



# Kohlenstoff-Nanopunkte: supramolekulare Elektronendonator-Akzeptor-Hybride mit Perylendiimiden\*\*

Volker Strauss, Johannes T. Margraf, Konstantin Dirian, Zois Syrgiannis, Maurizio Prato, Cordula Wessendorf, Andreas Hirsch, Timothy Clark und Dirk M. Guldi\*

**Abstract:** Wir beschreiben die Bildung eines Ladungstransferkomplexes mit elektronendonierenden Kohlenstoff-Nanopunkten (CNDs; carbon nanodots) und Perylendiimiden (PDIs) als Elektronenakzeptoren. Die Funktionalisierung der PDIs wurde so gewählt, dass sie mit den CNDs sowohl elektrostatisch durch gegensätzlich geladene Kopfgruppen als auch durch  $\pi$ - $\pi$ -Stapelung über ausgedehnte  $\pi$ -Systeme in Wechselwirkung treten können. Der Beitrag der elektrostatischen Wechselwirkungen wurde durch Referenzexperimente bestätigt, in denen weniger starke Wechselwirkungen mit negativ geladenen PDI-Kopfgruppen gefunden wurden als bei den gleichen PDIs mit positiv geladenen Kopfgruppen. Die elektronischen Wechselwirkungen zwischen den beiden Komponenten wurden im Grundzustand und im angeregten Zustand durch komplementäre Absorptions- und Fluoreszenztitrationsexperimente mit Bindungskonstanten in der Größenordnung von  $8 \times 10^4 \text{ M}^{-1}$  ( $25 \text{ L g}^{-1}$ ) quantifiziert. Die Untersuchungen wurden durch selektive Anregung der beiden Komponenten in ultraschnellen Pump-Probe-Experimenten abgerundet, bei denen ein ladungsgetrennter Zustand mit 210 ps nachgewiesen wurde.

Kohlenstoff ist ein Schlüsselmaterial in diversen Anwendungen, von Medikamenten bis hin zu synthetischen Materialien, die unverzichtbar in unserem täglichen Leben sind.<sup>[1]</sup> Die strukturelle Vielfalt der organischen Verbindungen und Moleküle hält praktisch endlose chemische und physikalische Eigenschaften bereit.<sup>[2,3]</sup> Die Veränderung der periodischen Bindungsmuster in  $\text{sp}^3$ -,  $\text{sp}^2$ - und  $\text{sp}$ -hybridisierten Netzwerken aus Kohlenstoffatomen stellt hierbei einen Ansatz zur Entwicklung einer breiten Palette von Kohlenstoffallotropen dar.<sup>[4]</sup> In diesem Sinne wirkten die in den letzten zwei Jahrzehnten gefundenen Fullerene (0D), Kohlenstoffnanoröhren (1D), Graphene (2D) und Kohlenstoff-Nanopunkte (0D/2D) als „Prüfstand“ für die Erforschung der physikalisch-chemischen Eigenschaften von niederdimensionalen Kohlenstoffspezies.<sup>[5,6]</sup> Diese Spezies sind nun im Begriff, in großer Breite zur Anwendung gebracht zu werden.<sup>[1]</sup>

Die Gestaltung von neuen, einfachen und kostengünstigen Photosensibilisatoren ist besonders für die Solarenergieumwandlung in aufstrebenden Bereichen wie Lichtsammmlung, Energiespeicherung und Sensorik sehr wichtig.<sup>[2,8–11]</sup> Hierbei wird der Entdeckung von neuartigen Kohlenstoffmaterialien, die auf lichtabsorbierenden und lichtemittierenden Ladungstransferzuständen basieren, eine Schlüsselrolle zugeschrieben.<sup>[12]</sup> Eine vielseitige Strategie hin zu Ladungstransferzuständen stellt die Kombination von molekularen Bausteinen dar, die sich elektronisch und hinsichtlich ihrer Bindungsmuster ergänzen.<sup>[13–16]</sup> Kohlenstoff-Nanopunkte (CNDs, carbon nanodots) sind eine Klasse von molekularen Verbindungen, die ein vielversprechendes Potential für die Solarenergieumwandlung gezeigt haben.<sup>[17,18]</sup> CNDs sind stark lichtemittierende Strukturen mit breiter und, noch wichtiger, durchstimmbarer Absorption im sichtbaren Bereich des Lichtspektrums.<sup>[19]</sup> Die Grundlagen für ein umfassendes Verständnis der photophysikalischen Eigenschaften von CNDs wurden bereits in einer Vielzahl von kombinierten experimentellen und theoretischen Studien gelegt.<sup>[20]</sup>

In den vergangenen Jahren wurden verschiedene Top-down- und Bottom-up-Strategien zu Synthese von CNDs beschrieben. Häufig eingesetzte Bottom-up-Ansätze sind thermische oder mikrowellenbasierte sowie elektrochemische Ablagerungsverfahren, während die Oxidation von Graphit und Öffnungsmechanismen von Fullerenen typische Beispiele für Top-down-Ansätze sind.<sup>[21–23]</sup> Unabhängig von der Synthesestrategie erhält man CNDs in einer typischen Größenordnung von 1–10 nm mit unterschiedlicher Zahl an angestapelten Graphenlagen, die mit funktionellen Gruppen an ihrer Peripherie abgesättigt sind. Aufgrund der einfach zu handhabenden Synthese und geringen Kosten sind CNDs ein

[\*] V. Strauss, J. T. Margraf, K. Dirian, Dr. C. Wessendorf, Prof. Dr. A. Hirsch, Prof. Dr. D. M. Guldi  
Department Chemie und Pharmazie & Interdisciplinary Center for Molecular Materials (ICMM)  
Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg  
Egerlandstraße 3, 91058 Erlangen (Deutschland)  
E-Mail: dirk.guldi@fau.de  
J. T. Margraf, Prof. T. Clark  
Computer-Chemie-Centrum & Interdisciplinary Center for Molecular Materials (ICMM)  
Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg  
Nägelsbachstraße 25, 91058 Erlangen (Deutschland)  
Dr. Z. Syrgiannis, Prof. M. Prato  
Center of Excellence for Nanostructured Materials (CENMAT),  
Università degli Studi di Trieste, Dipartimento di Scienze Farmaceutiche  
Piazzale Europa 1, 34127 Trieste (Italien)

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 953 „Synthetische Kohlenstoffallotrope“ und Exzellenzcluster „Engineering of Advanced Materials“), die Bayerische Staatsregierung („Solar Technologies go Hybrid“), die Europäische Union (Grant FP7-NMP CARINHYPH) und das italienische Bildungsministerium MIUR (FIRB „NanoSolar“ RBAP11C58Y, PRIN „Hi-Phuture“ 2010N3T9M4\_001) gefördert. J.T.M. wurde durch ein Stipendium der Beilstein-Stiftung unterstützt, V.S. durch die Universität Bayern e.V.



Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201502482> zu finden.

vielversprechender Ersatz für teure organische Farbstoffe in optoelektronischen Anwendungen.<sup>[21,24–28]</sup>

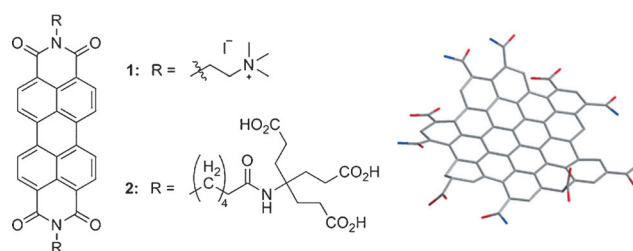
Die Ladungstransferaktivität der CNDs im Grund- und angeregten Zustand wurde kürzlich in Verbindung mit einer Auswahl von Elektronendonoren und -akzeptoren untersucht.<sup>[26,27,29,30]</sup> Beispielsweise wurden CNDs zusammen mit komplementären Formen von Nano-Kohlenstoffen wie Fullerenen, Kohlenstoffnanoröhren und Graphen in maßgeschneiderten Ladungstransfersystemen verwendet. In einem besonderen Fall wurden CNDs mit einwandigen Kohlenstoffnanoröhren zu supramolekularen Nanohybriden kombiniert, und es wurde gezeigt, dass die Komponenten als Elektronendonoren bzw. -akzeptoren fungieren können.<sup>[31]</sup> Graphenoxid/CND- und Methylviologen/CND-Nanohybride, die über elektrostatische Wechselwirkungen verbunden sind, zeigten ebenfalls bemerkenswerte Ladungstransferaktivität.<sup>[27,30]</sup>

Vor kurzem haben wir einen neuartigen Ansatz zur Herstellung von gleichförmigen, ca. 1 nm großen CNDs vorgestellt.<sup>[26]</sup> Zudem haben wir gezeigt, dass CNDs stabile Ladungstransferhybride sowohl mit Elektronendonoren als auch -akzeptoren bilden. Die Elektronendonator-Akzeptor-Wechselwirkungen können über die elektrostatischen Interaktionen mit den negativ geladenen Randgruppen der CNDs gesteuert werden. Außerdem verfügen die zentralen Einheiten der CNDs über ausgedehnte  $\pi$ -Systeme, die für  $\pi$ -Stapelung genutzt werden können.

Perylendiimide (PDIs) können als Gegenstücke für CNDs in Ladungstransferkomplexen verwendet werden, da sie starke Elektronenakzeptoren sind und ein ausgedehntes  $\pi$ -System aufweisen.<sup>[32,33]</sup> Ein großer Vorteil von PDIs sind die vielfältigen Möglichkeiten zur Funktionalisierung, die ein gezieltes Einstellen der strukturellen und elektronischen Eigenschaften ermöglichen.<sup>[34,35]</sup> Zum Beispiel können PDIs an ihren Imidogruppen leicht mit positiv oder negativ geladenen Kopfgruppen versehen werden.<sup>[36–38]</sup> Wir zeigen hier, dass die Funktionalisierung mit positiv geladenen Ammonium-Kopfgruppen stabile Wechselwirkungen mit negativ geladenen CNDs ermöglicht. Wechselwirkungen zwischen CNDs und PDIs im Grundzustand wurden mittels Voltammetrie und stationärer Absorptionsspektroskopie untersucht. Ergänzend dazu wurde die Dynamik und Reaktivität im angeregten Zustand mit stationärer und zeitaufgelöster Emissionsspektroskopie sowie ultraschnellen Pump-Probe-Experimenten untersucht. DFT-Rechnungen und Berechnungen mit der Korrelations-Interaktions-Methode basierend auf semiempirischer MO-Theorie wurden genutzt, um die experimentellen Ergebnisse zu untermauern.

Die PDIs **1** und **2** wurden nach publizierten Methoden synthetisiert.<sup>[36–38]</sup> Die PDIs **1** und **2** weisen identische Kernstrukturen mit positiv bzw. negativ geladenen Kopfgruppen an den Imido-Positionen auf (Abbildung 1). PDI **1** enthält als Rest R zwei positiv geladene Trimethylammoniumgruppen, PDI **2** trägt negativ geladene Newcome-Dendronen erster Generation. Die experimentellen Ergebnisse zu **1** werden nachfolgend erläutert, die Referenzexperimente mit **2** finden sich in den Hintergrundinformationen.

Das Absorptionsspektrum von **1** (siehe Abbildung S1 in den Hintergrundinformationen) gleicht einem typischen PDI-



**Abbildung 1.** Molekülstrukturen von PDI **1** und **2** (links) sowie eine repräsentative pCND-Struktur (rechts).

Absorptionsmuster mit Maxima bei 500 und 533 nm, einer Schulter bei 470 nm und Extinktionskoeffizienten von  $3.0 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ .<sup>[39]</sup> Die inversen Intensitätsverhältnisse der Schwingungszustände von **1**, also das höhere Maximum bei 500 nm im Vergleich zu dem bei 533 nm, wird intermolekulare Kollisionen zugeschrieben.<sup>[41]</sup> Zwei gut ausgeprägte Maxima bei 545 nm und 587 nm, die ein Intensitätsverhältnis von 2.5:1 haben, wurden im Fluoreszenzspektrum von **1** gefunden. Die Fluoreszenzquantenausbeuten betragen 5.9%, was darauf schließen lässt, dass die Fluoreszenz eher von monomeren als von aggregierten PDIs stammt. Das ist im Einklang mit den Ergebnissen von Fluoreszenzlebensdauer-messungen, in denen nur eine Lebensdauer von 4.7 ns ermittelt wurde.

Die Absorptions- und Fluoreszenzspektren von **2** (siehe Abbildung S2) zeigen ähnliche, allerdings leicht rotverschobene Charakteristika. Zum Beispiel erscheinen die Absorptionsmaxima bei 500 und 540 nm, und die Intensität des langwelligeren Maximums ist deutlich geringer als die von **1**. Die Maxima der Fluoreszenzspektren erscheinen bei 548 und 589 nm mit einem Intensitätsverhältnis, das wieder auf einen monomeren Ursprung der PDI-Fluoreszenz hindeutet. Die Extinktionskoeffizienten und Fluoreszenzquantenausbeuten von **2** ( $2.7 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  bzw. 5.5%) ähneln denen von **1** sehr.

Die unter Druck synthetisierten Kohlenstoff-Nanopunkte (pCNDs) wurden unter milden Reaktionsbedingungen in einem Mikrowellenreaktor hergestellt (siehe Experimentalteil in den Hintergrundinformationen).<sup>[26,40]</sup> Das Absorptionsspektrum, das in Abbildung S3 gezeigt ist, zeigt ein hervorstechendes Maximum bei 339 nm, eine Schulter bei 410 nm und einen schwachen Ausläufer, der in den sichtbaren Teil des Spektrums reicht. Das Fluoreszenzspektrum nach Anregung bei 350 nm erscheint als breite Bande mit einem Maximum bei 443 nm. Wichtig zu erwähnen ist, dass die Fluoreszenz der pCNDs biphasisch ist, d. h., dass eine Photoanregung bei 500 nm schwache Fluoreszenzbanden mit einem Maximum bei 592 nm erzeugt, wie in Abbildung S3 gezeigt ist.

Die elektrochemische Charakterisierung wurde mithilfe von Zyklovoltammetrie und differenzieller Pulsvoltammetrie vorgenommen. Die Voltammogramme von **1** und pCNDs gegen eine Ag/AgCl-Referenzelektrode sind in Abbildung S4 gezeigt. Weder in den Zyklovoltammogrammen noch in den differenziellen Pulsvoltammogrammen der pCNDs sind ausgeprägte Signale im reduktiven Spannungsbereich bis zu  $-0.8 \text{ V}$  in wässriger Lösung erkennbar. Bei **1** hingegen sind zwei deutliche Reduktionssignale bei 0.5 V und 0.72 V zu

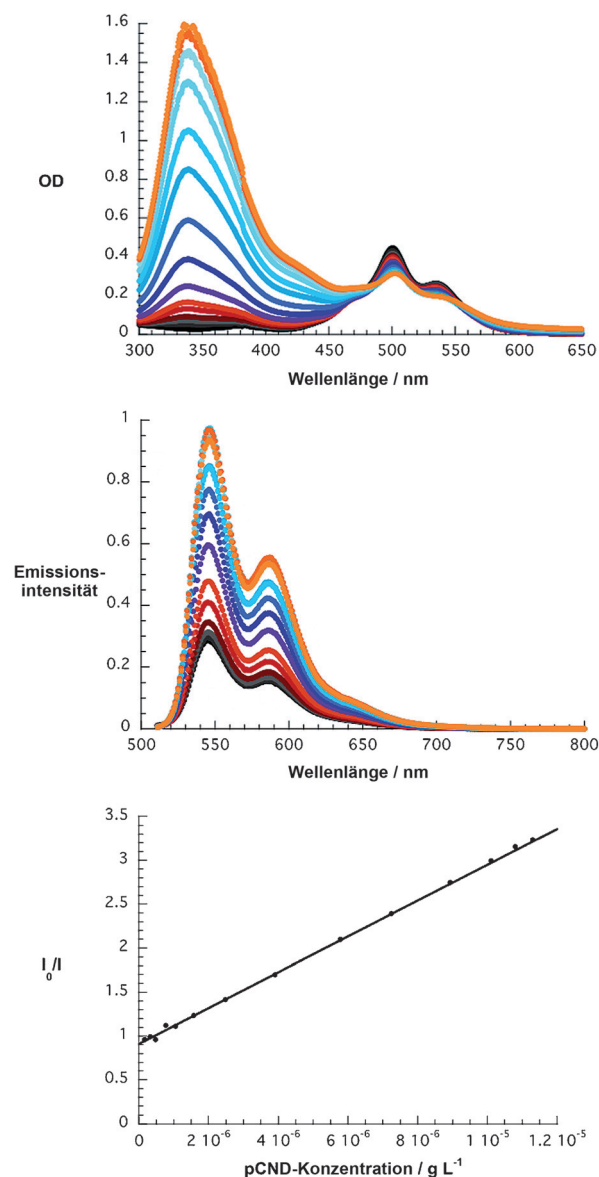
sehen, die wir der ersten bzw. zweiten Reduktion von **1** zuordnen. Die Signale der Reoxidationen erscheinen bei  $-0.34$  V und  $-0.27$  V im reversen Scan. Die Voltammogramme von **2** sind in Abbildung S5 dargestellt. Es wurden keine deutlichen Reduktionen von **2** in wässriger Lösung gefunden. Die erste Reduktion von **2** wurde in Methanol bei  $-0.35$  V gegen Ag/AgCl detektiert.

Stationäre Absorptionstitrations lieferten erste Informationen über die supramolekulare Anordnung von pCNDs mit **1**. Die Konzentration von **1** wurde dazu konstant gehalten, pCND in kleinen Mengen zugesetzt und die Absorption gemessen. Mit ansteigender pCND-Menge sinkt die Intensität zwischen 450 und 650 nm bis auf 67 % des ursprünglichen Wertes. Das ist ein typischer Hinweis für die nicht-kovalente Komplexierung von pCND mit **1** unter Bildung eines pCND/**1**-Komplexes.<sup>[42]</sup> Außerdem deuten Verschiebungen der Absorptionsmaxima von 500 und 535 nm nach 502 bzw. 539 nm gemeinsam mit dem Auftreten von zwei isosbestischen Punkten bei 480 und 557 nm auf starke elektronische Wechselwirkungen zwischen pCND und **1** hin.<sup>[43]</sup> Demgegenüber weist die Konstanz der PDI-bezogenen Absorptionen von **2** in Gegenwart von pCNDs bis zu einer Konzentration von  $0.1 \text{ g L}^{-1}$  auf die Abwesenheit von Komplexierung oder elektronischen Wechselwirkungen im Grundzustand hin (siehe Abbildung S7).

PDI **1** kann bei 500 nm selektiv angeregt werden. Zugabe von pCND zu **1** führt zu einer exponentiellen Löschung der PDI-bezogenen Fluoreszenz, was sich im Stern-Volmer-Diagramm (Abbildung 2), mit dem sich Bindungskonstanten von  $25 \text{ L g}^{-1}$  ermitteln ließen, widerspiegelt. Die Fluoreszenzänderung des pCND/**1**-Komplexes wurde am besten mit einer biexponentiellen Abklingfunktion angeglichen, wobei Lebensdauern von 0.3 und 4.7 ns mit einer Gewichtung von 0.15 zu 0.85 erhalten wurden. In analogen Titrationsexperimenten mit **2** und variierenden pCND-Konzentrationen (Abbildung S8) wurde nur sehr schwache Fluoreszenzlöschung beobachtet.

Für eine tiefergehende Analyse haben wir zusätzlich umgekehrte Titrations mit konstanter pCND-Konzentration und variierenden Mengen an **1** durchgeführt. Die auffälligste Beobachtung in den Absorptionstitationsexperimenten ist die starke Abnahme der pCND-bezogenen Absorptionen (Abbildung S9). Auch hier liefert die Absorptionsänderung einen verlässlichen Hinweis auf elektronische Wechselwirkungen zwischen pCND und **1**. Die Absorptionsspektren von pCND zeigen konzentrationsabhängige Blauverschiebungen von 339 nach 337 nm und die Bildung einer Schulter bei 375 nm. In Übereinstimmung mit den vorher angeführten Belegen, zeigten pCND und **2** keine Hinweise auf einen ladungstrennten Zustand (Abbildung S10).

Stationäre Fluoreszenzanalysen ergaben, dass die Zugabe von **1** zu pCND eine starke Löschung der pCND-Fluoreszenz verursacht. Hierbei ist anzumerken, dass eine Anregung bei 350 nm die Fluoreszenz beider Komponenten hervorbringt, was für alle weiteren Quantifizierungen berücksichtigt wurde. Abbildung S11 zeigt das erhaltene Stern-Volmer-Diagramm, das mit steigender Konzentration von **1** vom erwarteten linearen Verhalten zu höheren Werten abweicht. Diese Ab-



**Abbildung 2.** Oben: Absorptionsspektren von **1** (orange,  $10^{-5} \text{ M}$ ) im Verlauf einer Titration mit pCND (blau > rot > schwarz,  $0\text{--}0.1 \text{ g L}^{-1}$ ) in phosphatgepuffertem  $\text{D}_2\text{O}$  (pH 7.2) bei Raumtemperatur. Mitte: Fluoreszenzspektren von **1** (schwarz,  $10^{-5} \text{ M}$ ) im Verlauf einer Titration mit pCND (rot > blau > orange,  $0\text{--}0.1 \text{ g L}^{-1}$ ) in phosphatgepuffertem  $\text{D}_2\text{O}$  (pH 7.2) bei Raumtemperatur. Unten: Abhängigkeit von  $I_0/I$  gegen die pCND-Konzentration zur Ermittlung der Assoziationskonstante.

weichung weist darauf hin, dass zusätzlich zur statischen Fluoreszenzlöschung im pCND/**1**-Komplex (mit einer Bindungskonstante von  $8.0 \times 10^4 \text{ M}^{-1}$ ) Löschung aufgrund von Kollisionen zwischen pCND und **1** auftritt. Genau wie in den Absorptionsexperimenten wurde auch hier eine deutliche Blauverschiebung der Fluoreszenz von 443 zu 439 nm und eine Verschmälerung der Bande gefunden (Abbildung S12). Auch hier sind die spektralen Unterschiede in den Titrationsexperimenten zwischen pCND und **2** kaum detektierbar (Abbildung S12).

Die Rolle der ionischen Wechselwirkungen als Bindungsmuster im pCND/**1**-Komplex wurde untersucht, indem

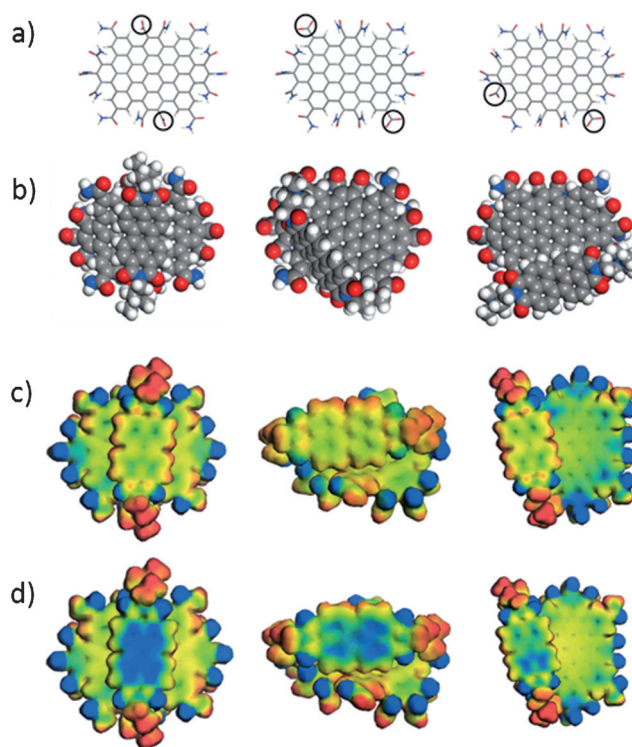
die Ionenstärke der Lösung stetig durch Zugabe von Kaliumchlorid erhöht wurde. In ungepufferter Lösung wurde für pCND/**1** eine Fluoreszenzlöschung zu 15 % des ursprünglichen Wertes im Verhältnis zu reinem **1** gefunden. Durch Zugabe von KCl konnte die Fluoreszenz auf einen Wert von 23 % geringfügig wiederhergestellt werden (Abbildung S13). In den Absorptionsspektren des Komplexes bewirkte die KCl-Zugabe eine Blauverschiebung der Maxima (Abbildung S14). Dennoch konnten weder die Extinktion noch die Fluoreszenz völlig wiederhergestellt werden.

Um weitere Informationen über die Grundzustandswechselwirkungen zwischen pCND und **1** zu erhalten, haben wir Voltammogramme mit verschiedenen Mischungen von pCND und **1** aufgenommen. Es ist wichtig zu wissen, dass die Oxidationssignale von pCND nur in polaren organischen Lösungsmitteln wie MeOH oder Dimethylsulfoxid (DMSO) detektierbar sind und in einem positiven Spannungsbereich zwischen 0.6 und 1.2 V erscheinen. Daher haben wir uns auf den kathodischen Bereich konzentriert, in dem nur die Einelektronenreduktion von **1** stattfindet. Abbildung S15 zeigt deutliche Verschiebungen der Einelektronenreduktion von **1** hin zu negativen Potentialen mit der Zugabe von pCND. Das impliziert eine Verschiebung der Elektronendichte von den elektronendonierenden pCNDs zu **1**, da in diesem Fall die Reduktion von **1** schwieriger wird. Die Auftragung der Verschiebung der Reduktionspotentiale gegen die pCND-Konzentration zeigt eine klar exponentielle Abhängigkeit, die einer Bindungskonstante von etwa  $50 \text{ g L}^{-1}$  entspricht.

DFT-Rechnungen auf dem PBE + D/DNP-Niveau mit einer Dispersionskorrektur von Tkatchenko und Scheffler wurden angewendet, um die Wechselwirkungen zwischen **1** und pCND zu beleuchten.<sup>[44–46]</sup> Solvatisierung durch Wasser wurde durch Verwendung des COSMO-Modells implizit mitberücksichtigt.<sup>[47]</sup> Alle Berechnungen wurden mit dMol3 durchgeführt.<sup>[46,48]</sup> Wie in unserer vorangegangenen Arbeit zu pCNDs legten wir Modelle basierend auf stark funktionalisierten Graphenfragmenten zugrunde.<sup>[26]</sup> In diesem Fall haben wir zwei Carboxylatgruppen eingefügt, um neutrale Komplexe mit **1** zu erzeugen. Wir verwendeten drei pCND-Modelle, die sich nur in der Position der Carboxylatgruppen unterscheiden und infolgedessen unterschiedliche Komplexe mit **1** bilden, wie in Abbildung 3 gezeigt.

Die Komplexe werden entweder hauptsächlich durch ionische Wechselwirkungen zwischen den Ammonium- und Carboxylatgruppen gebildet (Diagonal- und Seitwärtsgeometrie), oder durch eine Mischung aus ionischen und  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen (Stapelgeometrie). Die Stapelgeometrie ist energetisch bevorzugt, mit einer Interaktionsenergie von  $-51.3 \text{ kcal mol}^{-1}$  im Vergleich zu  $-30.5$  bzw.  $-26.6 \text{ kcal mol}^{-1}$ , die für die Diagonal- und Seitwärtsgeometrie ermittelt wurden. Trotzdem stellen unsere pCND-Modelle idealisierte Strukturen dar, was bedeutet, dass die gemischten ionischen/ $\pi$ - $\pi$ -Komplexe auch durch stärkere sterische Abstoßung im realen Fall gehindert sein könnten.

Anschließend führten wir semiempirische Konfigurations-Interaktions-Rechnungen inklusive Einzelanregung an diesen Systemen durch, um den Effekt der Komplexorientierung auf den Ladungstransferzustand in pCND/**1** zu verstehen. Diese Berechnungen wurden mit VAMP mithilfe des



**Abbildung 3.** a) Strukturen der pCND-Modelle. Die Carboxylatgruppen sind mit schwarzen Kreisen markiert. b) pCND/**1**-Komplexe in Stapel- (links), Diagonal- (Mitte) und Seitwärtsgeometrie (rechts) entsprechend der Orientierung von **1** bezüglich pCND. c) Elektrostatische Potentiale der pCND/**1**-Komplexe im Grundzustand. d) Elektrostatische Potentiale der jeweiligen energetisch niedrigsten Ladungstransferzustände. Farbcodierung von  $-0.2$  (blau) zu  $0.2 \text{ Hartree}^{-1}$  (rot).

PM6-Hamiltonoperators ausgeführt.<sup>[49,50]</sup> Mit den Rechnungen konnten die experimentellen UV/Vis-Spektren von **1** sehr gut reproduziert werden (Abbildung S16). Der energetisch niedrigste Ladungstransferzustand zeigt in allen Fällen eine Ladungsverschiebung von den pCNDs zu **1**, wie in Abbildung 3 gezeigt. Die Anregungsenergien zeigen ähnliche Abhängigkeiten von der Komplexgeometrie auf die Interaktionsenergien. Die berechneten vertikalen Anregungsenergien betragen  $2.9 \text{ eV}$  für die Stapelgeometrie und  $4.0$  bzw.  $3.8 \text{ eV}$  für die Diagonal- und Seitwärtsgeometrie.

Wir schließen, dass die photoinduzierte Ladungstrennung unabhängig vom Bindungsmuster ein wahrscheinlicher Grund für die Fluoreszenzlöschung in den pCND/PDI-Komplexen ist. Der räumliche Kontakt zwischen den  $\pi$ -Systemen in der Stapelgeometrie stabilisiert den ladungsgetrennten Zustand.

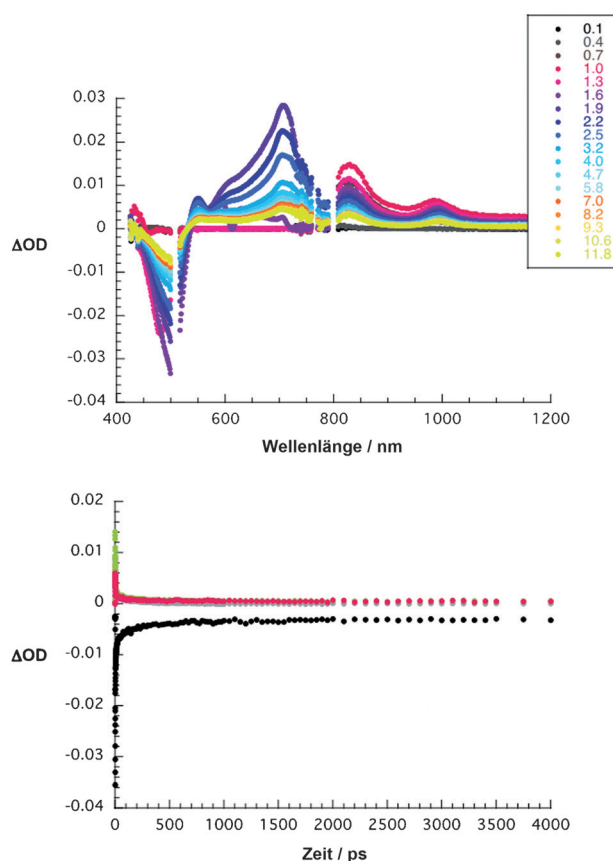
Fluoreszenzlebensdauermessungen mittels zeitkorrelierter Einzelphotonenzählung zeigen, dass die Zugabe von pCND beträchtliche Auswirkung auf die Lebensdauer des angeregten Zustands von **1** hat (Abbildung S17). Ohne pCND deaktiviert der angeregte Zustand monoexponentiell mit einer Lebensdauer von  $4.7 \text{ ns}$ . In Anwesenheit von pCND wurden zwei Lebensdauern von  $4.7$  und  $0.2 \text{ ns}$  gefunden. Im Experiment wurden Massenverhältnisse von pCND und **1** von weniger als 1:5 gewählt, um volle Fluoreszenzlöschung

zu vermeiden. Wir weisen die lange Lebensdauer dem PDI **1** im freien, unkomplexierten Zustand zu, und die kurze 0.2-ns-Komponente der Deaktivierung im pCND/**1**-Komplex über Ladungstransfer. Analoge Messungen mit PDI **2** ergaben, dass die Lebensdauern von **2** bei pCND-Zugabe in einem Konzentrationsbereich von bis zu  $0.05 \text{ g L}^{-1}$  unverändert bleiben (Abbildung S18).

Femtosekunden-Transientenabsorptionsmessungen mit Anregungspulsen bei entweder 387 oder 500 nm ermöglichen die selektive Anregung von pCND bzw. **1** oder **2**. Anregung bei 500 nm führt bei **1** zur unmittelbaren Entstehung eines starken Minimums bei 498 nm und einigen Maxima bei 543, 590, 735 und 963 nm (Abbildung S19). Das Minimum repräsentiert das Ausbleichen des Grundzustands, da es umgekehrt zum stationären Absorptionsspektrum erscheint. Die positiven Transienten im Bereich zwischen 543 und 1200 nm ordnen wir den Absorptionen der angeregten Zustände zu. Eine Multiwellenlängen-Lebensdaueranalyse bringt zwei dominierende Lebensdauern von 150 und 300 ps hervor. Die Ergebnisse der Pump-Abfrage-Experimente mit **2** in Abbildung S20 zeigen ein ähnliches Deaktivierungsverhalten an. Lebensdauern von 20 und 330 ps unterstreichen nochmals die Ähnlichkeit zur elektronischen Struktur von **1**.

In entsprechenden Femtosekunden-Transientenabsorptionsmessungen mit pCND/**1** wurden typische Signale von reduziertem **1** bei 703, 825 und 990 nm gefunden (Abbildung 4). Zudem erscheint das Ausbleichen des Grundzustands bei 500 nm deutlich schwächer, und die Gegenwart von pCND beeinflusst stark die Lebensdauern der transienten Absorptionen. Ein globaler Angleich der transienten Absorptionen ergibt eine kurze Lebensdauer von 4 ps und eine längere von 210 ps. Die langlebige Komponente bleibt bei verschiedenen pCND-Konzentrationen unverändert. Daher kann die langlebige Komponente mit Sicherheit den Anionen-bezogenen Signalen zugeordnet werden. Im Einklang mit den Beobachtungen aus den stationären spektrophotometrischen und voltammetrischen Titrations weist das unmittelbare Entstehen der Anionen-Signale auf eine unverzögerte Komplexbildung hin. Analoges Verhalten wurde bei Anregung mit 387-nm-Laserpulsen beobachtet (Abbildungen S22 und S23). Dennoch werden die Spektren von starken Überlagerungen der Absorptionen der angeregten pCND-Zustände dominiert. In den Referenzexperimenten mit **2** und pCND wurden keine Anionen-bezogenen Signale detektiert (Abbildungen S21 und S25); das Absorptionsspektrum von **2** bleibt nach Zugabe steigender pCND-Mengen unverändert. Zudem bestätigt die Multiwellenlängen-Lebensdaueranalyse, dass die Anwesenheit von pCND keine Auswirkung auf die Deaktivierung der angeregten Zustände von **2** hat.

Zusammengefasst wurden neuartige Kohlenstoff-Nanopunkte mit elektronendonierenden Eigenschaften und negativ geladenen Randgruppen in selbstorganisierten Elektronendonator-Akzeptor-Hybriden mit Perylendiimiden untersucht. Die Komplexbildung mit dem elektronenakzeptierenden und positiv geladenen PDI **1** erfolgt über ionische und  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen mit Bindungskonstanten von  $8 \times 10^4 \text{ M}^{-1}$  und/oder  $25 \text{ L g}^{-1}$ . Im Fall des pCND/**1**-Komplexes wurden die ionischen Wechselwirkungen zwischen den Carboxylat- und Ammoniumgruppen sowie die  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen



**Abbildung 4.** Oben: Differenzielle Absorptionsspektren nach Femtosekunden-Pump-Probe-Experimenten (500 nm) mit pCND/**1** ( $1 \times 10^{-5} \text{ M}$ ) in phosphatgepuffertem  $\text{D}_2\text{O}$  (pH 7.2) nach mehreren Verzögerungszeiten zwischen 0 und 12 ps (grau > rot > blau > orange > gelb) bei Raumtemperatur. Unten: Absorptions-Zeit-Profile der oben gezeigten Spektren bei 500 nm (schwarz), 591 nm (grau), 850 nm (grün) und 1000 nm (magenta), die Ladungstrennung und Ladungsrekombination anzeigen.

durch DFT-Rechnungen bestätigt. In Referenzexperimenten mit dem negativ geladenen PDI **2** bewirkte pCND-Zugabe keine nennenswerten spektralen Veränderungen. Konfigurations-Interaktions-Rechnungen ergaben eine beträchtliche Ladungsverschiebung von pCND zu **1** im Grundzustand. Im angeregten Zustand des pCND/**1**-Komplexes, der mithilfe von stationärer und zeitaufgelöster Fluoreszenzspektroskopie sowie Femtosekunden-Transientenabsorptionsspektroskopie untersucht wurde, resultiert die Fluoreszenzlöschung in einer Ladungstrennung mit Einelektronen-oxidiertem pCND und Einelektronen-reduziertem **1**. Die Lebensdauer des ladungstrennten Zustandes von pCND/**1** beträgt 210 ps und ist somit vergleichbar mit den Werten von SWCNT/PDI-Nanohybriden (170–300 ps).<sup>[32,42]</sup>

**Stichwörter:** Donor-Akzeptor-Komplexe · Kohlenstoff-Nanopunkte · Ladungstransfer · Perylendiimide · Transiente Absorption

**Zitierweise:** *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, 54, 8292–8297  
*Angew. Chem.* **2015**, 127, 8410–8415

- [1] D. Jariwala, V. K. Sangwan, L. J. Lauhon, T. J. Marks, M. C. Hersam, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, 42, 2824.
- [2] T. Torres, G. Bottari, *Organic Nanomaterials*, Wiley, Hoboken, **2013**.
- [3] V. Balzani, A. Credi, M. Venturi, *Molecular Devices and Machines: Concepts and Perspectives for the Nanoworld*, Wiley-VCH, Weinheim, **2008**.
- [4] E. H. L. Falcao, F. Wudl, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **2007**, 82, 524.
- [5] H. Li, X. He, Z. Kang, H. Huang, Y. Liu, J. Liu, S. Lian, C. H. A. Tsang, X. Yang, S.-T. Lee, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 4430; *Angew. Chem.* **2010**, 122, 4532.
- [6] P. Miao, K. Han, Y. Tang, B. Wang, T. Lin, W. Cheng, *Nanoscale* **2015**, 7, 1586.
- [7] T. Akasaka, W. Fred, S. Nagasu, *Chemistry of Nanocarbons*, Wiley, Hoboken, **2010**.
- [8] M. Pumera, *Energy Environ. Sci.* **2011**, 4, 668.
- [9] C. Gao, Z. Guo, J.-H. Liu, X.-J. Huang, *Nanoscale* **2012**, 4, 1948.
- [10] W. Putzbach, N. J. Ronkainen, *Sensors* **2013**, 13, 4811.
- [11] K. Dirian, M. Á. Herranz, G. Katsukis, J. Malig, L. Rodríguez-Pérez, C. Romero-Nieto, V. Strauss, N. Martín, D. M. Guldi, *Chem. Sci.* **2013**, 4, 4335.
- [12] a) D. M. Guldi, R. D. Costa, *J. Phys. Chem. Lett.* **2013**, 4, 1489; b) S. Kirner, M. Sekita, D. M. Guldi, *Adv. Mater.* **2014**, 26, 1482.
- [13] H. Isla, B. Grimm, E. M. Pérez, M. Rosario Torres, M. Ángeles Herranz, R. Viruela, J. Aragón, E. Ortí, D. M. Guldi, N. Martín, *Chem. Sci.* **2012**, 3, 498.
- [14] B. Grimm, J. Schornbaum, H. Jasch, O. Trukhina, F. Wessendorf, A. Hirsch, T. Torres, D. M. Guldi, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2012**, 109, 15565.
- [15] K. A. Nielsen, L. Martín-Gomis, G. H. Sarova, L. Sanguinet, D. E. Gross, F. Fernández-Lázaro, P. C. Stein, E. Levillain, J. L. Sessler, D. M. Guldi, et al., *Tetrahedron* **2008**, 64, 8449.
- [16] K. Nielsen, W.-S. Cho, G. H. Sarova, B. M. Petersen, A. D. Bond, J. Becher, F. Jensen, D. M. Guldi, J. L. Sessler, J. O. Jeppesen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 6848; *Angew. Chem.* **2006**, 118, 7002.
- [17] H.-J. Ahn, M.-J. Kim, K. Kim, M.-J. Kwak, J.-H. Jang, *Small* **2014**, 10, 2325.
- [18] G.-H. Kim, B. Walker, H.-B. Kim, J. Y. Kim, E. H. Sargent, J. Park, *Adv. Mater.* **2014**, 26, 3321.
- [19] S. Do, W. Kwon, S.-W. Rhee, *J. Mater. Chem. C* **2014**, 2, 4221.
- [20] J. T. Margraf, V. Strauss, D. M. Guldi, T. Clark, *J. Phys. Chem. B* **2015**, DOI: 10.1021/jp510620j.
- [21] L. Tang, R. Ji, X. Cao, J. Lin, H. Jiang, X. Li, K. S. Teng, C. M. Luk, S. Zeng, J. Hao, et al., *ACS Nano* **2012**, 6, 5102.
- [22] H. Ming, Z. Ma, Y. Liu, K. Pan, H. Yu, F. Wang, Z. Kang, *Dalton Trans.* **2012**, 41, 9526.
- [23] J. Lu, P. S. E. Yeo, C. K. Gan, P. Wu, K. P. Loh, *Nat. Nanotechnol.* **2011**, 6, 247.
- [24] H. Li, Z. Kang, Y. Liu, S.-T. Lee, *J. Mater. Chem.* **2012**, 22, 24230.
- [25] S. Ghosh, A. I. A. M. Chizhik, N. Karedla, M. O. Dekaliuk, I. Gregor, H. Schuhmann, M. Seibt, K. Bodensiek, I. A. T. Schaap, O. Schulz, et al., *Nano Lett.* **2014**, 14, 5656.
- [26] V. Strauss, J. T. Margraf, C. Dolle, B. Butz, T. J. Nacken, J. Walter, W. Bauer, W. Peukert, E. Spiecker, T. Clark, et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136, 17308.
- [27] P. Yu, X. Wen, Y.-R. Toh, Y.-C. Lee, K.-Y. Huang, S. Huang, S. Shrestha, G. Conibeer, J. Tang, *J. Mater. Chem. C* **2014**, 2, 2894.
- [28] W. Kwon, G. Lee, S. Do, T. Joo, S.-W. W. Rhee, *Small* **2014**, 10, 506.
- [29] X. Xu, R. Ray, Y. Gu, H. J. Ploehn, L. Gearheart, K. Raker, W. A. Scrivens, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 12736.
- [30] Y. Song, S. Zhu, S. Xiang, X. Zhao, J. Zhang, H. Zhang, Y. Fu, B. Yang, *Nanoscale* **2014**, 6, 4676.
- [31] V. Strauss, J. T. Margraf, T. Clark, D. M. Guldi, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [32] C. Oelsner, C. Schmidt, F. Hauke, M. Prato, A. Hirsch, D. M. Guldi, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 4580.
- [33] M. A. Iron, R. Cohen, B. Rybtchinski, *J. Phys. Chem. A* **2011**, 115, 2047.
- [34] Y. Nagao, *Prog. Org. Coat.* **1997**, 2, 43.
- [35] L. Chen, C. Li, K. Müllen, *J. Mater. Chem. C* **2014**, 2, 1938.
- [36] C. D. Schmidt, C. Böttcher, A. Hirsch, *Eur. J. Org. Chem.* **2007**, 5497.
- [37] B. Wang, C. Yu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 1485; *Angew. Chem.* **2010**, 122, 1527.
- [38] Y. Huang, Y. Yan, B. M. Smarsly, Z. Wei, C. F. J. Faul, *J. Mater. Chem.* **2009**, 19, 2356.
- [39] F. Würthner, Z. Chen, V. Dehm, V. Stepanenko, *Chem. Commun.* **2006**, 1188.
- [40] S. Qu, X. Wang, Q. Lu, X. Liu, L. Wang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 12215; *Angew. Chem.* **2012**, 124, 12381.
- [41] A. D. Q. Li, W. Wang, L.-Q. Wang, *Chem. Eur. J.* **2003**, 9, 4594.
- [42] C. Ehli, C. Oelsner, D. M. Guldi, A. Mateo-Alonso, M. Prato, C. Schmidt, C. Backes, F. Hauke, A. Hirsch, *Nat. Chem.* **2009**, 1, 243.
- [43] M. Supur, S. Fukuzumi, *J. Phys. Chem. C* **2012**, 116, 23274.
- [44] A. Tkatchenko, M. Scheffler, *Phys. Rev. Lett.* **2009**, 102, 073005.
- [45] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, 77, 3865.
- [46] B. Delley, *J. Chem. Phys.* **1990**, 92, 508.
- [47] A. Klamt, G. Schuurmann, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1993**, 799.
- [48] B. Delley, *J. Chem. Phys.* **2000**, 113, 7756.
- [49] J. J. P. Stewart, *J. Mol. Model.* **2007**, 13, 1173.
- [50] T. Clark, A. Alex, B. Beck, F. Burkhardt, J. Chandrasekhar, P. Gedeck, A. Horn, M. Hutter, B. Martin, P. O. Dral, G. Rauhut, W. Sauer, T. Schindler, T. Steinke, *VAMP 11.0, Erlangen*, **2011**.

Eingegangen am 17. März 2015

Online veröffentlicht am 26. Mai 2015