischen Merkmale liefern einen klaren Nachweis für die schlagartige ( $> 10^{-12} \text{ s}^{-1}$ ) Bildung des vollkommen ladungsgtrennten  $C_{60}^{\cdot-} \text{exTTF}^{\cdot+}$ -Zustands. In Einklang mit früheren photolytischen und radiolytischen Untersuchungen<sup>[1e]</sup> kann das transiente Maximum bei 668 nm eindeutig dem einfach oxidierten Radikalkation der Pinzettmoleküle zugeordnet werden, und das Maximum bei 1100 nm im Nah-Infrarot-Bereich deutet auf die Bildung des einfach reduzierten Radikalanions von  $C_{60}$  hin. Darüber hinaus weist das unmittelbare Auftreten der ladungsgtrennten Zustände auf enge Wechselwirkungen zwischen MTW/PTW und  $C_{60}$  hin.<sup>[24]</sup> Auch bei einer Anregung des lokal angeregten Zustands von exTTF mit Licht der Wellenlänge 387 nm erfolgt ein Ladungstransfer, der ebenfalls den  $C_{60}^{\cdot-} \text{exTTF}^{\cdot+}$ -Zustand liefert.

Aus den Abklingkurven der Zeitprofile bei 668 und 1100 nm konnten die Lebensdauern der ladungsgtrennten Zustände ermittelt werden. Generell ergab die Analyse sehr kurze Lebensdauern: In Benzonitril beliefen sie sich z. B. auf 12.7 ps für MTW und 9.6 ps für PTW, wobei hier offensichtlich eine Stabilisierung durch die Lösungsmittelmoleküle zum Tragen kommt; im polareren *o*-Dichlorbenzol findet die Desaktivierung wesentlich schneller statt: 6.3 ps für PTW und 5.8 ps für MTW. Das Produkt der Ladungsrekombination ist der Singulettgrundzustand.

Wir haben hier gezeigt, dass MTW und PTW in vielzähligen Lösungsmitteln stabile, diskrete, supramolekulare Donor-Akzeptor-Komplexe mit  $C_{60}$  bilden. Photoanregung bewirkt dabei eine vollständige Ladungstrennung und das unmittelbare Entstehen von  $C_{60}^{-}$ -exTTF $^{+}$ -Radikalionen (Abbildung 6).<sup>[25,26]</sup> Unsere Ergebnisse sollten den Weg für

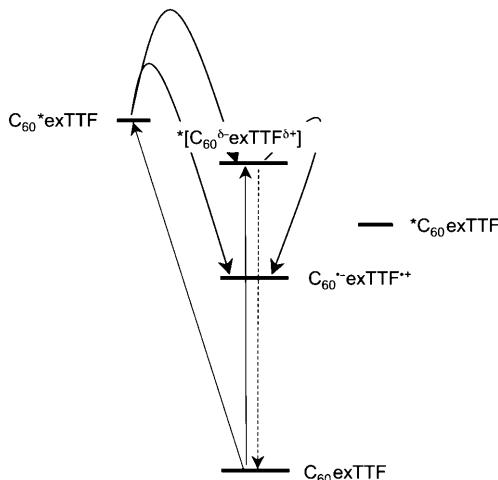


Abbildung 6. Energiediagramm für MTW-C<sub>60</sub>/PTW-C<sub>60</sub> in Benzonitril.

eine spätere Verwendung dieses Erkennungsmotivs bei der Konstruktion von Photovoltaikbausteinen ebnen<sup>[9]</sup> und zeigen weiterhin, dass die Komplexbildung zwischen MTW/PTW und C<sub>60</sub> zu einer signifikanten Überlappung der Orbitale beider redoxaktiven Spezies führt. Dies wiederum begünstigt sowohl die Ladungstrennung als auch die Ladungsrekombination. Daher sind die Lebensdauern der ladungsgetrennten Zustände erwartungsgemäß kurz und liegen in der Größenordnung von wenigen Pikosekunden. Eine so schnelle Desaktivierung stellt jedoch bei Weitem keine unüberwindbare Hürde für eine mögliche Verwendung dieser Systeme in elektronischen Bauteilen dar. Zum einen ist nämlich bekannt, dass sich Lebensdauern in Lösung und im festen Zustand – der für Anwendungen bevorzugt wird – zum Teil beträchtlich unterscheiden; zum anderen spielen viele weitere Faktoren, z. B. die Mobilität der Ladungen, eine dominierende Rolle für die Rentabilität einer Anwendung.

Eingegangen am 12. August 2008

**Stichwörter:**  $\pi$ -Wechselwirkungen · Dichtefunktionaltheorie · Ladungstransfer · Photochemie · Wirt-Gast-Systeme

[1] Übersichten: a) M. R. Wasielewski, *Chem. Rev.* **1992**, 92, 435–461; b) L. Sánchez, N. Martín, D. M. Guldi, *Angew. Chem.* **2005**, 117, 5508–5516; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 5374–5382; c) F. D’Souza, O. Ito, *Coord. Chem. Rev.* **2005**, 249, 1410–1422; d) M. R. Wasielewski, *J. Org. Chem.* **2006**, 71, 5051–5066; e) N. Martín, L. Sánchez, M. A. Herranz, B. Illescas, D. M. Guldi, *Acc. Chem. Res.* **2007**, 40, 1015–1024.

[2] Aktuelle Beispiele: a) L. Sánchez, M. Sierra, N. Martín, A. J. Myles, T. J. Dale, J. Rebek, Jr., W. Seitz, D. M. Guldi, *Angew.*

*Chem.* **2006**, 118, 4753–4757; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 4637–4641; *Angew. Chem.* **2006**, 118, 4753–4757; b) F. Wessendorf, J.-F. Gnichwitz, G. H. Sarova, K. Hager, U. Hartnagel, D. M. Guldi, A. Hirsch, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 16057–16071; c) F. D’Souza, R. Chitta, A. S. D. Sandanayaka, N. K. Subbaiyan, L. D’Souza, Y. Araki, O. Ito, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 15865–15871; d) A. L. Schumacher, A. S. D. Sandanayaka, J. P. Hill, K. Ariga, P. A. Karr, Y. Araki, O. Ito, F. D’Souza, *Chem. Eur. J.* **2007**, 13, 4628–4635.

- [3] N. Armaroli, V. Balzani, *Angew. Chem.* **2007**, 119, 52–67; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 52–66.
- [4] C. A. Hunter, K. R. Lawson, J. Perkins, C. J. Urch, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **2001**, 651–669.
- [5] a) Y. Yamamoto, T. Fukushima, Y. Suna, N. Ishii, A. Saeki, S. Seki, S. Tagawa, M. Taniguchi, T. Kawai, T. Aida, *Science* **2006**, 314, 1761–1764; b) J. L. Mynar, T. Yamamoto, A. Kosaka, T. Fukushima, N. Ishii, T. Aida, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 1530–1531.
- [6] B. Giese, *Bioorg. Med. Chem.* **2006**, 14, 6139–6143.
- [7] a) C. Röger, Y. Miloslavina, D. Brunner, A. R. Holzwarth, F. Würthner, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 5929–5939; b) P. G. A. Janssen, J. Vandenberghe, J. L. J. Van Dongen, E. W. Meijer, A. P. H. J. Schenning, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 6078–6079.
- [8] a) T. Kawase, H. Kurata, *Chem. Rev.* **2006**, 106, 5250–5273; b) K. Tashiro, T. Aida, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, 36, 189–197; c) E. M. Pérez, N. Martín, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, 37, 1512–1519.
- [9] a) E. M. Pérez, L. Sánchez, G. Fernández, N. Martín, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 7172–7173; b) E. M. Pérez, M. Sierra, L. Sánchez, M. R. Torres, R. Viruela, P. M. Viruela, E. Ortí, N. Martín, *Angew. Chem.* **2007**, 119, 1879–1883; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 1847–1851; c) G. Fernández, E. M. Pérez, L. Sánchez, N. Martín, *Angew. Chem.* **2008**, 120, 1110–1113; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 1094–1097; d) G. Fernández, E. M. Pérez, L. Sánchez, N. Martín, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 2410–2411; e) G. Fernández, L. Sánchez, E. M. Pérez, N. Martín, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 10674–10683; f) E. M. Pérez, A. L. Capodilupo, G. Fernández, L. Sánchez, P. M. Viruela, R. Viruela, E. Ortí, M. Bietti, N. Martín, *Chem. Commun.* **2008**, 4567–4569.
- [10] Die Bildung des 1:1-Komplexes konnte auch massenspektrometrisch in der Gasphase nachgewiesen werden. Die Analyse einer Mischung aus MTW oder PTW und C<sub>60</sub> mit MALDI-TOF-MS ergab einen deutlichen Peak, der dem Pinzettentmolekül-C<sub>60</sub>-Komplex zugeordnet werden konnte (gef.:  $m/z$  = 1669.961, ber. für MTW/PTW-C<sub>60</sub> = 1669.991); siehe Abbildung S1 (Hintergrundinformationen).
- [11] a) A. Maciejewski, R. P. Steer, *Chem. Rev.* **1993**, 93, 67–98; H. Nishikawa, S. Kojima, T. Kodama, I. Ikemoto, S. Suzuki, K. Kikuchi, M. Fujitsuka, H. Luo, Y. Araki, O. Ito, *J. Phys. Chem. A* **2004**, 108, 1881–1890.
- [12] Die Geschwindigkeitskonstanten von ca.  $10^{12} \text{ s}^{-1}$  für die Desaktivierung innerhalb der beiden Komplexe wurden anhand der Fluoreszenzlösung abgeschätzt.
- [13] a) H. J. Schneider in *Frontiers in Supramolecular Organic Chemistry and Photochemistry* (Hrsg.: H. Dürr), Wiley-VCH, Weinheim, 1991; b) B. Valeur in *Molecular Fluorescence: Principles and Applications*, Wiley-VCH, Weinheim, 2002.
- [14] Abbildung S3 (Hintergrundinformationen) enthält die Anpassungsfunktion für die Bindungskonstante, die sich daraus zu  $10^4 \text{ M}^{-1}$  ergibt.
- [15] a) N. Martín, L. Sánchez, C. Seoane, E. Ortí, P. M. Viruela, R. Viruela, *J. Org. Chem.* **1998**, 63, 1268–1279; b) M. C. Díaz, B. M. Illescas, N. Martín, I. F. Perepichka, M. R. Bryce, E. Levillain, R. Viruela, E. Ortí, *Chem. Eur. J.* **2006**, 12, 2709–2721; c) M. C. Díaz, B. M. Illescas, N. Martín, R. Viruela, P. M. Viruela, E. Ortí, O. Brede, I. Zilberman, D. M. Guldi, *Chem. Eur. J.* **2004**, 10, 2067–2077.

- [16] M. Makha, A. Purich, C. L. Raston, A. N. Sobolev, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 507–517.
- [17] Die Bindungsenergien für die Komplexassoziation können aus der Differenz zwischen der absoluten Energie des Komplexes und der Summe der absoluten Energien von Rezeptor und C<sub>60</sub> berechnet werden.
- [18] A. Sygula, F. R. Fronczek, R. Sygula, P. W. Rabideau, M. M. Olmstead, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 3842–3843.
- [19] a) T. Sato, T. Tsuneda, K. J. Hirao, *Chem. Phys.* **2005**, 123, 104307; b) M. O. Sinnokrot, C. D. Sherrill, *J. Phys. Chem. A* **2004**, 108, 10200–10207; c) M. O. Sinnokrot, E. F. Valeev, C. D. Sherrill, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 10887–10893.
- [20] Diese Anregung wurde in Chlorbenzol bei 429 nm beobachtet und bei 420 nm ( $f=0.49$ ) berechnet. Sowohl bei MTW als auch bei PTW befindet sich das LUMO auf der Diestereinheit, und die HOMO,HOMO–1→LUMO-Übergänge mit der niedrigsten Energie zeigen kaum Intensität ( $f<0.01$ ).
- [21] Eine detaillierte Beschreibung der angeregten elektronischen Zustände findet sich in den Hintergrundinformationen.
- [22] Diese Effekte beschränken sich nicht auf den ersten Reduktionschritt beim Fullerene – die Peaks der zweiten, dritten und vierten Reduktion weisen ähnliche Verschiebungen auf.
- [23] Wegen des Singulett-Singulett-Übergangs des in freier Form vorliegenden C<sub>60</sub> entsteht eine weitere Bande mit einem Maximum bei 980 nm.
- [24] L. Sánchez, I. Pérez, N. Martín, D. M. Guldi, *Chem. Eur. J.* **2003**, 9, 2457–2468.
- [25] Siehe z.B.: T. J. Kesti, N. V. Tkachenko, V. Vehmanen, H. Yamada, H. Imahori, S. Fukuzumi, H. Lemmetyinen, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 8067–8077.
- [26] Das C<sub>60</sub><sup>·-</sup> exTTF<sup>+</sup>-Radikalionenpaar zerfällt in Toluol bei PTW nach 3.9 ps und bei MTW nach 3.5 ps.