

Elektronischer Energietransfer über lange Distanzen in lichtsammelnden supramolekularen Polymeren**

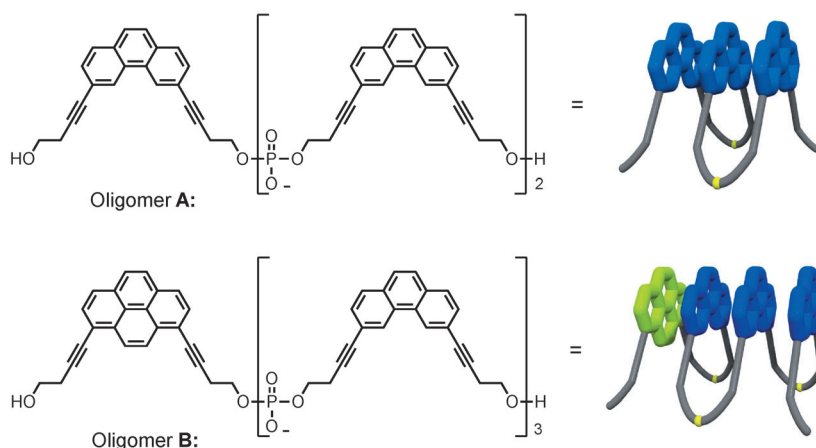
Christian B. Winiger, Shaoguang Li, Ganesh R. Kumar, Simon M. Langenegger und Robert Häner*

Abstract: Das effiziente Sammeln von Sonnenenergie beruht auf dem Design und der Entwicklung von präzise strukturierten lichtabsorbierenden Systemen. Wir beschreiben hier, dass supramolekulare, mit Pyren dotierte Phenanthrenpolymere effiziente Kollektoren von Lichtenergie sind. Die linearen Polymere bilden sich durch geordnetes Zusammenfügen kurzer, amphiphiler Oligomere in wässrigem Medium. Lichtenergie wird von Phenanthrenbausteinen absorbiert und über lange Distanzen (>100 nm) entlang der Polymere zu den Pyren-Akzeptormolekülen transportiert. Die hohen Fluoreszenzquantenausbeuten belegen einen effizienten Energietransfer und lassen auf einen quantenkohärenten Mechanismus schließen.

Die Photosynthese spielt eine Schlüsselrolle für das Leben auf der Erde. In natürlich vorkommenden lichtsammelnden Komplexen (LHCs) werden Photonen durch geometrisch definierte Anordnungen proteingebundener Farbstoffmoleküle absorbiert.^[1–8] Nach der Anregung der Farbstoffmoleküle wird die absorbierte Energie zum photosynthetischen Reaktionszentrum transportiert. Das Design und die Entwicklung künstlicher lichtsammelnder Systeme sind eine akademische und industrielle Herausforderung mit weitreichenden ökonomischen und ökologischen Auswirkungen.^[9–23] Die strukturelle Organisation der lichtabsorbierenden Moleküle ist dabei von besonderer Bedeutung für ein effizientes Sammeln und Transportieren von Energie. Polymere und dendritische Materialien scheinen zu diesem Zweck besonders vielversprechend, da in diesen Anordnungen eine Vielzahl von absorbierenden und leitenden Molekülen kovalent miteinander verbunden ist.^[24–36] Eine andere Möglichkeit besteht in

der Verwendung der DNA als supramolekulares Gerüst^[37–49] für die Konstruktion und Untersuchung lichtsammelnder Antennensysteme. Wir berichteten kürzlich über die Herstellung wasserlöslicher linearer^[50,51] und zweidimensionaler^[52] supramolekularer Polymere^[53–57] aus kurzen, amphiphilen Pyrenoligomeren (Oligopyrenotiden).^[58] Hier beschreiben wir die lichtsammelnden Eigenschaften von linearen, supramolekularen Phenanthrenoligomeren, die mit geringen Mengen von Pyren-Akzeptormolekülen dotiert sind.

Die beiden in dieser Studie verwendeten Oligomere sind in Schema 1 dargestellt. Oligomer **A** besteht aus drei Phenanthreneinheiten, die durch Phosphodiestergruppen verknüpft sind. Oligomer **B** enthält einen zusätzlichen, end-



Schema 1. Oligomere **A** und **B**; Modelldarstellung rechts: Phenanthrene (Donormoleküle) sind blau, Pyren (Akzeptormolekül) ist grün eingefärbt; Butynleinheiten sind grau und Phosphodiester gelb dargestellt.

ständigen Pyrenbaustein. Die Herstellung des benötigten 3,6-Dibutynylphenanthren-Phosphoramidits ist in Schema 2 zusammengefasst.

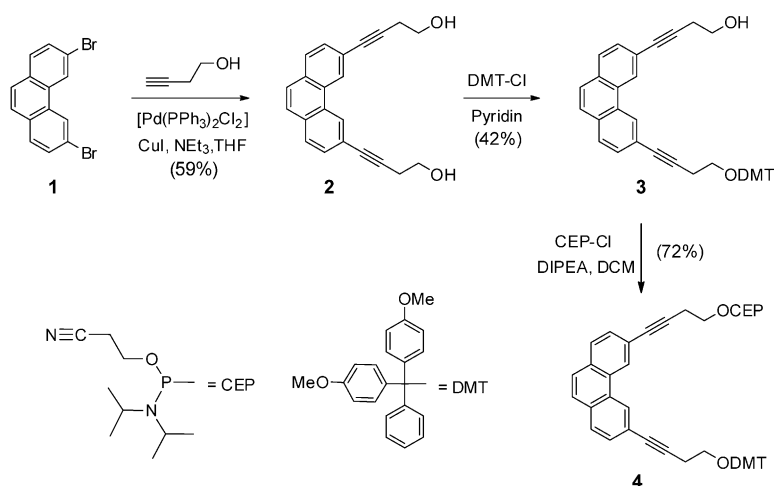
Ausgehend von 3,6-Dibromphenanthren (**1**)^[59] wurde das Diol **2** mithilfe einer Sonogashira-Reaktion hergestellt. Die anschließende Einführung einer DMT-Schutzgruppe führte zum Alkohol **3**, der in das Phosphoramidit **4** umgewandelt wurde. Die Oligomere wurden mit automatisierter Oligonukleotidsynthese unter Verwendung des Bausteins **4** und des entsprechenden 1,8-Dibutynyl-substituierten Pyren-Phosphoramidits hergestellt.^[60] Die Oligomere **A** und **B** wurden schließlich durch HPLC gereinigt und massenspektrometrisch charakterisiert (Hintergrundinformationen, SI).

Die Polymerisationsexperimente werden typischerweise bei einer Oligomerkonzentration von 0.5 μM in 10 mM Na-

[*] C. B. Winiger, Dr. S. Li, Dr. G. R. Kumar, Dr. S. M. Langenegger, Prof. Dr. R. Häner
Departement für Chemie und Biochemie
Universität Bern
Freiestrasse 3, 3012 Bern (Schweiz)
E-Mail: robert.haener@dcb.unibe.ch
Homepage: <http://haener.dcb.unibe.ch>

[**] Wir danken für finanzielle Unterstützung durch den Schweizerischen Nationalfonds (Fördernr. 200020_149148).

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201407968> zu finden.



Schema 2. Synthese des 3,6-Dialkynylphenanthren-Phosphoramidits, das als Baustein für die Herstellung der über Phosphodiestergruppen verknüpften Oligomere **A** und **B** dient. DCM = Dichlormethan, DIPEA = Diisopropylethylamin.

triumphosphat-Pufferlösung bei pH 7.2 durchgeführt. Die Lösung wird auf 90 °C erhitzt und danach innerhalb von 10 min auf Raumtemperatur abgekühlt. Die Polymerisierung der oligomeren Bausteine beginnt unterhalb ca. 60 °C (siehe unten) und führt zur Bildung von supramolekularen Polymeren, die sich mithilfe von Rasterkraftmikroskopie (AFM) leicht nachweisen und abbilden lassen. Abbildung 1 zeigt eine repräsentative Probe eines Gemisches von Oligomer **A**

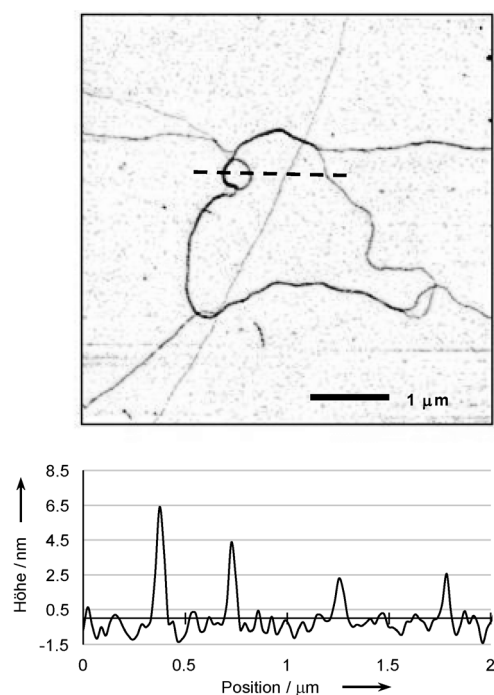
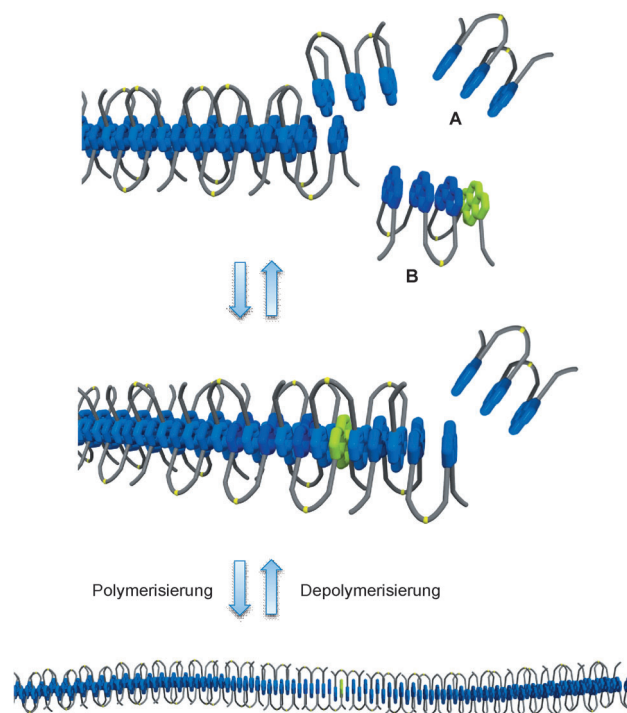


Abbildung 1. Oben: AFM-Bild des Polymers, das sich aus einer Mischung von Oligomer **A** (0.5 μm) und **B** (0.5 nm) bildete. Unten: gemessene Höhe entlang des eingezeichneten Profils (gestrichelte Linie im oberen Bild). Experimentelle Bedingungen: 10 mM Natriumphosphat-Puffer, pH 7.2; als Trägermaterial wurde Amino-derivatisierter Glimmer verwendet, siehe SI).

(0.5 μm) und **B** (0.5 nm). In der Abbildung sind lineare Polymere von gleichmäßiger Dicke und einer Länge von mehreren Mikrometern zu erkennen. Die einzelnen Fasern zeigen eine relativ geradlinige, gestreckte Form. In zahlreichen Regionen assoziieren sich die einzelnen Fasern zu Bündeln (gemessene Höhe bis ca. 6.5 nm). Die beobachtete Dicke eines einzelnen Polymerstranges ((2.5 ± 0.3) nm, SI) entspricht mit guter Übereinstimmung jener eines Polymers aus Pyren-carboxamiden.^[61] Daraus lässt sich schließen, dass sich die einzelnen Oligomere durch aromatische Stapelung aneinander lagern, was zur Entstehung von langen, linearen Polymeren führt, wie dies in Schema 3 illustriert ist. Die wesentlich seltener vorhandenen Pyrenmoleküle werden an vereinzelter Positionen zwischen den Phenanthrenen eingebaut.

Das Anlagern der einzelnen Einheiten zum funktionalen Polymer wurde zusätzlich durch



Schema 3. Bildung supramolekularer Polymere aus kurzen, über Phosphodiester verknüpften Phenanthrenoligomeren (blau, Oligomer **A**); Pyrenmoleküle (grün) werden durch Einbau von Oligomer **B** zufällig im Polymer verteilt.

temperaturabhängige Absorptions- und Fluoreszenzmessungen untersucht. Abbildung 2 zeigt ein UV/Vis-Spektrum und ein Fluoreszenzspektrum des intakten Polymers (bei 20 °C) im Vergleich zum geschmolzenen Zustand, in dem die oligomeren Bausteine **A** und **B** einzeln vorliegen (90 °C). Das UV/Vis-Spektrum zeigt eine deutliche Verschiebung der Phenanthren-S₀→S₁-Absorptionsbande von λ_{abs} = 322 nm bei 20 °C nach λ_{abs} = 314 nm bei 90 °C. Zudem verändert die

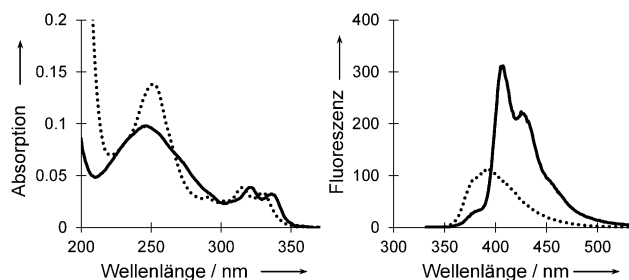


Abbildung 2. UV/Vis- (links) und Fluoreszenzspektrum (rechts) des intakten Polymers (20°C, —) und im zerlegten Zustand (90°C,). Experimentelle Bedingungen: 10 mM Natriumphosphat-Puffer, pH 7.2; 0.5 µM Oligomer **A** und 0.5 nM Oligomer **B**; $\lambda_{\text{ex}} = 322 \text{ nm}$.

Absorptionsbande bei $\lambda_{\text{abs}} = 250$ nm ihre Intensität und Form. Ausgeprägte temperaturabhängige Unterschiede werden auch im Fluoreszenzspektrum bei Anregung des Phenanthrens beobachtet. Eine Verschiebung von der Pyrenmonomerfluoreszenz im funktionalen Polymer hin zu einer Phenanthrenemission im dissoziierten Zustand bei 90°C ist zu erkennen. Dies zeigt, dass die Energie, die von Phenanthren ($\lambda_{\text{abs}} = 322$ nm, siehe auch Abbildung S10 der SI) absorbiert wird, durch das intakte Polymer hindurch zum Pyren transportiert wird, während dieser Energietransfer im zerlegten Zustand unterbrochen ist. Der temperaturabhängige Polymerisierungsprozess kann demzufolge auch über die Temperaturabhängigkeit der Pyrenfluoreszenz bei $\lambda_{\text{em}} = 406$ nm verfolgt werden, wie dies in Abbildung 3 gezeigt ist.

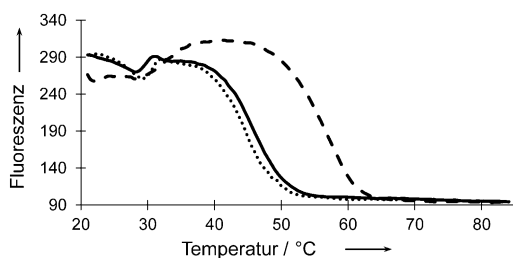


Abbildung 3. Beobachtung von Bildung und Abbau der supramolekularen Polymere durch die temperaturabhängige Veränderung der Pyrenfluoreszenz. Experimentelle Bedingungen: 10 mM Natriumphosphat-Puffer, pH 7.2; $\lambda_{\text{ex}} = 322 \text{ nm}$; $\lambda_{\text{em}} = 406 \text{ nm}$; Temperaturgradient: $0.3 \text{ } ^\circ\text{C min}^{-1}$; Abkühlen-Aufheizen-Abkühlen: durchgezogen-gestrichelt-gepunktet.

Die Aufheiz- und Abkühlkurven zeigen eine beträchtliche Hysterese. Die Differenz von ungefähr 10°C zeigt, dass der Polymerisierungs- und der Depolymerisierungsprozess unter den gewählten experimentellen Bedingungen relativ langsam verlaufen. Trotzdem kann aus dem Experiment gefolgert werden, dass der Prozess zwischen 40 und 60°C stattfindet und dass die Polymere bei Raumtemperatur stabil sind. Die gleichen Resultate werden bei temperaturabhängigen Absorptionsmessungen erhalten (siehe auch Abbildung S9 der SI). Zusätzlich zeigt dynamische Lichtstreuung^[62,63] eine temperaturabhängige Partikelgröße (SI).

Polymere, die ausschließlich aus Phenanthren (also nur Oligomer **A**) bestehen, fluoreszieren bei Anregung von

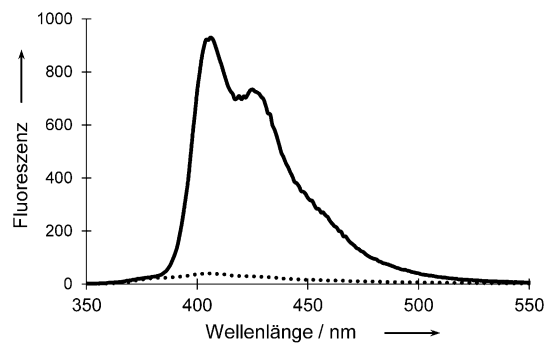


Abbildung 4. Fluoreszenzspektrum des Phenanthrenpolymers in Abwesenheit (•••••) und in Gegenwart von 1.3 Mol-% Pyren (—). Experimentelle Bedingungen: 10 mM Natriumphosphat-Puffer, pH 7.2; $\lambda_{\text{ex}} = 322 \text{ nm}$.

Phenanthren ($\lambda_{\text{ex}} = 322 \text{ nm}$) nur sehr schwach (Abbildung 4,). Dies ändert sich drastisch, wenn das Polymer in der Gegenwart von Spuren von Pyren gebildet wird. Anregung von Phenanthren führt nun zu einem Spektrum, das dem Fluoreszenzspektrum des Pyrenmonomers entspricht (Abbildung 4, —).^[60] Zudem steigt die Quantenausbeute (ϕ_f) stark an. Wie im Dotierungsexperiment in Abbildung 5 ge-

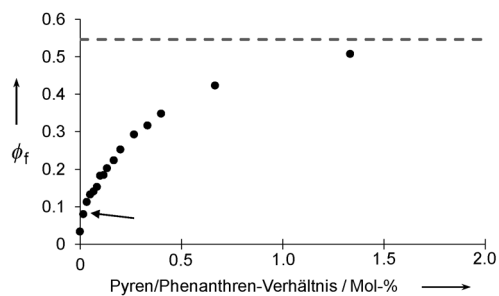


Abbildung 5. Abhängigkeit der Fluoreszenzquantenausbeute (ϕ_f) vom Anteil an Pyren im Phenanthrenpolymer. Experimentelle Bedingungen: 10 mM Natriumphosphat-Puffer, pH 7.2; 0.5 μ M Oligomer A; $\lambda_{ex} = 322$ nm. Die gestrichelte Linie zeigt den Wert der Quantenausbeute des 1,8-Dibutinyipyrenmonomers (0.55) an. Der Pfeil weist auf den Wert hin, der für die Berechnung der mittleren Distanz des Energietransfers (D_{ET}) gemäß Gleichung (1) verwendet wurde.

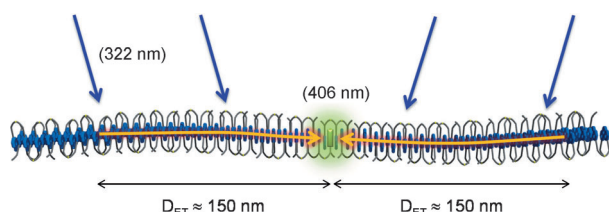
zeigt, resultiert bereits eine sehr geringe Zugabe von Pyrenmolekülen (< 0.1 Mol-%) in einem sprunghaften Anstieg von ϕ_f . Bei weiterer Zugabe von Oligomer **B**, bis die Pyrenkonzentration 1.33 Mol-% beträgt, resultiert schließlich ein Wert von 0.51. Hervorzuheben ist, dass die Quantenausbeute von 0.51 beinahe derjenigen des 1,8-Dibutylpyrenmonomers entspricht (0.55; gestrichelte Linie in Abbildung 5; siehe auch SI).

Die Effizienz des elektronischen Energietransfers (EET) kann aus den Dotierungsexperimenten abgeschätzt werden. Polymere, die ausschließlich Oligomer **A** enthalten, zeigen nur eine schwache Fluoreszenz. Die Zugabe von 0.5×10^{-3} Äquivalenten von Oligomer **B**, (dies entspricht einem Phenanthren/Pyren-Verhältnis von ca. 6000, in Abbildung 5 mit Pfeil angezeigt), führt zu einem starken Anstieg der

Quantenausbeute ϕ_f (0.080). Die von den Phenanthrenmolekülen absorbierte Energie wird entlang des Polymers zum Pyrenmolekül transferiert und dort emittiert. Es kann davon ausgegangen werden, dass bei dieser geringen Dotierung das Pyrenmolekül die maximal mögliche Energie aufnimmt. Wenn die Anzahl der Pyrenmoleküle in der Polymerkette kontinuierlich gesteigert wird, werden die Pyrenmoleküle stetig näher beieinander positioniert sein. Die Quantenausbeute steigt mit der Anzahl der Pyrenmoleküle und nähert sich dem Wert des 1,8-Dibutylpyrens ($\phi_f^{\text{Py}} = 0.55$) an. Unter der Voraussetzung einer statistischen Verteilung der Pyren-Akzeptormoleküle in der Polymerkette, der Distanz zwischen zwei „Face to Face“ gestapelten polyaromatischen Molekülen von 0.35 nm sowie der Annahme eines monofibrillären Prozesses kann eine grobe Abschätzung der mittleren Distanz des ET (D_{ET}) nach Gleichung (1) gemacht werden: $N^{\text{Phe}} =$ Anzahl Phenanthrenmoleküle pro Pyrenmolekül, $\phi_f^{\text{Py}} =$ Quantenausbeute des 1,8-Dibutylpyrenmonomers und $\phi_f^{\text{A}} =$ Quantenausbeute des Phenanthrenpolymers dotiert mit 0.5×10^{-3} mol Äquivalenten Pyren; der Faktor 0.5 berücksichtigt, dass das Pyren die Energie von beiden Seiten sammelt (siehe auch SI).

$$D_{\text{ET}} \approx \frac{N^{\text{Phe}} \times \phi_f^{\text{A}}}{\phi_f^{\text{Py}}} \times 0.5 \times 0.35 \text{ nm} \approx 150 \text{ nm} \quad (1)$$

Dies ergibt einen Wert von ungefähr 150 nm, d.h., die Anregungsenergie wird mit einer hohen Effizienz über mehr als 400 Phenanthrenmoleküle transferiert (Schema 4). In Anbetracht der Tatsache, dass die Quantenausbeute der



Schema 4. Die lichtabsorbierende Antenne. Die supramolekularen Polymere werden aus kurzen, negativ geladenen Phenanthrenoligomeren in wässriger Lösung gebildet. Die Polymere werden mit sehr kleinen Mengen (< 1 %) Pyren (grün) dotiert. Die Energie, die von den Phenanthrenen (blau) absorbiert wird, wird sehr effizient über eine durchschnittliche Distanz von 150 nm (d.h. über mehr als 400 Phenanthrenmoleküle) zum nächsten Pyrenmolekül transportiert, wo sie als Pyrenfluoreszenz emittiert wird.

Pyren-dotierten Antenne höher ist als die des Phenanthrenpolymers, kann der Energietransfer über eine solch lange Distanz nicht mit dem klassischen Förster-Resonanzenergietransfermechanismus beschrieben werden. Neuere Konzepte für die Beschreibung von Lichtsammeleffekten ziehen quantenmechanische Betrachtungen (Quantenkohärenz) heran,^[27,64–70] welche die bemerkenswerte Effizienz des EET im vorliegenden System beschreiben könnten. Es ist nicht ausgeschlossen, dass die elektronische Kopplung der gestapelten aromatischen Moleküle der hier beschriebenen Polymere, die aus hydrophoben Phenanthreneinheiten in einer

wässrigen Umgebung gebildet werden, ausreichend stark ist, um einen kohärenten Energietransfer zu ermöglichen.

Die Herstellung wasserlöslicher, lichtsammelnder supramolekularer Polymere mit einer Länge von mehreren Mikrometern wurde gezeigt. Die Polymere bestehen aus Phosphodiester-verknüpften Phenanthrenen, die als energiesammelnde Donormoleküle wirken. Der Einbau von kleinsten Mengen ($\leq 1\%$) von Pyren-Akzeptormolekülen in die Polymere führt zu einer intensiven Pyrenfluoreszenz bei der Anregung von Phenanthren. Bei höheren Pyrenggehalten ($> 1\%$) nähert sich die Fluoreszenzquantenausbeute der lichtsammelnden Polymere jener des monomeren Pyrenbausteines ($\phi_f^{\text{Py}} = 0.55$) an. Modellbetrachtungen lassen darauf schließen, dass die absorbierte Energie mit hoher Effizienz über eine durchschnittliche Distanz von ungefähr 150 nm übertragen wird, was einen quantenkohärenten EET wahrscheinlicher erscheinen lässt als den klassischen Förster-Resonanzenergietransfer.

Eingegangen am 5. August 2014,
veränderte Fassung am 24. September 2014
Online veröffentlicht am 24. Oktober 2014

Stichwörter: Energieübertragung · Lichtsammelkomplexe · Oligoarenotide · Quantenkohärenz · Supramolekulare Polymere

- [1] I. McConnell, G. H. Li, G. W. Brudvig, *Chem. Biol.* **2010**, *17*, 434–447.
- [2] D. Gust, T. A. Moore, A. L. Moore, *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 40–48.
- [3] *Light-Harvesting Antennas in Photosynthesis* (Hrsg.: B. R. Green, W. W. Parson), Kluwer, Dordrecht, **2003**.
- [4] G. D. Scholes, G. R. Fleming, A. Olaya-Castro, R. van Grondelle, *Nat. Chem.* **2011**, *3*, 763–774.
- [5] B. Loll, J. Kern, W. Saenger, A. Zouni, J. Biesiadka, *Nature* **2005**, *438*, 1040–1044.
- [6] S. Ganapathy, G. T. Oostergetel, P. K. Wawrzyniak, M. Reus, A. G. M. Chew, F. Buda, E. J. Boekema, D. A. Bryant, A. R. Holzwarth, H. J. de Groot, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2009**, *106*, 8525–8530.
- [7] X. C. Hu, K. Schulten, *Phys. Today* **1997**, *50*, 28–34.
- [8] A. N. Melkozernov, J. Barber, R. E. Blankenship, *Biochemistry* **2006**, *45*, 331–345.
- [9] G. Calzaferri, M. Pauchard, H. Maas, S. Huber, A. Khatyr, T. Schaafsma, *J. Mater. Chem.* **2002**, *12*, 1–13.
- [10] M. S. Choi, T. Yamazaki, I. Yamazaki, T. Aida, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 150–158; *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 152–160.
- [11] *Artificial Photosynthesis – From Basic Biology to Industrial Applications*, 1 (Hrsg.: A. F. Collings, C. Critchley), Wiley-VCH, Weinheim, **2005**.
- [12] M. Grätzel, *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 1788–1798.
- [13] V. Balzani, A. Credi, M. Venturi, *ChemSusChem* **2008**, *1*, 26–58.
- [14] A. C. Benniston, A. Harriman, *Mater. Today* **2008**, *11*, 26–34.
- [15] A. Hagfeldt, G. Boschloo, L. Sun, L. Kloo, H. Pettersson, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 6595–6663.
- [16] S. Sengupta, F. Würthner, *Acc. Chem. Res.* **2013**, *46*, 2498–2512.
- [17] A. Mishra, P. Bäuerle, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 2020–2067; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 2060–2109.
- [18] M. V. Martínez-Díaz, G. de La Torre, T. Torres, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 7090–7108.
- [19] H. Imahori, T. Umeyama, S. Ito, *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 1809–1818.

- [20] F. Pu, L. Wu, E. Ju, X. Ran, J. Ren, X. Qu, *Adv. Funct. Mater.* **2014**, *24*, 4549–4555.
- [21] R. E. Blankenship, D. M. Tiede, J. Barber, G. W. Brudvig, G. Fleming, M. Ghirardi, M. Gunner, W. Junge, D. M. Kramer, A. Melis, T. A. Moore, C. C. Moser, D. G. Nocera, A. J. Nozik, D. R. Ort, W. W. Parson, R. C. Prince, R. T. Sayre, *Science* **2011**, *332*, 805–809.
- [22] M. R. Wasielewski, *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 1910–1921.
- [23] A. Bolag, J. Lopez-Andarias, S. Lascano, S. Soleimanpour, C. Atienza, N. Sakai, N. Martin, S. Matile, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 4890–4895; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 4990–4995.
- [24] R. Ziessel, A. Harriman, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 611–631.
- [25] D. S. Bradshaw, D. L. Andrews, *Polymer* **2011**, *3*, 2053–2077.
- [26] V. Balzani, G. Bergamini, P. Ceroni, E. Marchi, *New J. Chem.* **2011**, *35*, 1944–1954.
- [27] E. Collini, G. D. Scholes, *Science* **2009**, *323*, 369–373.
- [28] Y. J. Cheng, S. H. Yang, C. S. Hsu, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 5868–5923.
- [29] A. Adronov, J. M. J. Frechet, *Chem. Commun.* **2000**, 1701–1710.
- [30] C. Piliago, T. W. Holcombe, J. D. Douglas, C. H. Woo, P. M. Beaujuge, J. M. J. Fréchet, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 7595–7597.
- [31] H. Q. Peng, Y. Z. Chen, Y. Zhao, Q. Z. Yang, L. Z. Wu, C. H. Tung, L. P. Zhang, Q. X. Tong, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 2088–2092; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 2130–2134.
- [32] Y. Liang, Z. Xu, J. Xia, S. T. Tsai, Y. Wu, G. Li, C. Ray, L. Yu, *Adv. Mater.* **2010**, *22*, E135–E138.
- [33] Y. Liang, D. Feng, Y. Wu, S. T. Tsai, G. Li, C. Ray, L. Yu, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 7792–7799.
- [34] C. J. Brabec, S. Gowrisanker, J. J. Halls, D. Laird, S. Jia, S. P. Williams, *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 3839–3856.
- [35] H. Zhou, L. Yang, A. C. Stuart, S. C. Price, S. Liu, W. You, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 2995–2998; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 3051–3054.
- [36] M. Beinhoff, W. Weigel, W. Rettig, I. Bruedgam, H. Hartl, A. D. Schlueter, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 6583–6591.
- [37] N. S. Oltra, W. R. Browne, G. Roelfes, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 2457–2461.
- [38] P. K. Dutta, R. Varghese, J. Nangreave, S. Lin, H. Yan, Y. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 11985–11993.
- [39] B. Albinsson, J. K. Hannestad, K. Boerjesson, *Coord. Chem. Rev.* **2012**, *256*, 2399–2413.
- [40] F. Garo, R. Häner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 916–919; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 940–943.
- [41] O. O. Adeyemi, V. L. Malinovskii, S. M. Biner, G. Calzaferri, R. Häner, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 9589–9591.
- [42] J. G. Woller, J. K. Hannestad, B. Albinsson, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 2759–2768.
- [43] C. M. Spillmann, M. G. Ancona, S. Buckhout-White, W. R. Algar, M. H. Stewart, K. Susumu, A. L. Huston, E. R. Goldman, I. L. Medintz, *ACS Nano* **2013**, *7*, 7101–7118.
- [44] C. V. Kumar, M. Duff, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 16024–16026.
- [45] M. Probst, S. M. Langenegger, R. Häner, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 159–161.
- [46] C. M. Spillmann, S. Buckhout-White, E. Oh, E. R. Goldman, M. G. Ancona, I. L. Medintz, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 7246–7249.
- [47] K. Pan, E. Boulais, L. Yang, M. Bathe, *Nucleic Acids Res.* **2014**, *42*, 2159–2170.
- [48] R. Iwaura, H. Yui, Y. Someya, M. Ohnishi-Kameyama, *J. Photochem. Photobiol. B* **2014**, *130*, 199–204.
- [49] A. L. Stevens, P. G. Janssen, A. Ruiz-Carretero, M. Surin, A. P. Schenning, L. M. Herz, *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 10550–10560.
- [50] A. L. Nussbaumer, D. Studer, V. L. Malinovskii, R. Häner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 5490–5494; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 5604–5608.
- [51] V. L. Malinovskii, A. L. Nussbaumer, R. Häner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 4905–4908; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 4989–4992.
- [52] M. Vybornyi, A. V. Rudnev, S. M. Langenegger, T. Wandlowski, G. Calzaferri, R. Häner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 11488–11493; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 11702–11707.
- [53] T. Aida, E. Meijer, S. I. Stupp, *Science* **2012**, *335*, 813–817.
- [54] J. D. Hartgerink, E. R. Zubarev, S. I. Stupp, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **2001**, *5*, 355–361.
- [55] T. F. A. de Greef, M. M. J. Smulders, M. Wolffs, A. P. H. J. Schenning, R. P. Sijbesma, E. W. Meijer, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 5687–5754.
- [56] P. A. Korevaar, S. J. George, A. J. Markvoort, M. M. Smulders, P. A. Hilbers, A. P. Schenning, T. F. De Greef, E. Meijer, *Nature* **2012**, *481*, 492–496.
- [57] D. Pijper, B. L. Feringa, *Soft Matter* **2008**, *4*, 1349–1372.
- [58] R. Häner, F. Garo, D. Wenger, V. L. Malinovskii, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 7466–7471.
- [59] H. R. Talele, A. R. Chaudhary, P. R. Patel, A. V. Bedekar, *AR-KIVOC* **2011**, *15*–37.
- [60] H. Bittermann, D. Siegemund, V. L. Malinovskii, R. Häner, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 15285–15287.
- [61] A. V. Rudnev, V. L. Malinovskii, A. L. Nussbaumer, A. Mishchenko, R. Häner, T. Wandlowski, *Macromolecules* **2012**, *45*, 5986–5992.
- [62] B. J. de Gans, S. Wiegand, E. R. Zubarev, S. I. Stupp, *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 9730–9736.
- [63] W. Knoben, N. A. M. Besseling, M. A. C. Stuart, *Macromolecules* **2006**, *39*, 2643–2653.
- [64] I. Hwang, G. D. Scholes, *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 610–620.
- [65] G. S. Engel, T. R. Calhoun, E. L. Read, T. K. Ahn, T. Mancal, Y. C. Cheng, R. E. Blankenship, G. R. Fleming, *Nature* **2007**, *446*, 782–786.
- [66] J. Strümpfer, M. Sener, K. Schulten, *J. Phys. Chem. Lett.* **2012**, *3*, 536–542.
- [67] F. Fassioli, R. Dinshaw, P. C. Arpin, G. D. Scholes, *J. Royal Soc. Interface* **2014**, *11*, 20130901.
- [68] E. Collini, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 4932–4947.
- [69] D. Beljonne, C. Curutchet, G. D. Scholes, R. J. Silbey, *J. Phys. Chem. B* **2009**, *113*, 6583–6599.
- [70] G. R. Fleming, G. D. Scholes, *Nature* **2004**, *431*, 256–257.