

## Wasserstoffbrückenmotive in der Fullerenchemie

Luis Sánchez, Nazario Martín\* und Dirk M. Guldi\*

**Stichwörter:**

Fullerenen · Molekulare Funktionseinheiten ·  
Selbstorganisation · Supramolekulare Chemie ·  
Wasserstoffbrücken

*In memoriam Juan C. del Amo*

Die Kombination von Fullerenen und Wasserstoffbrücken schafft ein neues interdisziplinäres Feld, bei dem schwache intermolekulare Kräfte die Eigenschaften von ein-, zwei- und dreidimensionalen Fullerenearchitekturen modulieren. Dieser Kurzaufsatz stellt supramolekulare Strukturen vor, die auf diese Weise zugänglich sind. Es wird gezeigt, dass die elektronische Kommunikation von Donor-Acceptor-Einheiten in wasserstoffverbrückten Verbindungen auf der Basis von  $C_{60}$  wenigstens so ausgeprägt ist wie in kovalent verknüpften Systemen und dass der Einsatz von Wasserstoffbrücken in der Fullerenchemie ein vielseitiges Konzept zur Konstruktion funktionaler Ensembles darstellt.

### 1. Einführung

In der Natur regeln sowohl kovalente als auch nichtkovalente Bindungsmotive als weitverbreitete Organisationsprinzipien die Größe, Form und Funktion aller lebenden Spezies auf molekularer Ebene. Eines der faszinierendsten Beispiele ist Doppelstrang-DNA: In den außergewöhnlich stabilen Strukturen dieses dimeren Biopolymers kooperieren nichtkovalente Wechselwirkungen – unter Beteiligung vieler Wasserstoffbrücken – und hydrophobe Wechselwirkungen. Auf diese Weise hat die Natur das Design molekularer Strukturen beflügelt, die bestimmte Aufgaben erfüllen.

Für den Aufbau multimolekularer Einheiten im Nanometermaßstab stehen eine Fülle nichtkovaler Wechselwirkungen zur Verfügung. Dazu zählen Ion-Ion-, Ion-Dipol-,

Wasserstoffbrücken-, Dipol-Dipol- und  $\pi$ - $\pi$ -Stapel-Wechselwirkungen, deren Bindungsenergien typischerweise von wenigen  $\text{kJ mol}^{-1}$  bis zu mehreren Hundert  $\text{kJ mol}^{-1}$  reichen.<sup>[1]</sup> Unter diesen Wechselwirkungen haben sich Wasserstoffbrücken (mit Bindungsenergien zwischen 4 und 120  $\text{kJ mol}^{-1}$ ) als am nützlichsten erwiesen. Durch ihre Spezifität und ihren hohen Ordnungsgrad steuern sie die Bildung vieler dreidimensionaler Strukturen in chemischen und biologischen Systemen.<sup>[2]</sup>

Das Problem der geringen Stabilität von Strukturen, die durch einzelne Wasserstoffbrücken verbunden sind, kann mit Netzwerken aus vielen Wasserstoffbindungen überwunden werden. Alternativ wurden große Bindungskonstanten durch Kombinieren von Wasserstoffbrücken mit zusätzlichen supramolekularen Wechselwirkungen wie hydrophoben oder elektrostatischen Kräften erzielt. In diesem Kurzaufsatz geben wir einen Überblick über die wichtigsten Wasserstoffbrückenmuster. Außerdem präsentieren wir einige Beispiele, in denen Wasserstoffbrücken mit anderen nichtkovalenten Wechselwirkungen, etwa komplementären Guanidinium- oder Amidinium-Carboxylat-Brücken, kombiniert vorliegen (Abbildungen 1a bzw. b).<sup>[3]</sup> Assoziationskonstanten  $K_a$  von etwa  $10 \text{ M}^{-1}$  ( $\text{CHCl}_3$ ) wurden bei den einfachsten Donor-Acceptor(DA)-Mustern nachgewiesen, die aus einer Donor(D)- und einer Acceptor(A)-Gruppe bestehen. Verbindungen mit dreifach wasserstoffverbrückten Strukturmotiven (z. B. DAD, siehe Abbildung 1c), die zuerst von Whitesides et al.,<sup>[4]</sup> Zimmerman und Corbin<sup>[5]</sup> sowie Meijer und Mitar-

[\*] Prof. Dr. L. Sánchez, Prof. Dr. N. Martín

Departamento de Química Orgánica I  
Facultad de Química  
Universidad Complutense  
28040 Madrid (Spanien)  
Fax: (+34) 913-944-103  
E-mail: nazmar@quim.ucm.es

Prof. Dr. D. M. Guldi  
Institut für Physikalische und Theoretische Chemie  
Universität Erlangen-Nürnberg  
Egerlandstraße 3, 91058 Erlangen (Deutschland)  
Fax: (+49) 9131-85-28307  
E-mail: dirk.guldi@chemie.uni-erlangen.de

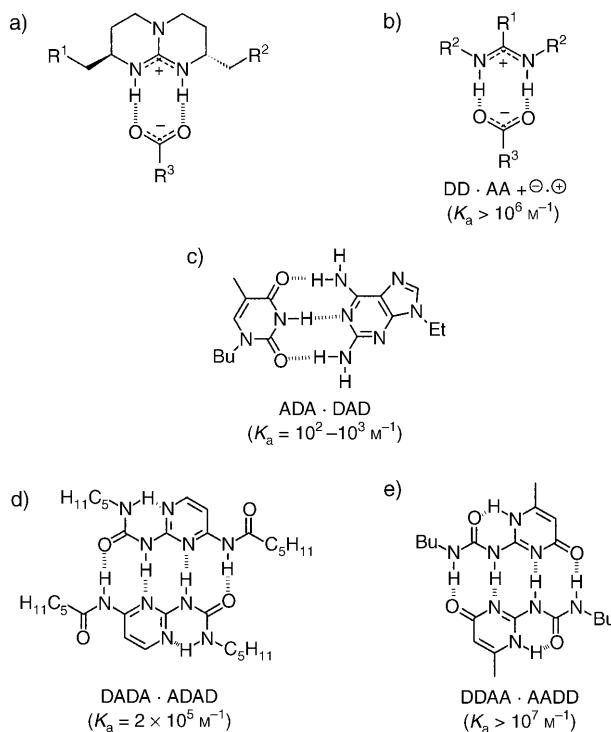


Abbildung 1. Wasserstoffbrückenmotive mit großen Assoziationskonstanten  $K_a$  (gemessen in Toluol/Dimethylsulfoxid (99:1) für (a) und (b), und in  $CHCl_3$  für (c)–(e)). D = Donor; A = Acceptor.

beitern<sup>[6]</sup> untersucht und getestet wurden, weisen Assoziationskonstanten von  $10^2$ – $10^3\text{ M}^{-1}$  ( $CHCl_3$ ) auf. Noch größere Assoziationskonstanten ( $K_a \approx 10^5\text{ M}^{-1}$ ,  $CHCl_3$ ) treten in selbstkomplementären Struktureinheiten mit vierfacher Wasserstoffverbrückung auf (z.B. DADA; Abbildung 1d).<sup>[7]</sup> Um Assoziationskonstanten über  $10^7\text{ M}^{-1}$  ( $CHCl_3$ ) zu erreichen, sind selbstkomplementäre DDAA-Motive erforderlich. Meijer und Mitarbeiter<sup>[8a]</sup> zeigten die ungewöhnliche Bindungsstärke eines DDAA-Motivs mit 2-Ureido-4-pyrimidinonen (Abbildung 1e).

Trotz der Bedeutung von Wasserstoffbrückenmotiven für das Design supramolekularer Architekturen wurden sie erst kürzlich bei Fullerenen verwendet. Dieser Kurzaufsatzz hat drei Hauptziele: Wir zeigen, 1) dass durch Fullerenchemie auf supramolekularem Niveau unerwartete Architekturen entstehen, 2) dass die elektronische Kommunikation in wasserstoffverbrückten Donor-Acceptor-Ensembles mit  $C_{60}$ -Einheiten mindestens ebenso stark ist wie in kovalent verbundenen Systemen und 3) dass Wasserstoffbrücken in der Fullerenchemie ein vielseitiges Konzept zur Konstruktion von Funktionseinheiten wie molekularen Maschinen und optoelektronischen Einheiten darstellen.

## 2. Wasserstoffverbrückte Fulleren-Ensembles

Diederich et al. beschrieben 1999 das Dimer **1** ( $K_a = 970\text{ M}^{-1}$  in  $CHCl_3$ ).<sup>[9]</sup> In diesem Ensemble begünstigen  $N^+ \cdots H \cdots O^-$ - und  $C-H \cdots O^-$ -Wasserstoffbrücken sowie Beiträge von Ionenpaar- und Dispersionswechselwirkungen den Aufbau



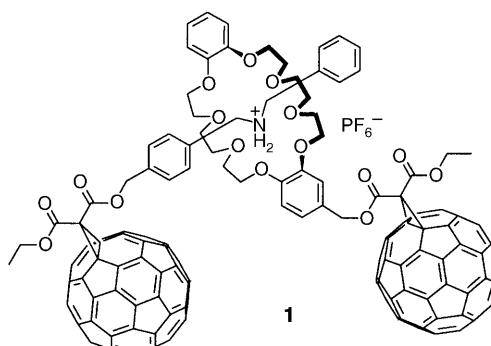
Luis Sánchez promovierte 1997 an der Universidad Complutense de Madrid (UCM) in Organischer Chemie. Seit 1998 ist er Fakultätsmitglied am Institut für Organische Chemie an der UCM. 2002 wurde er Assistentenprofessor. Von 1999 bis 2000 arbeitete er als Postdoc bei Professor Jan C. Hummelen (Universität Groningen) an der Synthese von  $C_{60}$ -Derivaten und deren Anwendung in organischen Solarzellen. Gegenwärtig konzentrieren sich seine Forschungsinteressen auf die Synthese neuer supramolekularer  $C_{60}$ -Ensembles, besonders mit Blick auf die Untersuchung von Elektronenübertragungen und Photovoltaik-Anwendungen.



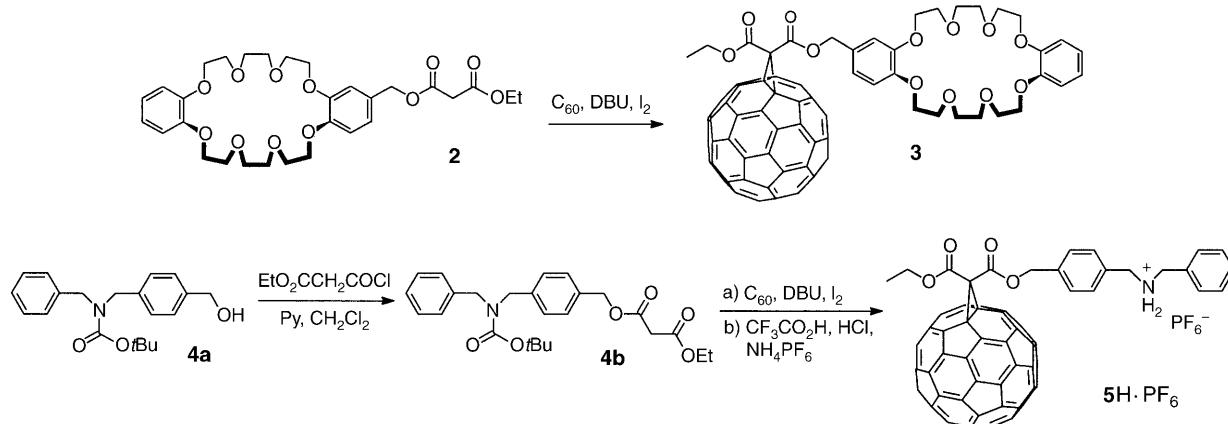
Nazario Martín promovierte 1984 am Institut für Organische Chemie der Universidad Complutense Madrid (UCM). Nach einer einjährigen Industrietätigkeit arbeitete er als Postdoc (1987–1988) bei Professor M. Hahnack am Institut für Organische Chemie der Universität Tübingen an leitfähigen organischen Verbindungen. Seit 1989 ist er Professor für Organische Chemie an der UCM. Seine Forschungen konzentrieren sich auf elektroaktive Moleküle mit Schwerpunkt auf kovalenter und supramolekularer Chemie von Fullerenen, Elektronendonator-Tetrathiafulvalenen und  $\pi$ -konjuguierten Systemen im Zusammenhang mit Elektronenübertragungen und Photovoltaik-Anwendungen.



Dirk M. Guldi promovierte 1990 in Chemie an der Universität zu Köln. Anschließend arbeitete er als Postdoc am National Institute of Standards and Technology (Gaithersburg, USA) sowie am Hahn-Meitner-Institut in Berlin. 1995 wurde er Fakultätsmitglied am Notre Dame Radiation Laboratory. Er schloss seine Habilitation an der Universität Leipzig 1999 ab und ist seit 2004 Professor für Physikalische Chemie an der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen. Zu seinen Forschungsinteressen zählen multifunktionelle Kohlenstoffnanostrukturen für lichtinduzierte Ladungstrennung und Solarenergieumwandlung.



einer nichtkovalenten Pseudorotaxan-Struktur. Auf dem Weg zum supramolekularen Dimer **1** führte eine Bingel-Reaktion zwischen  $C_{60}$  und dem Malonat-substituierten Kronenether **2**



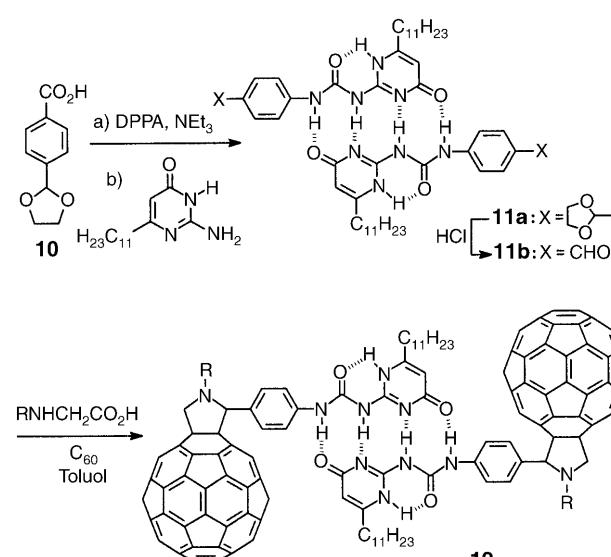
**Schema 1.** Synthese von Vorstufen für das nichtkovalent verknüpfte  $C_{60}$ -Dimer **1**. DBU = 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en; Py = Pyridin.

zum Methanofulleren **3**; analog wurde mit dem Dibenzylamidomalonat **4b** eine Vorstufe erhalten, die nach Entschützen ( $CF_3CO_2H/CH_2Cl_2$ ), Protonierung (HCl) und Ionenaustausch ( $NH_4PF_6/H_2O/Aceton$ ) schließlich  $5H \cdot PF_6$  lieferte (Schema 1).

Die extrem stabilen wasserstoffverbrückten Fullerendimere **9** und **12** wurden unter Verwendung von selbstkomplementären 2-Ureido-4-pyrimidinon(UP)-Einheiten hergestellt (Schema 2). Der erste Schritt bei der Synthese von **9** war die 1,3-dipolare Cycloaddition des Anions von *p*-Tosylhydrazone **6** an  $C_{60}$ . Die Photoisomerisierung des so erhaltenen Fulleroids ergab quantitativ das Methanofulleren **7a**, das mit gängigen Reaktionen in das Acylazid **7d** überführt wurde. Im abschließenden Schritt wurde **7d** in Gegenwart von 6-Methylisocytoxin (**8a**) erhitzt, wobei das Monomer von **9** in 71 % Ausbeute entstand (Schema 2).<sup>[10]</sup>

Der Schlüsselschritt bei der Synthese von **12** war die Reaktion zwischen  $C_{60}$  und einem Bisazomethinylid, das in

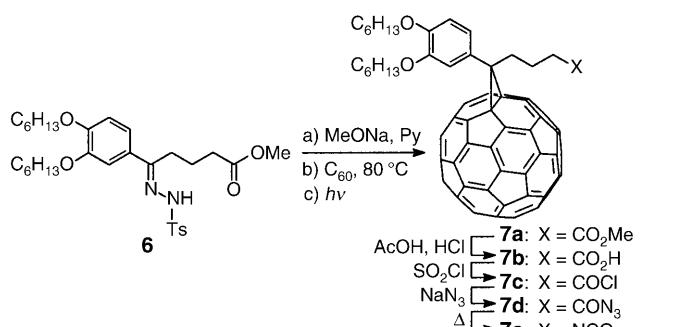
situ aus dem Dialdehyd **11b** generiert wurde (Schema 3).<sup>[11]</sup> Elektrochemische Untersuchungen von **9** und **12** bestätigten, dass die  $C_{60}$ -Einheiten im Grundzustand nicht wechselwirken. Dagegen zeigten die angeregten Zustände der Monomere



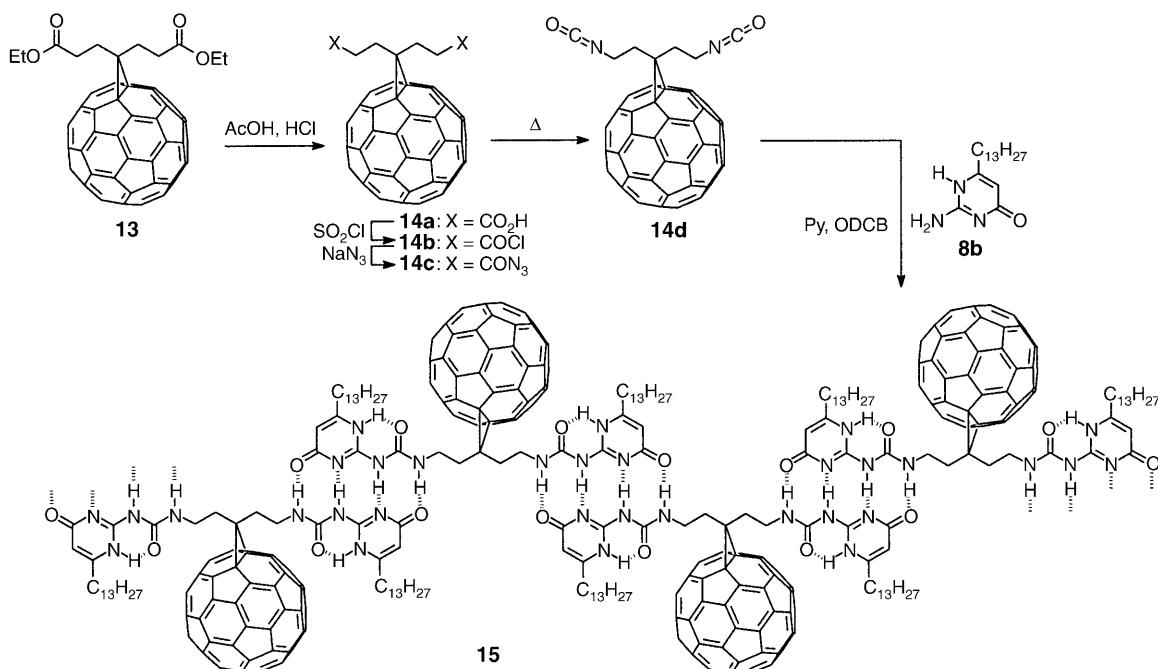
**Schema 3.** Synthese des supramolekularen  $C_{60}$ -Dimers **12**. DPPA = Diphenylphosphorylazid; R =  $CH_3(OCH_2CH_2)_3$ .

und Dimere unterschiedliche Reaktivitäten.<sup>[11]</sup> Insbesondere die Ergebnisse der photophysikalischen Untersuchungen wiesen auf starke elektronische Kopplungen zwischen den  $C_{60}$ -Einheiten hin, die durch die wasserstoffverbrückten Seitenketten vermittelt werden.

Sánchez, Rispens und Hummelen beschrieben wenig später die Synthese des supramolekularen  $C_{60}$ -Polymers **15**<sup>[12]</sup> aus dem  $C_{60}$ -Diester **13** (Schema 4). Das Dynamikverhalten von **15** wurde  $^1H$ -NMR-spektroskopisch untersucht. Bei niedrigen Konzentrationen (10 mM) traten mehrere Signalsätze auf. Wahrscheinlich liegen polymere und niedermolekulare cyclische Aggregate vor, wie dies bereits für ähnliche Systeme vorgeschlagen wurde.<sup>[13]</sup> Für das Polymer **15** wurde in  $CHCl_3$  eine hohe Assoziationskonstante von  $K_a = 6 \times 10^7 M^{-1}$



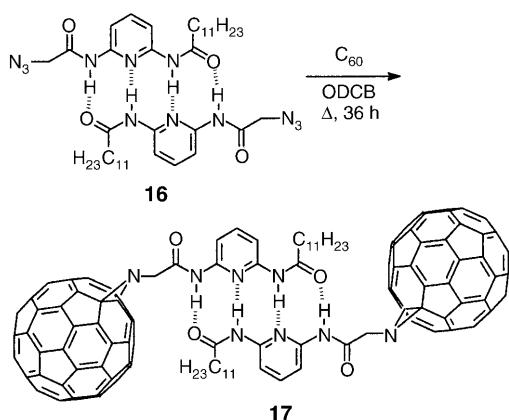
**Schema 2.** Synthese des supramolekularen  $C_{60}$ -Dimers **9**. Ts = *para*-Toluolsulfonyl; ODCB = *ortho*-Dichlorbenzol.



**Schema 4.** Synthese des supramolekularen Polymers **15** mit  $C_{60}$ -Einheiten.

bestimmt.<sup>[14]</sup> Die elektrochemischen Eigenschaften des Polymers **15** waren praktisch identisch mit denjenigen des analogen Dimers **9**, und weder bei **9** noch bei **15** wurden nennenswerte Wechselwirkungen zwischen den Fulleren-Einheiten nachgewiesen.

In Einklang mit dem DADA-Konzept wurden 2,6-Bis(acylamino)pyridine verwendet, um zwei Aziridinofulleren zum supramolekularen  $C_{60}$ -Dimer **17** zu vereinen.<sup>[15]</sup> Dieses Dimer wurde durch 1,3-dipolare Cycloaddition des wasserstoffverbrückten Azids **16** an  $C_{60}$  erhalten (Schema 5). Interessanterweise wiesen rasterelektronenmikroskopische (SEM-)Analysen verdünnter Lösungen von **17** auf das Vorliegen kugelförmiger Partikel mit typischen Durchmessern von etwa 15 nm hin, die als Folge der Aggregation im Nanometermaßstab entstehen.



**Schema 5.** Synthese des  $C_{60}$ -Dimers **17** mit DADA-Wasserstoffbrücke-motiv.

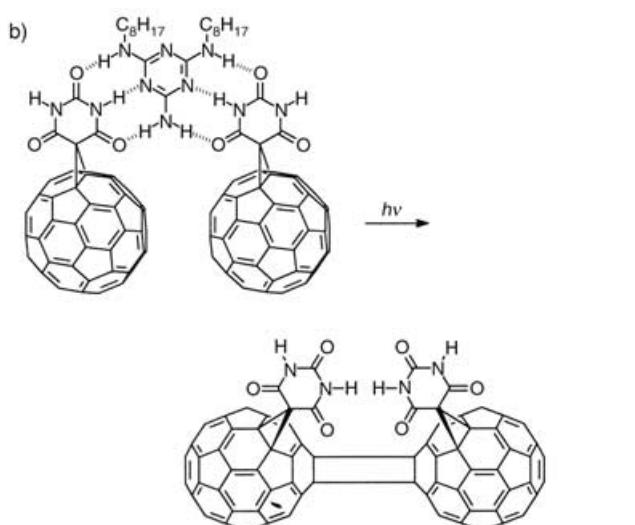
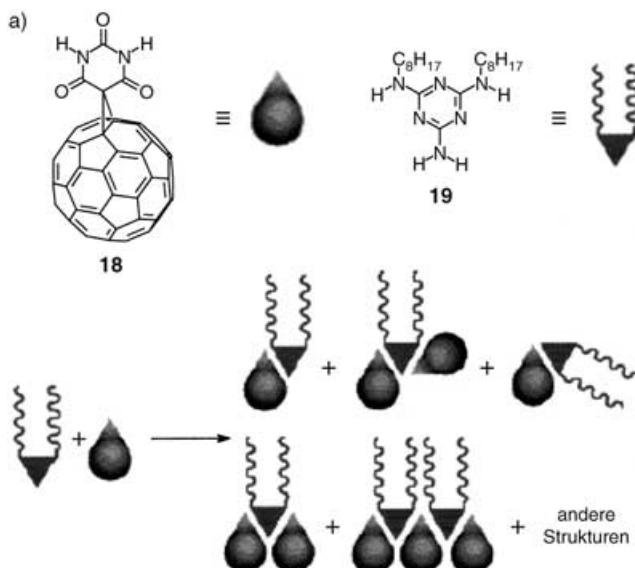
Bassani und Mitarbeiter charakterisierten einige supramolekulare Ensembles aus der Fulleren-Barbitursäure **18** und dem Melaminderivat Triaminotriazin **19**.<sup>[16]</sup> In Schema 6 sind einige der so erhaltenen Architekturen skizziert.  $C_{60}$  und seine Derivate können topologisch kontrollierte [2+2]-Photocycloadditionen eingehen. Eine solche intermolekulare Photodimerisierung wird durch die Struktur des 1:2-Komplexes aus dem Melamintemplat **19** und zwei Molekülen **18** begünstigt. Bassanis supramolekularer Ansatz zeigt daher nicht nur die erste intermolekulare Photodimerisierung eines Fulleren-derivats in Lösung, sondern auch eine supramolekulare Katalyse.

Diese Beispiele illustrieren, dass durch Kombination nichtkovaler Wechselwirkungen mit kovalenter Fullerenchemie außergewöhnliche Strukturen erhalten werden. Die Verwendung von Wasserstoffbrücken hat zu neuen supramolekularen Fullerenearchitekturen geführt, die von Dimeren zu Polymeren reichen.

### 3. Wasserstoffverbrückte $C_{60}$ -Donor-Ensembles

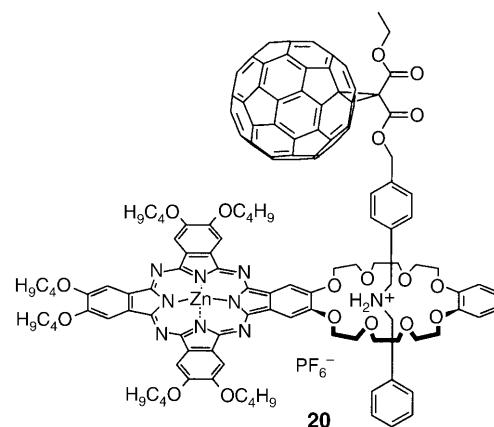
In Anbetracht der Bedeutung natürlicher Photosynthese-Prozesse zählt die Suche nach einfachen Modellen für die Primärsschritte der Photosynthese zu den faszinierendsten Aufgaben der Chemie. In diesem Zusammenhang bietet sich  $C_{60}$  als ein ausgezeichneter Kandidat zur Herstellung photo- und redoxaktiver Modellsysteme an.

Bei Elektronendonator-Elektronenacceptor-Ensembles führt die Anregung durch Licht typischerweise zu einer thermodynamisch getriebenen Ladungstrennung (charge separation, CS).<sup>[17]</sup> Für Ensembles mit  $C_{60}$  liegen die Lebensdauern derartiger ladungsgtrennter Radikalionenpaare zwi-



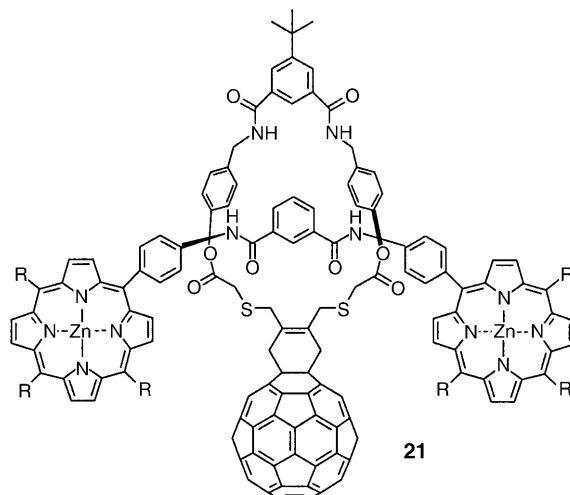
**Schema 6.** a) Supramolekulare Verbindungen, die durch Wasserstoffbrücken zwischen  $C_{60}$ -Barbitursäure **18** und Melamin **19** entstehen. b) Intermolekulare Photodimerisierung in  $(\mathbf{18})_2 \cdot \mathbf{19}$ : Eine nichtkovalent gebundene Spezies wird zu einer kovalent gebundenen umgesetzt. Wiedergabe mit freundlicher Genehmigung aus Lit. [16]. Copyright (2003) American Chemical Society.

schen Pikosekunden und Sekunden. Bisher waren die meisten dieser Donor-Acceptor-Ensembles kovalent verknüpft,<sup>[18]</sup> während wasserstoffverbrückten Systemen weit weniger Aufmerksamkeit gewidmet wurde.<sup>[19]</sup> Erst vor kurzem wurde über die ersten Beispiele berichtet, in denen  $C_{60}$  durch ein Netzwerk aus Wasserstoffbrücken an eine Elektronendonator-Einheit gebunden ist. Guldi, Torres, Prato und Mitarbeiter haben Pseudorotaxan-Erkennungsmotive beschrieben, die zu Fullerene-Zinkphthalocyanin-Ensembles ( $C_{60} \cdot \text{ZnPc}$ , **20**) führen.<sup>[20]</sup> Ladungsgetrennte Zustände (z.B.  $C_{60}^{\cdot-} \cdot \text{ZnPc}^{\cdot+}$ ) mit Lebensdauern im Mikrosekundenbereich entstanden durch eine effiziente Elektronenübertragung innerhalb des Komplexes, die vom angeregten Zustand des ZnPc-Fragments

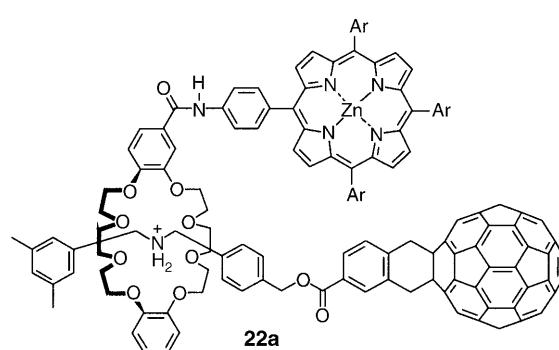


ausging. Das Radikalionenpaar einer vergleichbaren, aber kovalent verknüpften  $C_{60}$ -ZnPc-Dyade hat eine Lebensdauer von nur 3 ns.<sup>[21]</sup>

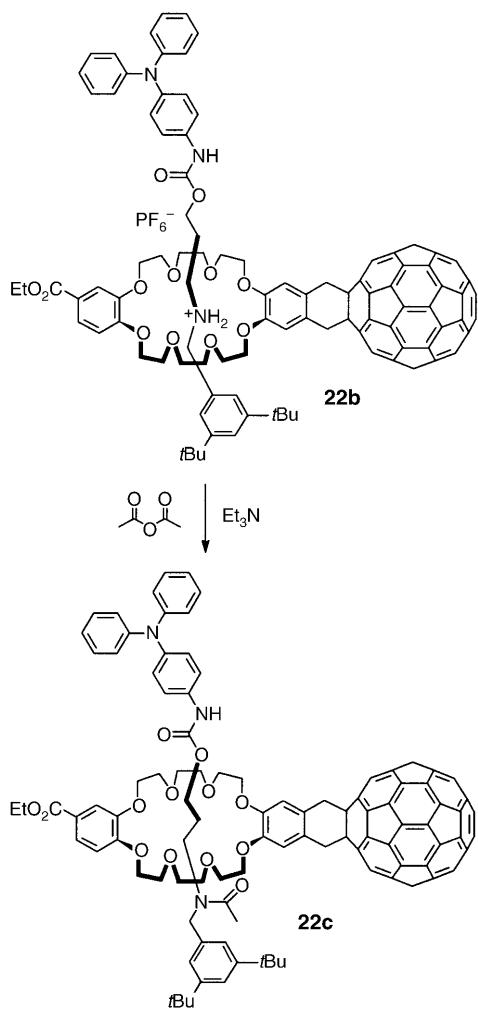
Obwohl viele Porphyrin(P)-verbundene Donor-Acceptor-Systeme bekannt sind – auch solche mit  $C_{60}$  als Acceptor –<sup>[22]</sup> wurden erst vor kurzem wasserstoffverbrückte Fullerene-Porphyrin-Modellsysteme ( $C_{60} \cdot \text{P}$ ) beschrieben. Takata, Ito und Mitarbeiter berichteten über das Rotaxan **21** als eine  $C_{60}$ -



ZnPc-Dyade.<sup>[23]</sup> Die Lebensdauer des Radikalionenpaares ist für **21** mit 180 ns kürzer als für kovalent gebundene  $C_{60} \cdot \text{P}$ -Dyaden (770 ns).<sup>[24]</sup> Takata und Mitarbeiter synthetisierten auch die Rotaxane **22**, in denen die  $C_{60}$ -Einheiten entweder an der Achse (**22a**) oder am Rad (**22b,c**; Schema 7)<sup>[25a]</sup> der



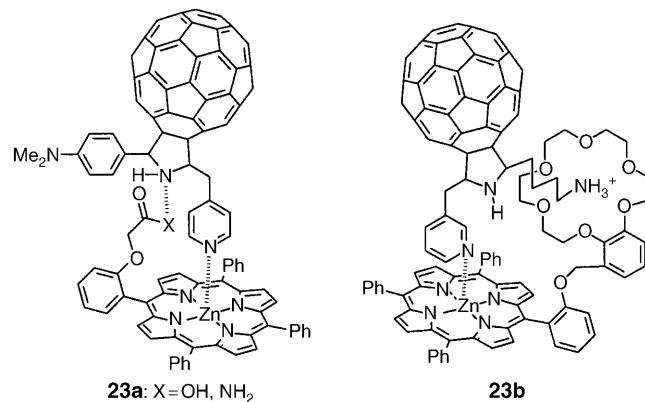
supramolekularen Struktur angebracht sind. Eine Anziehung zwischen den beiden Chromophoren,  $C_{60}$  und ZnP, in **22a** wurde beschrieben. Diese Wechselwirkung beschleunigt das Anbringen der Endgruppen deutlich und erhöht so die Gesamteffizienz der Rotaxanbildung. Die Ensembles **22b,c**, die Triphenylamin(TPA)-Elektronendonoreinheiten aufweisen, machen deutlich, dass nichtkovalente Wechselwirkungen durch die positive Ladung an einem Stickstoffatom in der Mitte der Achse moduliert werden können (**22b**, Schema 7).



Schema 7.  $C_{60}$ -TPA-Ensembles mit Rotaxanstruktur.

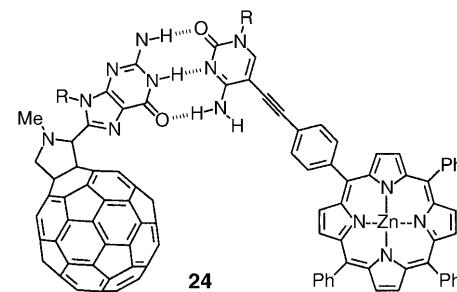
Als Folge der Acylierung unter Bildung der neutralen Amidogruppe in **22c** verschob sich das  $C_{60}$ -substituierte Rad auf der Achse. In **22b,c** führt ein photoinduzierter Intrarotaxan-Elektronentransfer durch den Raum zu einem langlebigen CS-Zustand  $C_{60}^{\cdot-} \cdot TPA^+$  (zwischen 170 und 300 ns). Interessanterweise scheinen die Lebensdauern der  $C_{60}^{\cdot-} \cdot TPA^+$ -Einheiten in den Rotaxanen größer zu sein als die einer ansonsten analogen kovalent gebundenen  $C_{60}$ -TPA-Dyade.<sup>[25b]</sup>

Hochstabile supramolekulare  $C_{60}$ -ZnP-Komplexe **23**, die durch einen Zweipunkt-Bindungsmodus zusammengehalten werden, sind hinsichtlich des Abstands und der Orientierung wohldefiniert.<sup>[26]</sup> Zeitauflösende Emissions- und Absorptions-



untersuchungen wiesen auf eine effiziente Ladungstrennung mit Geschwindigkeitskonstanten zwischen  $6.3 \times 10^7$  und  $3.1 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$  für die Bildung der CS-Zustände bei **23a** bzw. **23b** hin.

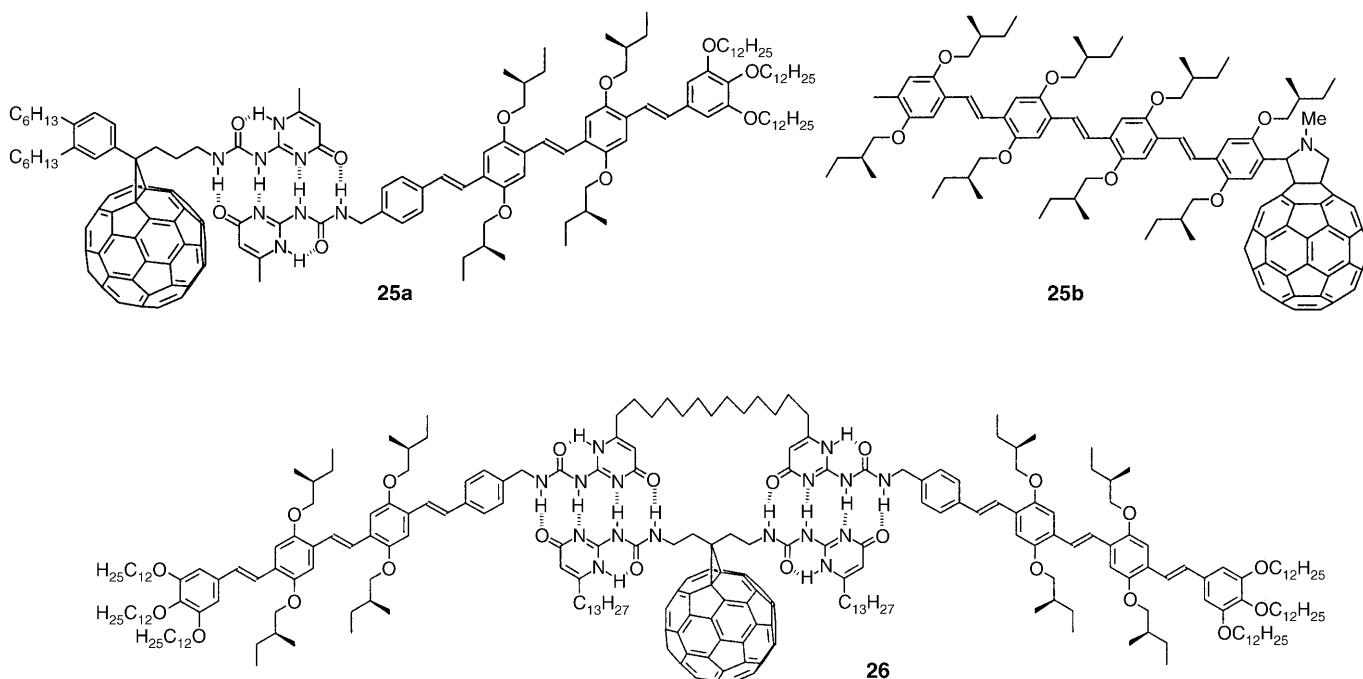
Eine weitere Besonderheit der Lebensdauern von photochemisch erzeugten Radikalionenpaaren wird deutlich, wenn  $C_{60}$  wie in **24** mit einer Porphyrin-Einheit verbunden wird. Die



Lebensdauer des Radikalionenpaars in **24**, in dem  $C_{60}$  und ZnP durch eine Guanosin-Cytidin-Wechselwirkung zusammengehalten werden,<sup>[27]</sup> beträgt 2.02  $\mu\text{s}$ . Der günstige Einfluss der Wasserstoffbrücken zeigt sich darin, dass dieser Wert höher ist als der für ähnliche, aber kovalent verknüpfte  $C_{60}$ -ZnP-Dyaden.<sup>[22–24]</sup>

Um die Organisation in aktiven Schichten von photovoltaischen Zellen zu steuern, wird **25a** durch Mischen von **9** (Schema 2) mit einem Oligophenylenvinyl(OPV)-System hergestellt, das komplementäre UP-Einheiten aufweist.<sup>[28]</sup> Sowohl in **25a** als auch im kovalent verknüpften Analogon **25b**<sup>[29]</sup> ist ein starkes Löschen der OPV-Fluoreszenz nachweisbar, das durch eine Energieübertragung vom einfach angeregten Zustand des OPV auf das Fullerene bedingt wird. Im kovalent gebundenen **25b**<sup>[29]</sup> beobachtet man einen ultraschnellen Elektronenübergang, auf den ein intramolekularer Energieübergang folgt, wohingegen diese Sequenz im wasserstoffverbrückten **25a** wegen der geringen elektronischen Kopplung zwischen den elektroaktiven Einheiten nicht auftritt.<sup>[30]</sup>

Die Kombination des Polymers **15** (Schema 4) mit OPVs, die mit UP-Gruppen funktionalisiert sind, liefert vierfach wasserstoffverbrückte Heterodimere. Diese Strategie führte



zu neuen supramolekularen Donor-Acceptor-Dyaden.<sup>[31]</sup> Die bemerkenswerte Dyade **26** ist das erste Beispiel für die bevorzugte Bildung funktionaler supramolekularer Heterodimere, die durch UP-Einheiten verbunden sind. Sie hebt sich von ihren Vorgängern ab, in denen als Folge der Selbstkomplementarität derartiger Wasserstoffbrückenmotive eine statistische Mischung aus Homo- und Heterodimeren entstand.

Kürzlich beschrieben wir in Zusammenarbeit mit Mendozas Gruppe die wasserstoffverbrückten C<sub>60</sub>-TTF-Ensembles **27a-d** (TTF = Tetrathiafulvalen, TBDPS = *tert*-Butyldiphenylsilyl), in denen die Tetrathiafulvalen-Einheiten als Elektronendonoren wirken.<sup>[32]</sup> In diesen Verbindungen werden die photoaktiven Einheiten nicht nur über komplementäre Wasserstoffbrücken, sondern zusätzlich durch starke elektrostatische Wechselwirkungen von Guanidinium-Carboxylat-Ionenpaaren zusammengehalten. Die Molekülstrukturen wurden durch zwei verschiedene lange Abstandshalter (Phenyl und Biphenyl) sowie zwei funktionelle Gruppen

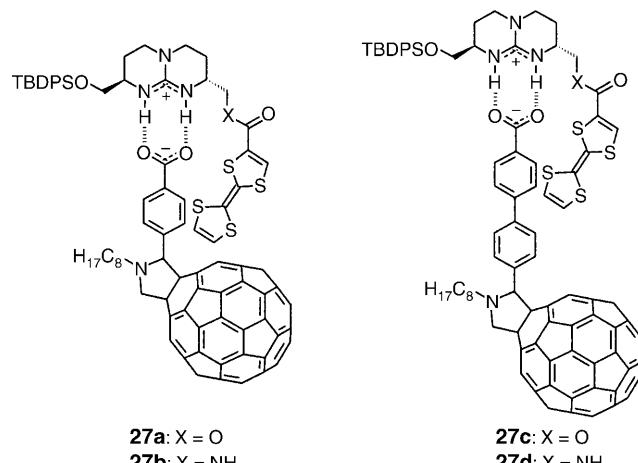
(Ester und Amid) variiert. Die Solvensabhängigkeit der Fluoreszenzlösung in den C<sub>60</sub>-TTF-Dyaden und die Bildung von C<sub>60</sub><sup>+</sup>-TTF<sup>+</sup>-Radikalionenpaaren deuten in Kombination mit den flexiblen Abstandshaltern auf Elektronenübertragungen durch den Raum hin. Mit einigen hundert Nanosekunden liegen die Lebensdauern der Radikalionenzustände um mehrere Größenordnungen über denen kovalent verknüpfter C<sub>60</sub>-TTF-Dyaden.<sup>[34]</sup>

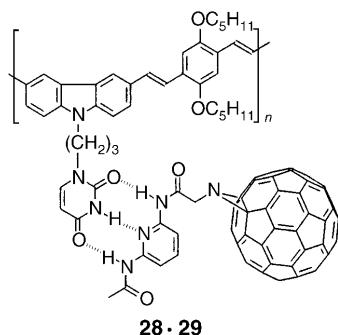
#### 4. Anwendungen von wasserstoffverbrückten supramolekularen Fullerenkomplexen

π-Konjugierte Oligomere/Polymere und C<sub>60</sub> wurden vielfach als Baueinheiten für optoelektronische Elemente wie lichtemittierende Dioden (LEDs)<sup>[35]</sup> und organische Solarzellen in Betracht gezogen.<sup>[36]</sup> Meijer und Mitarbeiter berichteten 2001 über wasserstoffverbrückte Polymere mit Oligo(*p*-phenylenvinylen)(PPV)-Einheiten, die über mehrere selbstkomplementäre vierfache Wasserstoffbrücken verknüpft sind.<sup>[37]</sup> Durch Mischen dieses supramolekularen Polymers mit einem Methanofullerenderivat wurde ein Photovoltaik-Element hergestellt; dieses Ensemble eignete sich zur Herstellung von Bulk-Heterojunction-Solarzellen.<sup>[36]</sup>

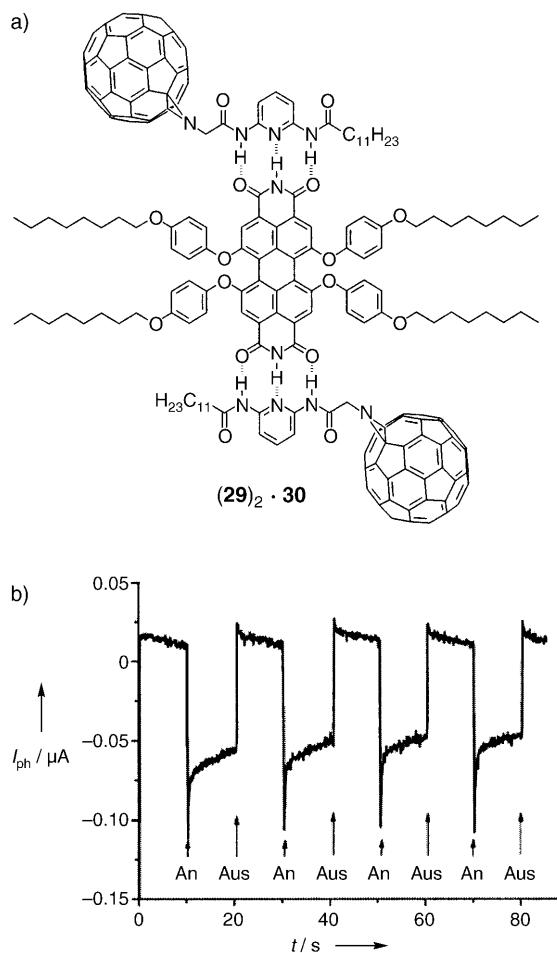
Li, Zhu und Mitarbeiter berichteten über ein Ensemble aus C<sub>60</sub> und einem π-konjugierten PPV-Polymer (**28-29**),<sup>[38]</sup> in dem die nichtkovalente Verknüpfung durch dreifache Wasserstoffbrücken zwischen einer Uracil-Einheit am Polymer **28** und der an C<sub>60</sub> gebundenen 2,6-Diacylamidopyridin-Einheit in **29** erfolgte. Untersuchungen des Fluoreszenzverhalten ergaben eine starke Wechselwirkung zwischen PPV und C<sub>60</sub>.

Perylenbisimide (PERYs) sind eine weitere wichtige Verbindungsklasse für Solarzellen. Zu den Hauptmerkmalen von PERYs zählen gute Elektronenacceptor-Eigenschaften sowie gute Lichtabsorption im sichtbaren Bereich; beides ist





für einen hohen Wirkungsgrad essentiell.<sup>[39]</sup> Das  $C_{60}$ -Diaminopyridin **29** wurde mit dem Tetraalkoxy-PERY-System **30** kombiniert (Abbildung 2 a).<sup>[40]</sup> Bestrahlung von  $(29)_2 \cdot 30$ -Filmen an Indiumzinnoxid(ITO)-Elektroden mit weißem Licht ( $63.2 \text{ mW cm}^{-2}$ ) führt zu einem stetigen, schnellen und hochstabilen anodischen Photostrom. Die Reaktionszeit beim An- und Ausschalten ist kurz und reproduzierbar (Abbildung 2 b).



**Abbildung 2.** a) Struktur des dreifach wasserstoffverbrückten  $C_{60}$ -PERY Ensembles  $(29)_2 \cdot 30$ . b) Der responsive Photostrom ( $I_{ph}$ ) im selbstorganisierten Film in Abhängigkeit von der Zeit. Wiedergabe mit freundlicher Genehmigung aus Lit. [40]. Copyright (2004) American Chemical Society.

## 5. Zusammenfassung und Ausblick

Synthesen und Anwendungen mehrfach wasserstoffverbrückter  $C_{60}$ -Derivate wurden beschrieben. Die Kombination von Fullerencchemie und supramolekularer Chemie hat zu neuen Beispielen molekularer Organisation geführt, die Anwendungen in vielversprechenden Feldern wie molekularen Materialien oder der supramolekularen Katalyse finden könnten. Das aufregende Gebiet der supramolekularen Chemie von Fullerenen sollte neue Wege zur Integration von  $C_{60}$  als photo- und elektroaktive Einheit in der Nanotechnologie aufzeigen.

Diese Arbeit wurde vom MCYT (Madrid, Spanien; Projekte BQU2002-00855 und HSE/MAT0633-04) sowie vom US Department of Energy, Office of Basic Energy Sciences (NDRL 4613; Notre Dame Radiation Laboratory) unterstützt.

Eingegangen am 27. Januar 2005  
Online veröffentlicht am 5. Juli 2005

Übersetzt von Dr. Markus Hölscher, Aachen

- [1] L. F. Lindoy, I. M. Atkinson, *Self-Assembly in Supramolecular Systems*, Royal Society of Chemistry, Cambridge, Großbritannien, **2000**.
- [2] R. P. Sijbesma, E. W. Meijer, *Chem. Commun.* **2003**, 5–16.
- [3] a) B. P. Orner, X. Salvatella, J. Sánchez-Quesada, J. de Mendoza, E. Giralt, A. D. Hamilton, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 125–127; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 117–119; b) C. Schmuck, W. Wienand, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 4493–4499; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 4363–4369.
- [4] G. M. Whitesides, E. E. Simanek, J. P. Mathias, C. T. Seto, D. N. Chin, M. Mammam, D. M. Gordon, *Acc. Chem. Res.* **1995**, *28*, 37–44.
- [5] S. C. Zimmermann, P. S. Corbin, *Struct. Bonding (Berlin)* **2000**, 63–94.
- [6] F. H. Beijer, R. P. Sijbesma, J. A. J. M. Vekemans, E. W. Meijer, H. Kooijman, A. L. Spek, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 6371–6380.
- [7] F. H. Beijer, H. Kooijman, A. L. Spek, R. P. Sijbesma, E. W. Meijer, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 79–82; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 75–78.
- [8] a) F. H. Beijer, R. P. Sijbesma, H. Kooijman, A. L. Spek, E. W. Meijer, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 6761–6769; b) D. C. Sherrington, K. A. Taskinen, *Chem. Soc. Rev.* **2001**, *30*, 83–93.
- [9] a) F. Diederich, L. Echegoyen, M. Gómez-López, R. Kessinger, J. F. Stoddart, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1999**, 1577–1586; b) F. Diederich, M. Gómez-López, *Chem. Soc. Rev.* **1999**, *28*, 263–278.
- [10] M. T. Rispens, L. Sánchez, J. Knol, J. C. Hummelen, *Chem. Commun.* **2001**, 161–162.
- [11] J. J. González, S. González, E. Priego, C. Luo, D. M. Guldi, J. de Mendoza, N. Martín, *Chem. Commun.* **2001**, 163–164.
- [12] L. Sánchez, M. T. Rispens, J. C. Hummelen, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 866–868; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 838–840.
- [13] Neuere Übersichten zu supramolekularen Polymeren: a) A. Ciferri, *Supramolecular Polymers*, Dekker, New York, **2000**; b) J.-M. Lehn, *Polym. Int.* **2002**, *51*, 825–839; c) R. P. Sijbesma, E. W. Meijer, *Chem. Commun.* **2003**, 5–16.
- [14] A. P. H. J. Schenning, P. Jonkheijm, E. Peeters, E. W. Meijer, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 409–416.
- [15] S. Xiao, Y. Li, H. Fang, H. Li, H. Liu, Z. Shi, L. Jiang, D. Zhu, *Org. Lett.* **2002**, *4*, 3063–3066.

- [16] N. D. McClenaghan, C. Absalon, D. M. Bassani, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 13004–13005.
- [17] a) N. Martín, L. Sánchez, B. M. Illescas, I. Pérez, *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 2527–2548; b) L. Sánchez, M. A. Herranz, N. Martín, *J. Mater. Chem.* **2005**, *1409*–1421.
- [18] a) M. R. Wasielewski, *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 435–461; b) H. Kurreck, M. Huber, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 929–947; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 849–866; c) D. Gust, T. A. Moore, A. L. Moore, *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 40–48.
- [19] a) A. P. H. J. Schenning, J. v. Herrikhuyzen, P. Jonkheijm, Z. Chen, F. Würthner, E. W. Meijer, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 10252–10253; b) D. M. Guldi, N. Martín, *J. Mater. Chem.* **2002**, *12*, 1978–1992; c) J. L. Sessler, M. Sathiosatham, C. T. Brown, T. A. Rhodes, G. Wiedermann, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 3655–3660; d) A. J. Myles, N. R. Branda, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 177–178; e) T. H. Ghaddar, E. W. Castner, S. S. Isied, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 1233–1234.
- [20] 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.
- [21] D. M. Guldi, A. Gouloumis, P. Vázquez, T. Torres, *Chem. Commun.* **2002**, 2056–2057.
- [22] a) H. Yamada, H. Imahori, Y. Nishimura, I. Yamazaki, T. K. Ahn, S. K. Kim, D. Kim, S. Fukuzumi, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 9129–9139; b) D. Gust, T. A. Moore, A. L. Moore, *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 40–48; c) H. Imahori, Y. Sakata, *Adv. Mater.* **1997**, *9*, 537–546.
- [23] N. Watanabe, N. Kihara, Y. Forusho, T. Takata, Y. Araki, O. Ito, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 705–707; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 681–683.
- [24] H. Imahori, M. E. El-Khouly, M. Fujitsuka, O. Ito, Y. Sakata, S. Fukuzumi, *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 325–332.
- [25] a) H. Sasabe, N. Kihara, Y. Forusho, K. Mizuno, A. Ogawa, T. Takata, *Org. Lett.* **2004**, *6*, 3957–3960; b) A. S. D. Sandanayaka, H. Sasabe, Y. Araki, Y. Forusho, O. Ito, T. Takata, *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 5145–5155.
- [26] a) F. D'Souza, G. R. Deviprasad, M. E. Zadler, M. E. El-Khouly, F. Fujitsuka, O. Ito, *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 4801–4807; b) F. D'Souza, R. Chitta, S. Gadde, M. E. Zandler, A. S. D. Sandanayaka, Y. Araki, O. Ito, *Chem. Commun.* **2005**, 1279–1281.
- [27] J. L. Sessler, J. Jayawickramarajah, A. Gouloumis, T. Torres, D. M. Guldi, S. Maldonado, K. J. Stevenson, *Chem. Commun.* **2005**, 1892–1894.
- [28] E. H. A. Beckers, P. A. van Hal, A. P. H. J. Schenning, A. El-ghayoury, E. Peeters, M. T. Rispens, J. C. Hummelen, E. W. Meijer, R. A. J. Janssen, *J. Mater. Chem.* **2002**, *12*, 2054–2060.
- [29] a) P. A. van Hal, S. C. J. Meskers, R. A. J. Janssen, *Appl. Phys. Lett.* **2004**, *79*, 41–46; b) E. Peeters, P. A. van Hal, J. Knol, C. J. Brabec, N. S. Sariciftci, J. C. Hummelen, R. A. J. Janssen, *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 10174–10191.
- [30] Eine aktuelle Übersicht über PV-Materialien nach dem C<sub>60</sub>-Oligomer-Ansatz: J. L. Segura, N. Martín, D. M. Guldi, *Chem. Soc. Rev.* **2005**, *34*, 31–47.
- [31] E. H. A. Beckers, A. P. H. J. Schenning, P. A. van Hal, A. El-ghayoury, L. Sánchez, J. C. Hummelen, E. W. Meijer, R. A. J. Janssen, *Chem. Commun.* **2002**, 2888–2889.
- [32] M. Segura, L. Sánchez, J. de Mendoza, N. Martín, D. M. Guldi, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 15093–15100.
- [33] J. L. Segura, N. Martín, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 1416–1455; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 1372–1409.
- [34] a) D. M. Guldi, S. González, N. Martín, A. Antón, J. Garín, J. Orduna, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 1978–1983; b) J. L. Segura, E. M. Priego, N. Martín, C. Luo, D. M. Guldi, *Org. Lett.* **2000**, *2*, 4021–4024; c) N. Martín, L. Sánchez, M. A. Herranz, D. M. Guldi, *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 4648–4657.
- [35] a) J. H. Bourroughes, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. N. Marks, K. MacKay, R. H. Friend, P. L. Burns, A. B. Holmes, *Nature* **1990**, *347*, 539–541; b) A. Kraft, A. C. Grimsdale, A. B. Holmes, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 416–443; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 402–428; c) S.-H. Jin, M.-Y. Kim, J. Y. Kim, K. Lee, Y.-S. Gal, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 2474–2480.
- [36] a) S. E. Shaheen, C. J. Brabec, N. S. Sariciftci, F. Padinger, T. Fromherz, J. C. Hummelen, *Appl. Phys. Lett.* **2001**, *78*, 841–843; b) N. S. Sariciftci, L. Smilowitz, A. J. Heeger, F. Wudl, *Science* **1992**, *258*, 1474–1476; c) G. Yu, J. Gao, J. C. Hummelen, F. Wudl, A. J. Heeger, *Science* **1995**, *270*, 1789–1790.
- [37] A. El-ghayoury, A. P. H. J. Schenning, P. A. van Hal, J. K. J. van Duren, R. A. J. Janssen, E. W. Meijer, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 3772–3775; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 3660–3663.
- [38] a) Z. Shi, Y. Li, H. Gong, M. Liu, S. Xiao, H. Liu, H. Li, S. Xiao, D. Zhu, *Org. Lett.* **2002**, *4*, 1179–1182; b) H. Fang, S. Wang, S. Xiao, J. Yang, Y. Li, Z. Shi, H. Li, H. Liu, S. Xiao, D. Zhu, *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 1593–1597.
- [39] E. E. Neuteboom, S. C. J. Meskers, P. A. van Hal, J. K. J. van Duren, E. W. Meijer, R. A. J. Janssen, H. Dupin, G. Pourtois, J. Cornil, R. Lazzaroni, J.-L. Brédas, D. Beljonne, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 8625–8638.
- [40] Y. Liu, S. Xiao, H. Li, Y. Li, H. Liu, F. Lu, J. Zhuang, D. Zhu, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 6256–6260.