

- D. Stöckigt, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 1872–1875; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 1758–1761; g) siehe auch: J. Guo, J. Wu, G. Siuzdak, M. G. Finn, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 1868–1871; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 1755–1758.
- [7] a) X. C. Huang, M. A. Quesada, R. A. Mathies, *Anal. Chem.* **1992**, *64*, 2149–2154; b) H. Kambahara, S. Takahashi, *Nature* **1993**, *361*, 565–566; c) N. J. Dovichi, *Electrophoresis* **1997**, *18*, 2393–2399; d) G. Xue, H. Pang, E. S. Yeung, *Anal. Chem.* **1999**, *71*, 2642–2649; e) S. Behr, M. Mätzig, A. Levin, H. Eickhoff, C. Heller, *Electrophoresis* **1999**, *20*, 1492–1507.
- [8] a) D. J. Harrison, K. Fluri, K. Seiler, Z. Fan, C. S. Effenhauser, A. Manz, *Science* **1993**, *261*, 895–897; b) S. C. Jacobson, R. Hergenroder, L. B. Koutny, R. J. Warmack, J. M. Ramsey, *Anal. Chem.* **1994**, *66*, 1107–1113; c) L. D. Hutt, D. P. Glavin, J. L. Bada, R. A. Mathies, *Anal. Chem.* **1999**, *71*, 4000–4006; d) D. Schmalzing, L. Koutny, A. Adourian, P. Belgrader, P. Matsudaira, D. Ehrlich, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1997**, *94*, 10273–10278; e) S. C. Jacobson, C. T. Culbertson, J. E. Daler, J. M. Ramsey, *Anal. Chem.* **1998**, *70*, 3476–3480; f) S. Liu, H. Ren, Q. Gao, D. J. Roach, R. T. Loder, Jr., T. M. Armstrong, Q. Mao, I. Blaga, D. L. Barker, S. B. Jovanovich, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2000**, *97*, 5369–5374; g) S. R. Wallenborg, C. G. Bailey, *Anal. Chem.* **2000**, *72*, 1872–1878; h) I. Rodriguez, L. J. Jin, S. F. Y. Li, *Electrophoresis* **2000**, *21*, 211–219.
- [9] Das Gerät MegaBACE ist bei der Firma Amersham Pharmacia Biotech Europe GmbH (Freiburg) erhältlich.
- [10] M. T. Reetz, K. M. Kühling, A. Dege, H. Hinrichs, D. Belder (Studiengesellschaft Kohle mbH), Patentanmeldung **2000**.
- [11] a) *Chirality in Industry: The Commercial Manufacture and Applications of Optically Active Compounds* (Hrsg.: A. N. Collins, G. N. Sheldrake, J. Crosby), Wiley, Chichester, **1992**; b) *Chirality in Industry II: Developments in the Commercial Manufacture and Applications of Optically Active Compounds* (Hrsg.: A. N. Collins, G. N. Sheldrake, J. Crosby), Wiley, Chichester, **1997**; c) R. A. Sheldon, *Chirotechnology: Industrial Synthesis of Optically Active Compounds*, Marcel Dekker, New York, **1993**; d) F. Balkenhohl, K. Ditrich, B. Hauer, W. Ladner, *J. Prakt. Chem./Chem.-Ztg.* **1997**, *339*, 381–384.
- [12] a) L. Hernandez, R. Marquina, J. Escalona, N. A. Guzman, *J. Chromatogr.* **1990**, *502*, 247–255; b) S. P. D. Lalljie, P. Sandra, *Chromatographia* **1995**, *40*, 519–526; c) A. Ramseier, F. von Heeren, W. Thormann, *Electrophoresis* **1998**, *19*, 2967–2975.
- [13] M. T. Reetz, K.-E. Jaeger, A. Zonta, K. Schimossek, K. Liebeton (Studiengesellschaft Kohle mbH), DE-A 19731990.4, **1997**.
- [14] Hutt et al.^[8c] und Li et al.^[8h] haben kürzlich CE-Trennungen von Aminosäuren in die Enantiomere auf einem Glas-Chip beschrieben. Mit einem geeigneten Robotersystem dürfte es möglich sein, ein Hochdurchsatz-Screeningsystem für diese Substanzklasse zu entwickeln.
- [15] a) K. Liebeton, A. Zonta, K. Schimossek, M. Nardini, D. Lang, B. W. Dijkstra, M. T. Reetz, K.-E. Jaeger, *Chem. Biol.*, im Druck; b) O. May, P. T. Nguyen, F. H. Arnold, *Nat. Biotechnol.* **2000**, *18*, 317–320; c) E. Henke, U. T. Bornscheuer, *Biol. Chem.* **1999**, *380*, 1029–1033.

Schichtweise Organisation photoaktiver Filme auf der Basis von Donor-verknüpften Fullerenen**

Chuping Luo, Dirk M. Guldi,* Michele Maggini, Enzo Menna, Simonetta Mondini, Nicholas A. Kotov und Maurizio Prato

Der Aufbau molekularer Funktionseinheiten, wie photoelektrochemische Zellen, die sich für die Umwandlung von Sonnenenergie einsetzen lassen, ist nicht nur von großem Nutzen, sondern auch eine große Herausforderung.^[1] Häufig treten Probleme infolge von Grenzflächendiffusionen der Donor- und Acceptor-Moleküle oder von unzureichender Anregung durch sichtbares Licht bei Halbleitermaterialien mit großer Energielücke auf.^[2, 3]

Im Folgenden möchten wir die supramolekulare Organisation von Donor-verknüpften Fullerenen vorstellen, durch die sich eine attraktive Möglichkeit zur Herstellung photoaktiver Indiumzinnoxid(ITO)-Elektroden ergibt, die sich durch effiziente Erzeugung von Photoströmen auszeichnen.^[4] Ein grundlegender Vorteil derartiger maßgeschneiderter Architekturen besteht darin, die Schichtdicke und die Zusammensetzung der organisierten Filme auf molekularem Niveau kontrollieren zu können.^[5] Ebenso wichtig sind die spezifische Ausrichtung und Orientierung der eingebauten Donor-Acceptor-Systeme zur Erleichterung des Elektronentransfers zwischen benachbarten Schichten.^[6] Es ist davon auszugehen, dass die Effizienz, mit der die Photoströme hervorgerufen werden, vom Zusammenspiel dieser einzelnen Parameter (Filmdicke, Anordnung und Orientierung) abhängt.

Im Folgenden beschreiben wir die schichtweise Auftragung des Fulleropyrrolidinium-Ions **1** und der Ruthenium(II)-polypyridyl-Fulleren-Donor-Acceptor-Dyaden **2** und **3** (Gegenion jeweils PF₆[−]; Schema 1) auf Festkörpersubstraten (Quarz und halbleitende ITO-Elektroden). Die verwendeten Ruthenium(II)-polypyridyl-Komplexe zeigen eine ausgeprägte Rotverschiebung des Absorptionsmaximums bei gleichzeitiger Beibehaltung eines hohen Potentials zur Erzeugung

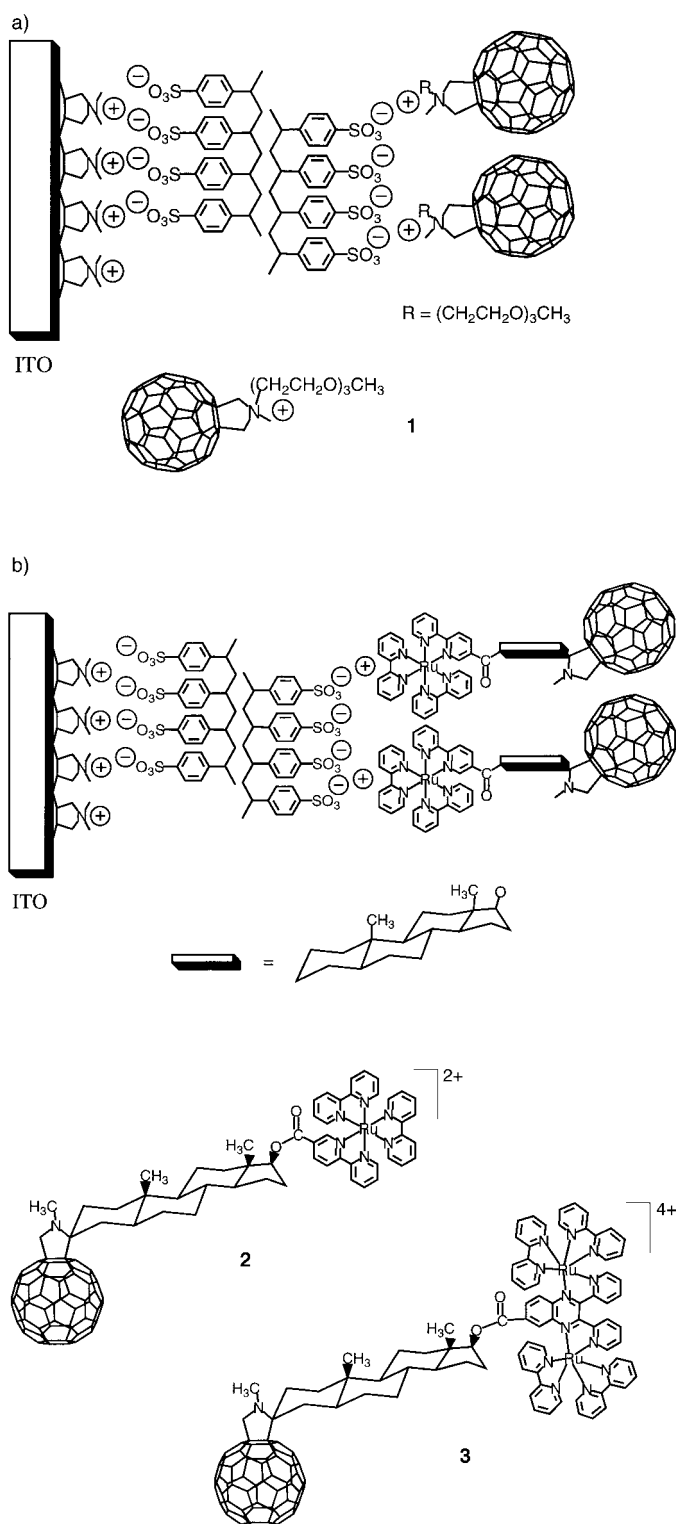
[*] Dr. habil. D. M. Guldi, Dr. C. Luo
Radiation Laboratory, University of Notre Dame
Notre Dame, IN 46556 (USA)
Fax: (+1) 219-631-8068
E-mail: guldi.1@nd.edu

Prof. M. Maggini, Dr. E. Menna, Dr. S. Mondini
Dipartimento di Chimica Organica, Università di Padova
Via Marzolo 1, 35131 Padova (Italien)

Prof. N. A. Kotov
Chemistry Department, Oklahoma State University
Stillwater, OK, 74078 (USA)

Prof. M. Prato
Dipartimento di Scienze Farmaceutiche, Università di Trieste
Piazzale Europa, 1, 34127 Trieste (Italien)

[**] Diese Arbeit wurde vom Office of Basic Energy Sciences des Department of Energy und vom MURST (Nr. 9803194198) unterstützt. Diese Veröffentlichung ist Dokument NDRL-4166 des Notre Dame Radiation Laboratory. Wir danken Prof. Janos H. Fendler und Dr. T. Cassagneau (Clarkson University) für hilfreiche Diskussionen zu Beginn der Untersuchungen, und N.A.K. dankt der National Science Foundation für ein CAREER-Stipendium (CHE-9876265).



von Photoströmen.^[7, 8] Beide Parameter sind von entscheidender Bedeutung für die angestrebte effiziente Umwandlung von monochromatischem Licht hoher Wellenlänge in Strom. Mindestens ebenso wichtig ist, dass durch die Verwendung kovalent verknüpfter Donor-Acceptor-Systeme

(wie der Dyaden **2** und **3**) die gewöhnlich auftretende Phasentrennung vermieden und so eine stabile Donor-Acceptor-Grenzfläche sichergestellt werden kann.

Die Synthesen des Pyrrolidinium-Ions **1**^[9] und der Tris(2,2'-bipyridin)ruthenium(II)-C₆₀-Dyade **2**^[7] wurden bereits beschrieben. Die Dyade **3** wurde analog zu **2** hergestellt,^[8] wobei eine 2,3-Bis(2-pyridyl)chinoxalin-Einheit verwendet wurde, die als Brückenligand gleichzeitig zwei Metallzentren koordinieren kann.

Der Schlüssel in der Abscheidung von C₆₀-Verbindungen besteht darin, die Substratoberfläche mit einem negativ geladenen Material zu beschichten. Dazu wurde eine hydrophile Oberfläche zunächst mit Poly(diallyldimethylammonium)chlorid (PDDA-Chlorid) und anschließend mit Natriumpoly(styrol-4-sulfonat) (PSS) beschichtet. Danach konnten die positiv geladenen Fullerenderivate unter Nutzung gleichförmig ausgerichteter Coulomb- und kurzreichweitiger van-der-Waals-Kräfte, die für den Physisorptionsprozess zwischen entgegengesetzt geladenen Ionen kennzeichnend sind,^[5] aufgebracht werden. So besteht eine anziehende Wechselwirkung zwischen den negativen Sulfonatgruppen einerseits und der Pyrrolidinium-Gruppe in **1** sowie dem Ruthenium(II)-Komplexfragment in **2** und **3** andererseits. Nach dieser Modifizierung ist die Elektrodenoberfläche hydrophob und kann nun mit einer weiteren Dyadenschicht unter Nutzung hydrophober Wechselwirkungen beschichtet werden.^[12]

Um die Gleichmäßigkeit der einzelnen Beschichtungsschritte zu prüfen, wurden nach jedem abgeschlossenen Schritt die UV/Vis-Absorptionsspektren der erhaltenen Filme aufgenommen. Weder die PDDA- noch die PSS-Schichten weisen im beobachteten Bereich nennenswerte Absorptionen auf. Das Pyrrolidinium-Ion in der Monoschicht konnte hingegen eindeutig durch Maxima bei 226, 260 und 336 nm nachgewiesen werden, die mit denen einer Dichlormethanolösung des Pyrrolidinium-Salzes (218, 257 und 330 nm) exzellent übereinstimmen. Um eine ausreichend stark absorbierende Elektrode zu konstruieren, wurden bis zu 20 Schichten aufgetragen. Die Absorptionsspektren der auf Quarz aufgetragenen Filme lassen auf sich wiederholende Muster schließen. Die hierbei festgestellte lineare Abhängigkeit ist ein wichtiges Indiz für eine zufrieden stellende und einheitliche Stapelung der einzeln abgeschiedenen Filme.

Die Linearität des Mehrschichtenwachstums wurde durch Messungen der ellipsometrischen Filmdicke bestätigt (Abbildung 1). Sie nimmt um 4.3 nm pro Beschichtungscyclus aus PSS- und **1**-Abscheidung zu, was einer Adsorption von 2–3 Monoschichten von **1** und einer Schicht PSS, deren Dicke typischer Weise zwischen 0.5 und 1 nm liegt, entspricht. Das schichtweise Wachstum des Films ist in Kraftmikroskopie (AFM)-Aufnahmen deutlich zu erkennen (nicht abgebildet). Die Morphologien der PDDA/PSS- und PDDA/PSS/**1**-Schichten unterscheiden sich den AFM-Aufnahmen zufolge deutlich. PDDA/PSS bildet eine recht glatte Oberfläche mit wenigen Poren. Nach der Adsorption von **1** ist die Oberfläche deutlich weniger rau und feinkörnige Strukturen der Fullerenschichten treten in den Vordergrund. Am wichtigsten erscheint jedoch, dass die Oberfläche gleichmäßig mit charakteristischen, 20–50 nm großen zweidimensionalen Aggre-

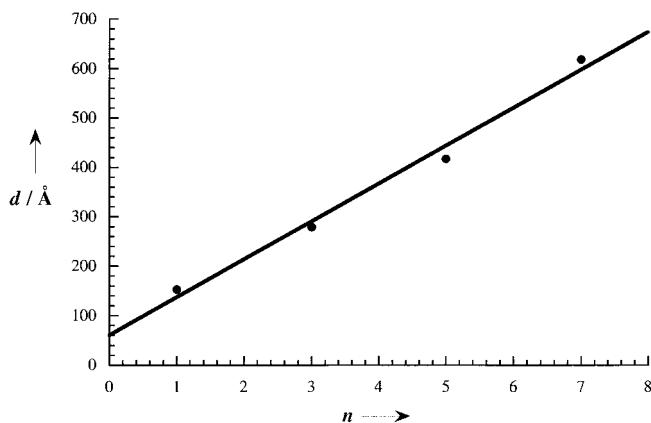


Abbildung 1. Ellipsometrische Dicke d von auf Siliciumwafern aufgetragenen Schichten von **1**.

gaten besetzt ist, die einen kontinuierlichen und einheitlichen Film bilden. In den untersuchten Flächenabschnitten wurden keinerlei Mulden beobachtet. Eine ähnliche hohe Regelmäßigkeit und Qualität kann auch für die weiter unten diskutierten, mit anderen Fullerenderivaten modifizierten Oberflächen erwartet werden.

Unter Anwendung der gleichen Sequenz von Einzelschritten wurde **1** auf einer hydrophilen ITO-Elektrode abgeschieden, was ebenfalls absorptionsspektroskopisch verfolgt wurde. Die geringe Transparenz von ITO im UV-Bereich schränkte allerdings die Filmanalyse auf den Wellenlängenbereich oberhalb von 350 nm ein. Alle Filme (d.h. die auf Quarz und die auf ITO abgeschiedenen) sind an der Luft mechanisch und chemisch stabil, wurden aber dennoch bis zur Durchführung der photochemischen Untersuchungen im Dunkeln aufbewahrt. In diesem Zusammenhang ist darauf hinzuweisen, dass die meisten Filme, die mit der Langmuir-Blodgett-Technik hergestellt wurden, als Folge von Umgebungseinflüssen recht instabil sind, besonders solche Filme, die Fullereneinheiten enthalten.^[10]

Im nächsten Schritt wurden die Photoaktivitätsspektren von Systemen mit einer, fünf oder zehn Monoschichten von **1** auf ITO gemessen. Hervorzuheben ist hierbei, dass die Photoströme bei den meisten Wellenlängen linear mit der Zahl der Monoschichten ansteigen (Abbildung 2). Dies unterstreicht den Vorteil der supramolekularen Organisation gegenüber der Adsorption der photoempfindlichen Gruppe (d.h. des Fulleropyrrolidinium-Ions) auf mesoporösen Substraten wie nanostrukturiertem TiO_2 oder SnO_2 .^[3, 11] Erwähnenswert ist auch, dass das Photoaktivitätsspektrum dem Absorptionsspektrum des Pyrrolidinium-Salzes sehr ähnelt.

Um die Richtung der gemessenen Photoströme aufzuklären (Löcher- oder Elektronentransport), wurde der Elektrolytlösung zunächst ein Elektronenacceptor (Methylviologen) und dann ein Elektronendonator (Ascorbinsäure) in verschiedenen Konzentrationen zugesetzt. Im Fall des Methylviologens nahm der Photostrom in Abhängigkeit von der Konzentration ab (Tabelle 1). Daraus folgt, dass der Elektronenacceptor effizient mit der ITO-Elektrode um Elektronen der photoangeregten Fullerene konkurriert. Dementsprechend sollte die Zugabe des Elektronendonors Ascorbinsäure zu einer Nettozunahme des Photostroms führen. Tatsächlich,

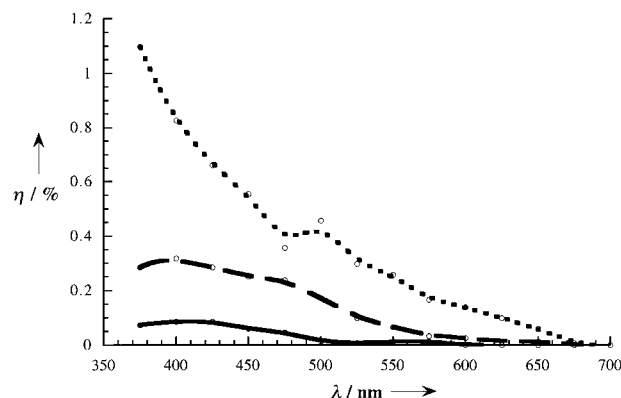


Abbildung 2. Effizienz η der Umwandlung von Photonen in Strom von einer (—), fünf (---) und zehn (---) auf einer ITO-Elektrode aufgetragenen Monoschichten des Fulleropyrrolidinium-Ions **1**; die Effizienz ist gegeben durch die Beziehung $\eta[\%] = I_{\text{SC}}/I_{\text{inc}} \times 1240/\lambda[\text{nm}] \times 100$ (I_{SC} = Short-Circuit-Photostrom; I_{inc} = Referenzlichtintensität).

Tabelle 1. Photoströme I (bei 400 nm) einer modifizierten ITO-Elektrode, die mit zehn Schichten des Fulleropyrrolidinium-Salzes **1** überzogen ist, nach Zugabe eines Elektronendonors (Ascorbinsäure) und eines Elektronenacceptors (Methylviologen) in unterschiedlichen Konzentrationen c .

Quencher	c [mM]	I [nA]
Methylviologen	0	9.0
	5.8	5.2
	10.3	4.0
Ascorbinsäure	0	10
	6.6	58
	13.4	65

trat eine signifikante Erhöhung ein (Tabelle 1), sowohl relativ zum Fall mit Methylviologen als auch zu dem ohne Additiv. Aus diesen Befunden ergibt sich eindeutig, dass der Elektronentransfer in das ITO-Leitungsband aus den angeregten Zuständen der Fullerene erfolgt.

Die viel versprechenden Eigenschaften des beschriebenen Systems mit **1** regten dazu an, die Untersuchungen auf die Ruthenium-Fulleren-Dyaden **2** und **3** auszuweiten. In diesen Dyaden lässt die erhebliche Rotverschiebung der Absorptionsmaxima bis weit in den sichtbaren Bereich eine Verbesserung der Lichtausbeute der modifizierten Elektroden erwarten. So liegen die Metall \rightarrow Ligand-Charge-Transfer (MLCT)-Übergänge von **2** und **3** bei 460 bzw. 640 nm. Dagegen absorbiert die Fullereneinheit am stärksten im nahen UV (ca. 335 nm).

Die schichtweise Abscheidung der Dyaden **2** und **3** sowohl auf Quarz als auch auf ITO wurde ähnlich wie bei **1** absorptionsspektroskopisch anhand der Absorptionsmuster des Fulleren (220, 260 und 335 nm) und des Ruthenium(II)-polypyridyl-Komplexfragmentes (**2**: 290 und 460 nm; **3**: 286, 408, 520 und 640 nm) verfolgt. Abbildung 3a zeigt die UV/Vis-Absorptionsspektren eines Quarzsubstrates, welches mit zwei bis zehn Monoschichten von **3** überzogen ist. Die Absorptionen beider Einheiten (Fulleren und Ruthenium(II)-polypyridyl-Komplexfragment) nahmen linear mit der Zahl der Schichten zu. In Abbildung 3b sind die entsprechenden Absorptionsbanden bei 284 und 641 nm als Funktion der Zahl der Monoschichten von **3** aufgetragen.

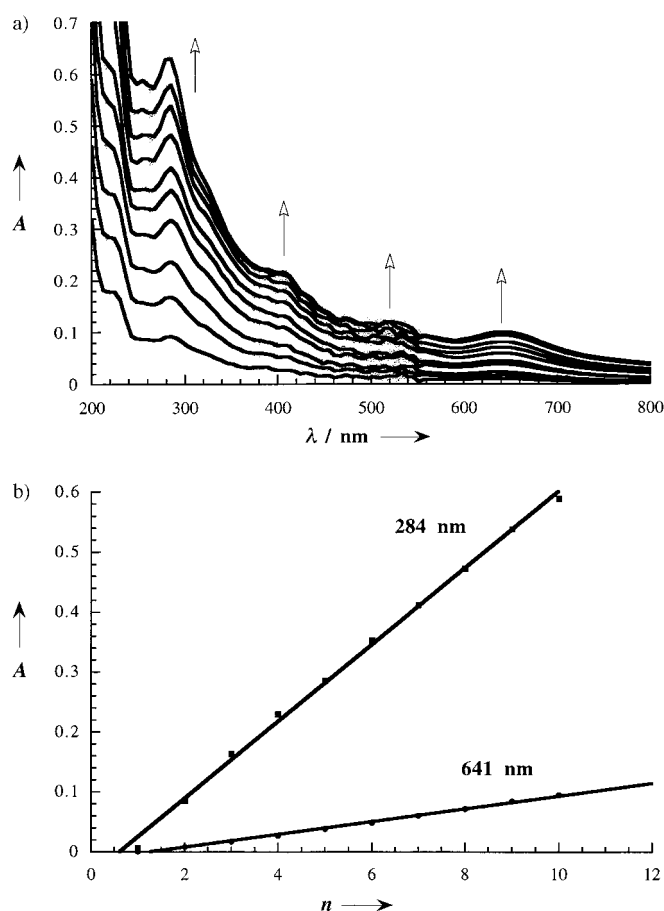


Abbildung 3. a) UV/Vis-Absorptionsspektren eines mit zwei bis zehn Monoschichten der Ruthenium(II)-polypyridyl-Fulleren-Donor-Acceptor-Dyade **3** überzogenen Quarzsubstrates. b) Auftragung der Absorption bei 284 und 641 nm als Funktion der Zahl n der Monoschichten von **3**.

Verschiedene Versuche, Rutheniumkomplexverbindungen ohne Fullereinheit einzusetzen, schlugen allesamt fehl. Zwar ließen sich die Rutheniumkomplexe in hinreichenden Mengen abscheiden, doch lösten sich die wasserlöslichen Komplexe beim anschließenden Eintauchen der Rutheniumbeschichteten Elektroden in die PSS-Lösung nahezu quantitativ. Ebenso blieb der Versuch, eine Fulleropyrrolidin-Referenzsubstanz (d.h. eine Verbindung ohne positive Ladung am Stickstoffzentrum) abzuschleifen, ohne Erfolg. In **2** und **3** eröffnet somit erst die Kombination von positiver Ladung und richtiger Balance zwischen dem hydrophoben (Fulleren) und dem hydrophilen Teil (Ruthenium-Komplex-Fragment) die Möglichkeit des beschriebenen Organisations-Ansatzes.^[12]

Bemerkenswerterweise folgen die Photoströme exakt dem Trend, der sich für das Pyrrolidinium-Ion **1** abzeichnete. Insbesondere stimmen die Photoaktivitätsspektren bei beiden Ruthenium(II)-polypyridyl-Komplexe gut mit den Grundzustandsabsorptionen überein. Der Photostrom der Dyade **2** ist z.B. bei ungefähr 475 nm maximal, während die mit **3** beschichteten Elektroden ein Maximum zwischen 600 und 625 nm und eine noch stärkere Maximum bei 400 nm aufweisen.^[13] Das Verhältnis der Photoströme ($I_{400\text{nm}}/I_{600\text{nm}}$) von **3** spiegelt sehr gut das Verhältnis der Grundzustandsabsorptionen ($A_{400\text{nm}}/A_{600\text{nm}}$) in Lösung und im Film wider. Abgesehen

davon, dass **3** nicht nur über den gesamten UV/Vis-Bereich photoaktiv ist, weist diese Dyade zwischen 300 und 400 nm eine um den Faktor 3 stärkere Antwort auf als **2**.

Die Effizienz der Elektroden wurde als Funktion der Zahl der Schichten untersucht. Aus Experimenten mit den mit 1, 5, 10 und 20 Lagen **2** oder **3** modifizierten ITO-Elektroden ließ sich eine Tendenz ableiten, die mit der für das Fulleropyrrolidinium-Ion ermittelten identisch ist: Die Photoströme nehmen mit der Zahl der Schichten zu. Weiterhin ergaben Versuche mit **3** über Zeitintervalle von 200 Sekunden wiederholbar nahezu stabile Photoströme. Bei **2** nahm der Strom dagegen innerhalb der ersten 20 Sekunden exponentiell um 25 % ab, danach war er nahezu konstant. Alle untersuchten Filme reagierten auch nach wiederholtem An- und Aus-Schalten des Lichts gleich.

Die schichtweise Auftragung ist den hier vorgestellten Ergebnissen zufolge eine praktikable Alternative zur Herstellung von photoaktiven Filmen, die kovalent verknüpfte Donor-Acceptor-Systeme enthalten und durch einfache elektrostatische Anziehung zwischen entgegengesetzt geladenen Einheiten zusammengehalten werden. Bemerkenswert ist nicht nur die Stabilität der Filme, die auf die starke Adhäsion zwischen den benachbarten Schichten zurückzuführen ist, sondern auch, dass die Schichten systematisch und kontrolliert schrittweise aufgebracht werden können, wie sich aus den Grundzustandsabsorptionen und den ellipsometrischen Daten der modifizierten Elektroden ableiten lässt. Am wichtigsten ist jedoch, dass die Photoströme der chemisch modifizierten Elektroden mit wachsender Filmdicke (d.h. mit steigender Zahl der organisierten Monoschichten) zunehmen. Diese Charakteristika deuten auf das Potential dieser modifizierten Elektroden als Materialien und Funktionseinheiten für Anwendungen wie die Umwandlung von Sonnenenergie in elektrische Energie hin. Insofern bietet diese Arbeit eine signifikante Verbesserung gegenüber solchen Ansätzen, in denen nur eine selbstorganisierte Monoschicht z.B. auf einer Goldelektrode eingesetzt wird.

Zurzeit arbeiten wir daran, AFM-Aufnahmen der modifizierten ITO-Elektroden nach jedem einzelnen Abscheidungsschritt (d.h. PDDA, PDDA/PSS, PDDA/PSS/Fulleren-Dyade) mit molekularer Auflösung zu erhalten. Unter dem Gesichtspunkt, die Leitfähigkeit zwischen der wässrigen Umgebung und der ITO-Elektrode zu verbessern und damit eine höhere Effizienz der modifizierten ITO-Elektroden zu erreichen, verfolgen wir verschiedene Wege, um die polymere PSS-Matrix zu variieren.

Eingegangen am 10. Februar 2000 [Z14679]

- [1] V. Balzani, *Supramolecular Photochemistry*, D. Reidel, Dordrecht, **1987**; F. L. Carter, *Molecular Electronic Devices*, Dekker, New York, **1987**; M. A. Fox, M. Channon, *Photoinduced Electron Transfer*, Elsevier, Amsterdam, **1988**; E. Pelizzetti, M. Schiavello, *Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy*, Kluwer, Dordrecht, **1997**.
- [2] J. H. Fendler, I. Dekany, *Nanoparticles in Solids and Solutions*, Kluwer, Dordrecht, **1996**; P. V. Kamat, D. Meisel, *Semiconductor Nanoclusters*, Elsevier, Amsterdam, **1997**; J. H. Fendler, *Nanoparticle and Nanostructured Films*, WILEY-VCH, Weinheim, **1998**.
- [3] P. V. Kamat, *Chem. Rev.* **1993**, 93, 267; A. Hagfeldt, M. Grätzel, *Chem. Rev.* **1995**, 95, 49.
- [4] Andere Beispiele zu fullerenhaltigen photovoltaischen Komponenten: N. S. Sariciftci, L. Smilowitz, A. J. Heeger, F. Wudl, *Science* **1992**,

- 258, 1474; L. Ouali, V. V. Krasnikov, U. Stalmach, G. Hadziioannou, *Adv. Mater.* **1999**, *11*, 1515; H.-L. Wang, D. W. McBranch, V. I. Klimov, R. Helgeson, F. Wudl, *Chem. Phys. Lett.* **1999**, *315*, 173; J. F. Nierengarten, J. F. Eckert, J. F. Nicoud, L. Ouali, V. Krasnikov, G. Hadziioannou, *Chem. Commun.* **1999**, 617; H. Imahori, H. Yamada, Y. Nishimura, I. Yamazaki, Y. Sakata, *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 2099; Übersicht: H. Imahori, Y. Sakata, *Eur. J. Org. Chem.* **1999**, 2445.
- [5] Wichtige Publikationen zur schichtweisen Organisation: M. Ahlers, W. Müller, A. Reichert, H. Ringsdorf, J. Venzmer, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1310; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 1269; J. H. Fendler, F. C. Meldrum, *Adv. Mater.* **1995**, *7*, 607; S. W. Keller, S. A. Johnson, E. S. Brigham, E. H. Yonemoto, T. E. Mallouk, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 12879; G. Decher, *Science* **1997**, *277*, 1232; X. Zhang, J. Shen, *Adv. Mater.* **1999**, *11*, 1139; N. A. Kotov, T. Haraszti, L. Turi, G. Zavala, R. E. Geer, I. Dékány, J. H. Fendler, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 6821.
- [6] Zur Selbstorganisation von Fullerenschichten über elektrostatische Wechselwirkungen siehe auch: G. Decher, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1993**, *41*, 793; H. Hong, D. Davidov, C. Kallinger, U. Lemmer, J. Feldmann, E. Harth, A. Gügel, K. Müllen, *Synth. Met.* **1999**, *102*, 1487.
- [7] M. Maggini, D. M. Guldi, S. Mondini, G. Scorrano, F. Paolucci, P. Ceroni, S. Roffia, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 1992.
- [8] D. M. Guldi, M. Maggini, E. Menna, G. Scorrano, F. Paolucci, M. Marcaccio, P. Ceroni, S. Roffia, *Chem. Eur. J.*, eingereicht; M. Maggini, D. M. Guldi in *Molecular and Supramolecular Photochemistry Vol. 4* (Hrsg.: V. Ramamurthy, K. S. Schanze), Marcel Dekker, New York, **2000**, S. 149.
- [9] T. Da Ros, M. Prato, M. Carano, P. Ceroni, F. Paolucci, S. Roffia, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 11645.
- [10] C. A. Mirkin, W. B. Caldwell, *Tetrahedron* **1996**, *52*, 5113; L. Leo, G. Mele, L. Valli, G. Vasapollo, D. M. Guldi, G. Mascolo, *Langmuir* **2000**, 4599.
- [11] C. P. Luo, C. H. Huang, L. B. Gan, D. J. Zhou, W. S. Xia, Q. K. Zhuang, Y. L. Zhao, Y. Y. Huang, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 16685; P. V. Kamat, M. Gevaert, K. Vinodgopal, *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 4422; M. Kocher, T. K. Daubler, E. Harth, E. Harth, U. Scherf, A. Gügel, D. Neher, *Appl. Phys. Lett.* **1998**, *72*, 650; P. V. Kamat, S. Barazzouk, K. G. Thomas, S. Hotchandani, *J. Phys. Chem.* **2000**, *104*, 4014.
- [12] N. A. Kotov, *Nanostruct. Mater.* **1999**, *12*, 789.
- [13] Die Effizienz der Umwandlung von Photonen in Strom beträgt bei einer einzigen Monoschicht der Dyaden **2** und **3** bei 475 nm ohne einen Opfer-Elektronendonator 0.0784 bzw. 0.0833 %.

Cisplatin verändert die Mechanik von DNA-Molekülen**

Rupert Krautbauer, Hauke Clausen-Schaumann und Hermann E. Gaub*

Nach neueren Experimenten sind bei biologischen und chemischen Prozessen auf molekularer Ebene nicht nur Energien, sondern auch Kräfte ein wichtiger Strukturparameter.^[1] So müssen an der Genregulation und -expression beteiligte Enzyme Kräfte im Bereich von Pikonewton (pN)

[*] Prof. Dr. H. E. Gaub, Dipl.-Phys. R. Krautbauer, Dr. H. Clausen-Schaumann
Lehrstuhl für Angewandte Physik
Amalienstraße 54, 80799 München (Deutschland)
Fax: (+49) 89-2180-2050
E-mail: gaub@physik.uni-muenchen.de

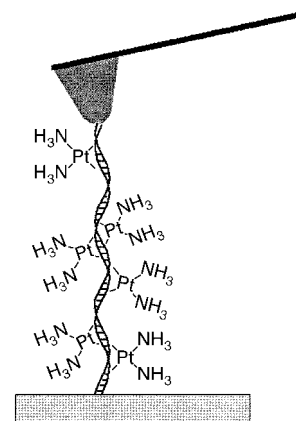
[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt. Wir danken Dipl.-Phys. Jan Richter, Prof. Dr. Matthias Rief, Dipl.-Phys. Ralf Seidel und Dipl.-Chem. Stefan Wild für hilfreiche Diskussionen und Anregungen.

ausüben, um ihre Funktion zu erfüllen.^[2] Dehnungsexperimente an Einzelmolekülen haben ergeben, dass doppelsträngige DNA (dsDNA) bis auf etwa das Doppelte der Konturlänge überstreckt werden kann, ohne zu reißen.^[3-5] Die Kraft-Ausdehnungs-Kurven (siehe Abbildung 1 A) weisen ein deutliches Plateau um 70 pN auf, in dem das Molekül eine kraftinduzierte Strukturumwandlung von der ursprünglichen B-Form in die S-DNA-Konformation durchläuft. In natürlicher DNA ist dieser Übergang hochgradig kooperativ. Wenn das Molekül über diesen B-S-Übergang hinaus gedehnt wird, tritt ein weiterer struktureller Übergang auf, bei dem die Doppelhelix in zwei Einzelstränge getrennt wird. Das Abflachen der Kurven in diesem sogenannten Schmelzübergang deutet an, dass auch dieser Prozess in gewissem Maße kooperativ verläuft. Bei Entspannung kann das Molekül dann wieder zum Doppelstrang rekombinieren.^[6, 7] Die zwischen Dehnungs- und Entspannungskurve auftretende Hysterese (siehe Abbildung 1 A) hängt dabei von experimentellen Parametern wie der Ziehgeschwindigkeit ab.

Cisplatin, eines der verbreitetsten Krebsmedikamente, und seine Wechselwirkung mit DNA werden seit vielen Jahren intensiv untersucht.^[8] Es ist bekannt, dass Cisplatin Querverbindungen in DNA erzeugt, wobei die Bindung hauptsächlich an die N7-Atome von Guanin erfolgt. Die häufigsten difunktionellen Produkte mit dsDNA sind die Intrastrang-Querverbindung zweier Guaninbasen auf dem gleichen Strang, die entweder direkt nebeneinander liegen oder durch nur eine andere Base getrennt sind (G*G* bzw. G*XG*), und die Intrastrang-Querverbindung zwischen Guanin und Adenin (5'-A*G*-3'). Cisplatin kann aber auch Interstrang-Querverbindungen zwischen den Guaninbasen einer GC-Abfolge bilden.

Wir berichten nun über die direkte Beobachtung der von Cisplatin induzierten Strukturänderungen mittels Einzelmolekül-Kraftspektroskopie.^[9] Dazu wurden Moleküle unterschiedlicher Sequenz zwischen einer Kraftmikroskopspitze und einem Goldsubstrat gedehnt (Schema 1) und die Kraft-Ausdehnungs-Kurven aufgenommen. Die Experimente ergaben eine signifikante Veränderung der mechanischen Eigenschaften der DNA-Moleküle durch die Komplexbildung mit Cisplatin, wobei die Veränderungen stark von der Sequenz der gestreckten Moleküle abhängen. Wir führen dieses Verhalten auf die Bildung difunktioneller Produkte von Cisplatin mit DNA, also Inter- und Intrastrang-Querverbindungen, zurück.

In Abbildung 1 B ist die Kraft-Ausdehnungs-Kurve eines einzelnen λ -Digest-DNA-Moleküls nach der Reaktion mit Cisplatin im Überschuss zu sehen, bei der sich alle oben erwähnten Addukte gebildet haben können. Der B-S-Über-



Schema 1. Ein einzelnes platinisiertes DNA-Molekül wird zwischen Kraftmikroskopspitze und Substrat gestreckt.