



# Ein DNA-Fulleren-Konjugat als Templat für supramolekulare Chromophorstapel: Auf dem Weg zu DNA-basierten Solarzellen

Philipp Ensslen, Stefan Gärtner, Konstantin Glaser, Alexander Colsmann und Hans-Achim Wagenknecht\*

**Abstract:** Fulleren wurde kovalent mit einem  $(dA)_{20}$ -Templat verknüpft, das als Strukturgerüst für den Aufbau eines selbst-assoziierenden, geordneten und gemischten Stapels von Ethynylpyren- und Ethynilnilrot-Nucleosid-Konjugaten diente. Der Energietransfer zwischen den beiden verschiedenen Chromophoren wurde durch Fluoreszenzspektroskopie nachgewiesen. Darüber hinaus wurde die Fluoreszenzlösung der Stapel verschiedener Chromophormischungen durch das angeknüpfte Fulleren deutlich verstärkt. Das deutet darauf hin, dass das photogenerierte Exciton vom Chromophorstapel durch Elektronentransfer auf das Fulleren dissoziiert. Das Fulleren-DNA-Konjugat wurde als photoaktive Schicht von Solarzellen verwendet, die daraufhin Ladungsträger im spektralen Bereich aller drei Komponenten der Konjugate zeigten. Diese Arbeit macht deutlich, dass DNA als strukturgebendes Gerüst für die Assoziation von Chromophoren in zukünftigen organischen optoelektronischen Bauelementen, wie Solarzellen, gut geeignet ist.

Die supramolekulare Polymerisation stellt ein wichtiges „Bottom-Up“-Konzept dar, um 2D- und 3D-Chromophoranordnungen für funktionale  $\pi$ -Systeme aufzubauen, die in zukünftigen optoelektronischen Bauelementen, wie Solarzellen, angewendet werden können.<sup>[1]</sup> DNA-Template haben sich zu einem wichtigen Werkzeug für die Kontrolle der Form, Größe und präzisen Anordnung solcher Chromophoraggregate entwickelt.<sup>[2]</sup> Um diese bestmögliche Kontrolle zu erreichen, wurden anfänglich organische Chromophore als künstliche DNA-Bausteine entworfen und kovalent miteinander bzw. mit anderen Nucleosiden über Phosphodiesterbrücken verknüpft.<sup>[3]</sup> Sowohl die Ausbeuten der automatisierten Oligonucleotidsynthese als auch Löslichkeitsprobleme limitieren diese kovalent aufgebauten Konjugate derart, dass maximal 5–10 Chromophore in unmittelbarer Nachbarschaft zueinander angeordnet sein können.<sup>[4]</sup> Die nicht-kovalente, d.h. supramolekulare Anordnung von Chromophoren stellt eine wichtige Alternative dar, bei der DNA als Templat für die Bindung von bis zu 40 Naphthalinen<sup>[5]</sup> oder

Porphyrinen<sup>[2c]</sup> entlang einer Sequenz diente. Wir haben kürzlich gezeigt, dass Oligo-2'-desoxyadenosine ein hervorragendes Templat darstellen, um die spezifische Selbstassoziation von Ethynylpyren-2'-desoxyuridin-Konjugaten (Py≡-dU) aus wässrigen Medien zu ermöglichen.<sup>[6]</sup> Auf diese Weise wurden die Beschränkungen der kovalent verknüpften Oligochromophore überwunden. Die optischen Eigenschaften sind sehr ähnlich. Der einzige Unterschied zu den kovalenten Systemen<sup>[7]</sup> ist die linksgängige Chiralität der nicht-kovalenten Chromophor-Aggregate. Gemischte Stapel von Py≡-dU und Ethynilnilrot-modifizierten Nucleosiden (Nr≡-dU) entlang  $(dA)_{20}$  erzeugten eine duale Emission durch den Energietransfer zwischen den beiden Chromophoren.<sup>[8]</sup> Um aus diesen Aggregaten Lichtsammelsysteme für zukünftige DNA-basierte Solarzellen zu entwickeln, präsentieren wir hier die templierte Assoziation der beiden Chromophor-Konjugate Py≡-dU und Nr≡-dU entlang  $(dA)_{20}$  als Oligonucleotid, das zuvor mit einem Fulleren synthetisch konjugiert wurden, sowie die optischen und photoelektrischen Eigenschaften.

Kürzlich untersuchten wir die photophysikalischen Prozesse zwischen Py≡-dU und Nr≡-dU in DNA-Doppelsträngen, die mit diesen beiden Chromophoren in Nachbarschaft zueinander kovalent modifiziert wurden.<sup>[9]</sup> Wenn bei der Pyren-typischen Wellenlänge von 380 nm angeregt wurde, verkürzte sich die Lebenszeit von \*Py≡-dU in Gegenwart von Nr≡-dU durch einen Energietransfer, und eine schwache Fluoreszenz sowohl von \*Py≡-dU als auch \*Nr≡-dU wurde beobachtet. Die Energietransfersgeschwindigkeit von  $k = 1.69 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$  wurde bestimmt.<sup>[10]</sup> Wenn allerdings die doppelt markierte DNA bei der Nilrot-typischen Wellenlänge von 610 nm angeregt wurde, löschte die Ladungstrennung die stationäre Fluoreszenz deutlich und die Lebenszeit von \*Nr≡-dU verkürzte sich auf 0.60 ns. Auf diese Weise wurde in diesen Studien ein Energietransfer von \*Py≡-dU auf Nr≡-dU nachgewiesen, auf den ein Ladungstransfer in umgekehrter Richtung, von Nr≡-dU auf Py≡-dU, folgte. Letztlich ergibt sich ein ladungsgesetzter Zustand (Exciton), der eine wichtige Voraussetzung für die hier vorgestellte Studie darstellt (Schema 1).

Fullerenen werden typischerweise als Elektronenakzeptoren und Transportdomänen in organischen Solarzellen verwendet.<sup>[11]</sup> Um eine Ladungstrennung nach Lichtsammeln und Energietransfer in den Oligonucleotid-Chromophor-Stapeln zu erzielen, wurde Fulleren kovalent an das  $(dA)_{20}$ -Templat angeknüpft. Kovalente Fulleren-Konjugate sind bekannt,<sup>[12]</sup> aber mit DNA nur selten in der Literatur zu finden. Das erste Beispiel wurde 1994 von Hélène und Mitarbeitern publiziert, um DNA mit Licht sequenzspezifisch zu spalten.<sup>[13]</sup>

\* Dipl.-Chem. P. Ensslen, Prof. Dr. H.-A. Wagenknecht

Institut für Organische Chemie

Karlsruher Institut für Technologie (KIT)

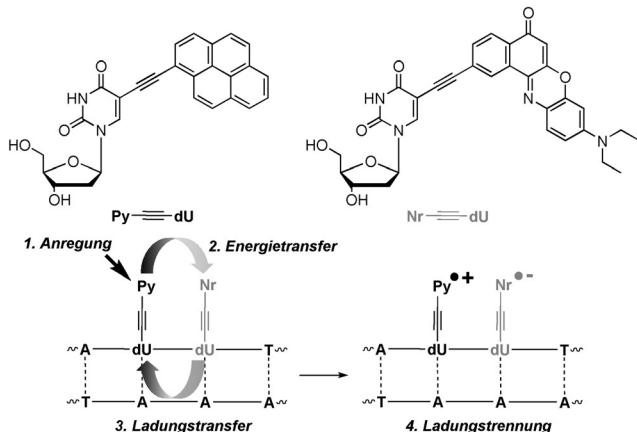
Fritz-Haber-Weg 6, 76131 Karlsruhe (Deutschland)

E-Mail: Wagenknecht@kit.edu

M. Sc. S. Gärtner, Dipl.-Phys. K. Glaser, Dr. A. Colsmann

Lichttechnisches Institut, Karlsruher Institut für Technologie (KIT)  
Engesserstrasse 13, 76131 Karlsruhe (Deutschland)

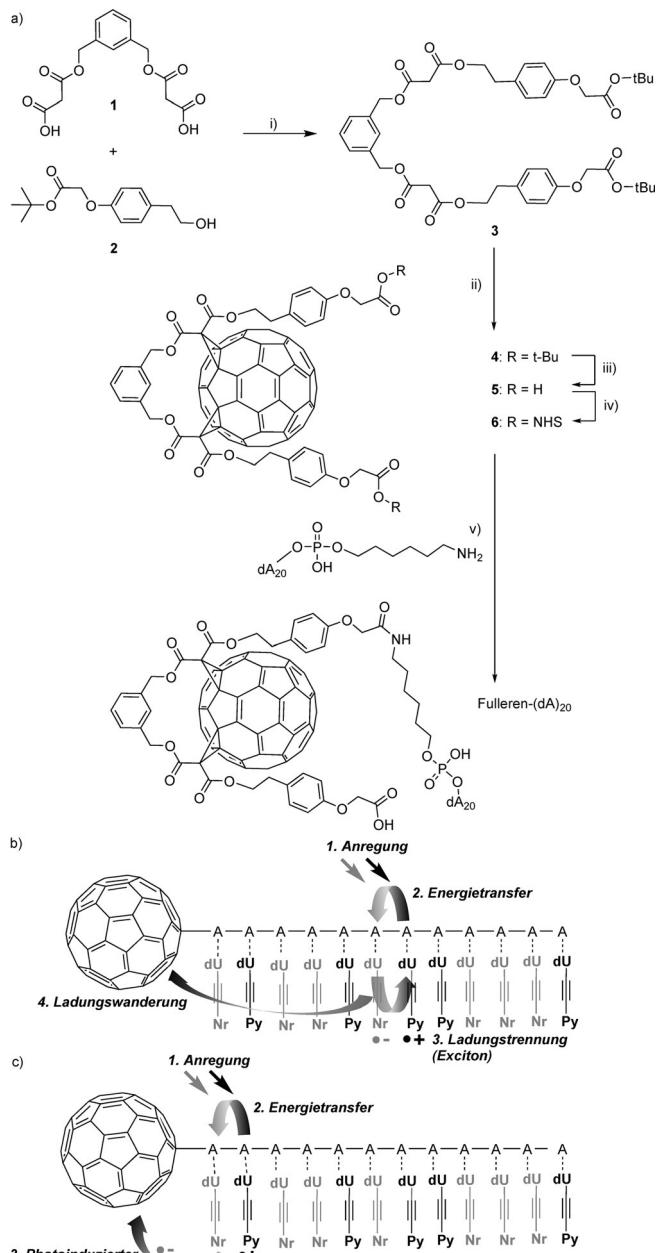
Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201509332> zu finden.



**Schema 1.** Photophysikalisches Prinzip des Chromophorpaars Py $\equiv$ dU und Nr $\equiv$ dU in DNA.<sup>[9]</sup> Nach selektiver Anregung von Py $\equiv$ dU erfolgt ein Energietransfer von Py $\equiv$ dU auf Nr $\equiv$ dU, gefolgt von einem Ladungstransfer in entgegengesetzter Richtung, von Nr $\equiv$ dU auf Py $\equiv$ -dU, der zu einem ladungsgtrennten Zustand fhrt.

Seither erschienen nur wenige Berichte über Fullerene-DNA-Konjugate für biologische und photobiologische Anwendungen.<sup>[14]</sup> Aus den verfügbaren chemischen Varianten der Fullerene-Konjugation<sup>[15]</sup> suchten wir den breit angewendeten, phenylenverbrückten Malonsäureester als Verbindungseinheit zwischen Fullerene und (dA)<sub>20</sub> aus (Schema 2). Die Vorstufen **1** und **2** wurden entsprechend der Literatur synthetisiert<sup>[15b,16]</sup> und über Ester miteinander zum Bismalonat **3** verknüpft. Die nachfolgende Kupplung mit dem Fullerene in Gegenwart von 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en (DBU) als Base ergab das Addukt **4** in moderater Ausbeute. Die Carbonsäuren von **4** wurden über zwei zusätzliche Schritte in NHS-Aktivester umgewandelt (**6**). Als reaktives Pendant enthielt das kommerziell erhältliche Oligonukleotid (dA)<sub>20</sub> den C6-Aminolinker am 5'-Ende, der mit dem Fullerene **6** reagiert und das kovalente Amidkonjugat in 60% Ausbeute ergibt. Wir haben diese Konjugationsweise ausgewählt, weil die reaktive Vorstufe **6** in nahezu quantitativer Ausbeute gewonnen werden kann, in DMF-Wasser-Mischungen löslich ist und mit dem Fullerene keine Nebenreaktionen eingeht, was am wichtigsten ist. Unseres Wissens ist dies das erste Beispiel eines DNA-Fullerene-Konjugats, das nach Ethanol-Fällung durch semipräparative HPLC gereinigt und durch MALDI-TOF-Massenspektrometrie identifiziert werden kann. Das UV/Vis-Absorptionsspektrum sowohl des einzelsträngigen Fullerene-(dA)<sub>20</sub>-Konjugats als auch des entsprechenden Doppelstrangs mit (dT)<sub>20</sub> zeigte die Gegenwart des Fullerenes durch eine breite Bande zwischen 300 und 450 nm an (siehe Abbildung S2, Hintergrundinformationen (SI)). Die Schmelztemperatur des 5'-Fullerene-modifizierten (dA)<sub>20</sub>-(dT)<sub>20</sub>-Hybrids ist 54.5°C und damit 3°C höher als die des entsprechend unmodifizierten Duplexes. Dies steht im Einklang mit früheren Berichten, wonach Fullerene-modifikationen auf DNA-Konjugate stabilisierend wirken.<sup>[14d]</sup>

Kürzlich haben wir nachgewiesen, dass sowohl Py $\equiv$ dU als auch Nr $\equiv$ dU als Thymidinderivate selektiv an Oligo-2'-desoxyadenosine, aber nicht an Oligothymidine als einzelsträngige Template binden.<sup>[6,8]</sup> Die Chromophor-Nucleosid-



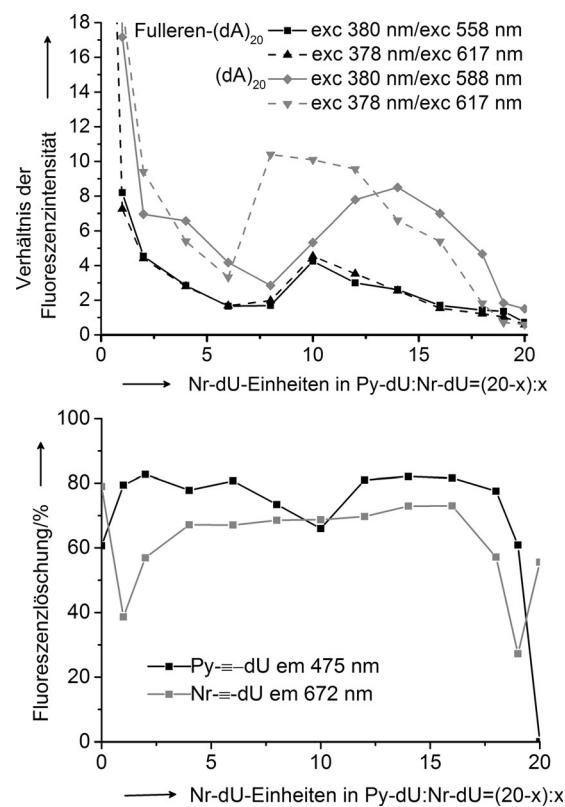
**Schema 2.** a) Synthese des Fullerene-(dA)<sub>20</sub>-Konjugats i) Dicyclohexylcarbodiimid, 1-Hydroxybenzotriazol, 4-(N,N-Dimethyl)aminopyridin in waaserfreiem Dichlormethan, 1 h bei 0°C, dann 20 h bei RT, 66%. ii) C<sub>60</sub>, DBU, Iod, in Toluol, 4 h, RT, 16%. iii) Trifluoressigsäure/Dichlormethan, RT, 20 h, 99%. iv) N-Hydroxysuccinimid, 1-Ethyl-3-(3-dimethylaminopropyl)carbodiimid-Hydrochlorid in wasserfreiem THF, RT, 12 h. v) DMF/Carbonat-Puffer (pH 8.3), 0°C, 8 h, 60%; b) und c) Illustration der Py $\equiv$ dU- und Nr $\equiv$ dU-Assoziation entlang des Fullerene-(dA)<sub>20</sub>-Templats und zwei photophysikalische Hauptmechanismen, wie im Text beschrieben.

Konjugate bilden  $\pi$ -Stapel, deren Spezifität vermutlich von Wasserstoffbrücken ähnlich der Watson-Crick-Basenpaarung herrührt. Außerdem haben wir gezeigt, dass Template mit der Länge (dA)<sub>10</sub>–(dA)<sub>20</sub> fast exakt so viele Nr $\equiv$ dU-Monomere binden, wie sie Bindungsstellen enthalten.<sup>[8]</sup> Für die hier berichtete Arbeit verlassen wir uns auf diese Eigenschaften,

wobei die Ähnlichkeit der erhaltenen optischen Spektren dies unterstützt. Die Nucleoside Py- $\equiv$ dU und Nr- $\equiv$ dU wurden als separate Lösungen in DMSO angesetzt und in verschiedenen Verhältnissen (Py- $\equiv$ dU:Nr- $\equiv$ dU = 20:0 bis 0:20) zur Lösung des Fullerene-(dA)<sub>20</sub>-Templats (1  $\mu$ M) in Wasser gegeben. Die doppelhelikale Konformation der DNA toleriert die maximale DMSO-Konzentration von 2 % im wässrigen Gemisch, weil die Schmelztemperatur nur geringfügig sinkt.<sup>[17]</sup> Die UV/Vis-Absorptionsspektren zeigen zwei Banden in unterschiedlichen Bereichen, konkret bei 384 nm und 407 nm für Py- $\equiv$ dU und bei 559–622 nm für Nr- $\equiv$ dU (siehe Abbildung S3, SI). Mit zunehmender Menge an Nr- $\equiv$ dU in den Aggregatmischungen werden die reinen Py- $\equiv$ dU-Aggregate durch Nr- $\equiv$ dU unterbrochen, was durch den Verlust der breiten Absorption bei 420 nm (typisch für reine Py- $\equiv$ dU-Stapel)<sup>[7a]</sup> angezeigt wird. Andererseits, d.h. mit zunehmender Menge an Py- $\equiv$ dU in den Aggregatmischungen, werden die reinen Nr- $\equiv$ dU-Stapel durch Py- $\equiv$ dU unterbrochen, was das Absorptionsmaximum von 559 nm (typisch für Nr- $\equiv$ dU-Stapel)<sup>[18]</sup> nach 622 nm (typisch für Nr- $\equiv$ dU-Monomere) verschiebt.<sup>[7b,8]</sup> Obwohl die genaue Sequenz der beiden Nucleoside entlang des (dA)<sub>20</sub>-Templats nicht bestimmt werden kann, schließen diese beschriebenen Beobachtungen ausgedehnte Stapel bestehend aus ausschließlich Py- $\equiv$ dU oder ausschließlich Nr- $\equiv$ dU aus und lassen uns annehmen, dass insbesondere in den Mischungen Py- $\equiv$ dU:Nr- $\equiv$ dU = 16:4 bis 4:16 gut gemischte Chromphorsequenzen aufgebaut werden.

Eine wichtige Eigenschaft der gemischten Py- $\equiv$ dU:Nr- $\equiv$ dU-Aggregate als Lichtsammelsysteme für optoelektronische Anwendungen ist deren Zweifarbenemission, die Folge des Energietransfers zwischen den Chromophoren ist. Um diesen Energietransfer zu untersuchen, wurde die Nr- $\equiv$ dU-Fluoreszenz der gemischten Aggregate während der Anregung bei der Py- $\equiv$ dU-typischen Wellenlänge von 378 nm mit der direkten Anregung bei 558 nm verglichen (Abbildung 1, oben). Außerdem wurden Anregungsspektren der Nr- $\equiv$ dU-Fluoreszenz bei 675 nm aufgenommen und als Verhältnis zwischen energietransfervermittelter Anregung bei 378 nm und direkter Anregung bei 617 nm analysiert (Abbildung 1, oben). In erster Linie wird Lösung sowohl der Py- $\equiv$ dU- als auch der Nr- $\equiv$ dU-Fluoreszenz in den gemischten Aggregaten beobachtet. Es ist aber wichtig hervorzuheben, dass die Nr- $\equiv$ dU-Fluoreszenz in den Mischungsverhältnissen von Py- $\equiv$ dU:Nr- $\equiv$ dU = 10:10 bis 4:16 stärker nach Anregung bei 380 nm als nach Anregung bei 558 nm ist. Auch in den Anregungsspektren steigt der Beitrag der Py- $\equiv$ dU-Anregung bei 378 nm zur Nr- $\equiv$ dU-Fluoreszenz an, obwohl der Py- $\equiv$ dU-Gehalt in diesen gemischten Aggregaten mit größerem Nr- $\equiv$ dU-Gehalt sinkt. Beide Ergebnisse stützen entscheidend, dass ein Energietransfer zwischen den beiden Chromophoren stattfindet und die Chromophore tatsächlich dadurch ein DNA-templiertes Lichtsammelsystem ausbilden.

Um die Wirkung des kovalent angeknüpften Fulleren auf die optischen Eigenschaften der DNA-templierten Chromophoraggregate herauszuarbeiten, müssen die Fluoreszenz- und Anregungsspektren mit denjenigen verglichen werden, die mit den (dA)<sub>20</sub>-templierten Aggregaten ohne Fullerene erhalten wurden.<sup>[8]</sup> Die Fluoreszenzlösung in den Chromophoraggregaten entlang des unmodifizierten (dA)<sub>20</sub>



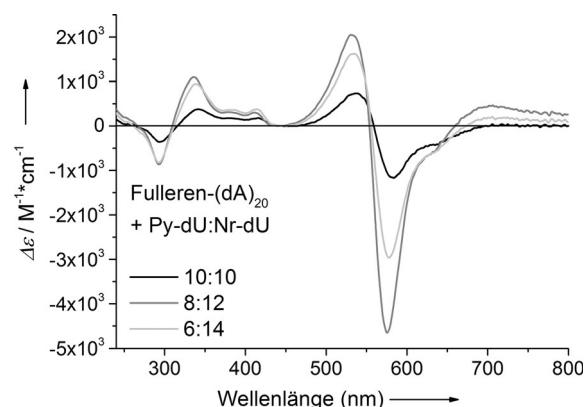
**Abbildung 1.** Oben: Analyse der Nr- $\equiv$ dU-Fluoreszenz bei 672 nm in Gegenwart des Fullerene(dA)<sub>20</sub>-Konjugats im Vergleich zu (dA)<sub>20</sub>: Verhältnis der Fluoreszenzintensität nach indirekter (energietransfervermittelter) Anregung bei 378 nm versus direkter Anregung bei 617 nm (durchgezogene Linie); ähnliches Verhältnis aus Anregungsspektren (unterbrochene Linie). Unten: Lösung der Py- $\equiv$ dU-Fluoreszenz bei 475 nm und der Nr- $\equiv$ dU-Fluoreszenz bei 672 nm, beide angeregt bei 378 nm, verursacht durch das Fullerene im Templatkonjugat mit (dA)<sub>20</sub> versus unmodifiziertes (dA)<sub>20</sub>-Templat. Die Fluoreszenzlösung wurde wie folgt berechnet: 1 – (Fluoreszenzintensität entlang Fullerene-(dA)<sub>20</sub>/Fluoreszenzintensität entlang (dA)<sub>20</sub>). Konzentrationen: 1.25  $\mu$ M Templat ((dA)<sub>20</sub> oder Fullerene-(dA)<sub>20</sub>), 25  $\mu$ M Chromophore ( $x$ Py- $\equiv$ dU und  $y$ Nr- $\equiv$ dU,  $x+y=20$ ), in H<sub>2</sub>O + 2 % DMSO.

Templats kann durch einen Energietransfer von Py- $\equiv$ dU auf Nr- $\equiv$ dU gefolgt von einem Ladungstransfer in entgegengesetzter Richtung erklärt werden, der zu einem ladungsgrenzen Zustand (Exciton) führt.<sup>[9]</sup> Die Fluoreszenzintensitäten beider Chromophore, Py- $\equiv$ dU bei 475 nm und Nr- $\equiv$ dU bei 672 nm, sind in Gegenwart des angehängten Fulleren noch stärker gelöscht (Abbildung 1, unten), insbesondere in solch verdünnten Lösungen (Konzentration des Templat 1  $\mu$ M). Besonders die Lösung von bis zu 82 % der Py- $\equiv$ dU- und bis zu 73 % der Nr- $\equiv$ dU-Fluoreszenz wurde in nahezu allen gemischten Aggregaten verschiedener Chromophorverhältnisse beobachtet. Dies deutet auf eine Exciton-Dissociation innerhalb des Staples hin, der durch einen Elektronentransfer vom photogenerierten Exciton im Chromophorstapel auf das Fullerene erfolgt. Wir nehmen an, dass es keine Photooxidation oder Photoreduktion der 2'-Desoxyadenosine in den Templaten gibt.

Wir bestimmten die Lebenszeiten der Nr- $\equiv$ dU-Fluoreszenz bei 672 nm nach Anregung von Py- $\equiv$ dU bei 366 nm in

der Chromophormischung  $\text{Py} \equiv \text{dU} : \text{Nr} \equiv \text{dU} = 8:12$  entlang  $(\text{dA})_{20}$  im Vergleich zum Aggregat entlang des  $(\text{dA})_{20}$ -Konjugats mit Fullerenen (die letztgenannte Mischung wurde für die Solarzelle verwendet, siehe unten). Die Hauptkomponente der Lebenszeiten ( $> 91\%$ ) ist 0.33 ns in beiden Fällen. Entsprechend unserer kovalent  $\text{Py} \equiv \text{dU} / \text{Nr} \equiv \text{dU}$ -markierten DNA als Referenz, worin die Ladungstrennung innerhalb von 0.6 ns erfolgt,<sup>[9]</sup> interpretieren wir diese kurze Lebenszeit als Folge der Ladungstrennung zwischen  $\text{Py} \equiv \text{dU}$  und  $\text{Nr} \equiv \text{dU}$  auch im nicht-kovalenten System. Die Ladungstrennung zwischen den Chromophoren ist nicht abhängig vom angehängten Fullerenen. Das schließt aus, dass die Ladungstrennung hauptsächlich direkt aus den photoangeregten Zuständen der Chromophore auf das Fullerene erfolgt (Schema 2c). Der letztgenannte Mechanismus ist auch deswegen unwahrscheinlich, weil die Mehrheit der Chromophormoleküle zu weit weg vom Fulleren gebunden vorliegt (wenn eine exponentielle Abhängigkeit der Ladungstransfergeschwindigkeit von der Distanz angenommen wird). Entsprechend besteht der photophysikalische Hauptweg (Schema 2b) aus Ladungstrennung zwischen den Chromophoren (nach Anregung und Energietransfer), gefolgt von Ladungswanderung durch den Chromophorstack auf das Fullerene, welche einen ladungsgetrennten Zustand über eine große Reichweite ergibt. Andererseits kann ein direkter Elektronentransfer zwischen den photoangeregten Chromophoren und dem Fullerene auch nicht völlig für solche Chromophore ausgeschlossen werden, die in der Nähe des Fulleren gebunden wurden. Diese Interpretation wird durch die gemessene Quantenausbeute von 0.5% für das Chromophoraggregate entlang  $(\text{dA})_{20}$  gestützt. Die Quantenausbeute des Aggregats entlang des Fulleren-( $\text{dA})_{20}$ -Konjugats ist zu niedrig, um genau gemessen zu werden. Das heißt, dass die zusätzliche Lösung dieses geringen Anteils der Quantenausbeute (weniger als 1%) eine Folge des direkten photoinduzierten Ladungstransfers von den angeregten Chromophore auf das Fullerene ist (Schema 2c).

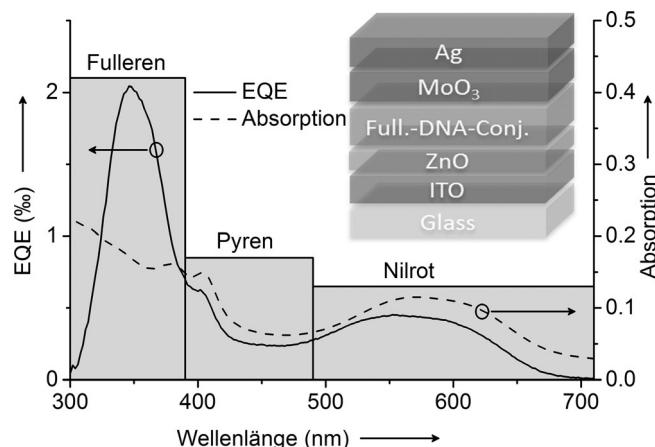
CD-Spektren wurden für die verschiedenen  $\text{Py} \equiv \text{dU} : \text{Nr} \equiv \text{dU}$ -Aggregate entlang des Fulleren-( $\text{dA})_{20}$ -Templats aufgenommen und zeigen zwei chromophorinduzierte CD-Couplets in den entsprechenden Absorptionsbereichen (repräsentativ für Mischungen  $\text{Py} \equiv \text{dU} : \text{Nr} \equiv \text{dU} = 8:12$  bis 6:14 in Abbildung 2, alle anderen in den Hintergrundinformationen). Das  $\text{Nr} \equiv \text{dU}$ -typische CD-Signal besteht aus einem positiven Cotton-Effekt, gefolgt von einem negativen Cotton-Effekt und einem Nulldurchgang bei ungefähr 560 nm, was dem Absorptionsmaximum der  $\text{Nr} \equiv \text{dU}$ -Stapel entspricht. Verglichen mit dem publizierten Spektrum eines kovalent angeknüpften und dadurch rechtsgängig helikalen Stapels von  $\text{Nr} \equiv \text{dU}$  in DNA<sup>[18]</sup> ist die Chiralität des nicht-kovalenten Aggregats entlang von Fulleren-( $\text{dA})_{20}$  gegensätzlich, also linksgängig. Ähnliche CD-Effekte wurden auch für  $\text{Py} \equiv \text{dU}$  beobachtet, hauptsächlich in Aggregaten mit höherem  $\text{Py} \equiv \text{dU}$ -Gehalt. Mit ansteigender Menge an  $\text{Nr} \equiv \text{dU}$  in den Aggregaten (angefangen bei  $\text{Py} \equiv \text{dU} : \text{Nr} \equiv \text{dU} = 12:8$ ) verändert sich das CD-Signals für  $\text{Py} \equiv \text{dU}$  kontinuierlich vom reinen Excitonsignal zum Signal für Furchenbindung.<sup>[19]</sup> Nichtsdestotrotz ist die helikale Orientierung und die Excitonenkopplung, die für beide Chromophore mittels CD-



**Abbildung 2.** CD-Spektren von Aggregatmischungen aus  $\text{Py} \equiv \text{dU} : \text{Nr} \equiv \text{dU} = 10:10$  bis 6:14 entlang Fulleren-( $\text{dA})_{20}$ ; Konzentrationen: jeweils  $1.25 \mu\text{M}$  Templat,  $25 \mu\text{M}$  Chromophore ( $x \text{Py} \equiv \text{dU}$  und  $y \text{Nr} \equiv \text{dU}$ ,  $x + y = 20$ ), in  $\text{H}_2\text{O} + 2\%$  DMSO.

Spektroskopie nachgewiesen wurde, eine wichtige Voraussetzung für effiziente Ladungswanderung innerhalb der Chromophorstack auf das Fullerene, welche einen ladungsgetrennten Zustand über eine große Reichweite ergibt. Andererseits kann ein direkter Elektronentransfer zwischen den photoangeregten Chromophoren und dem Fullerene auch nicht völlig für solche Chromophore ausgeschlossen werden, die in der Nähe des Fulleren gebunden wurden. Diese Interpretation wird durch die gemessene Quantenausbeute von 0.5% für das Chromophoraggregate entlang  $(\text{dA})_{20}$  gestützt. Die Quantenausbeute des Aggregats entlang des Fulleren-( $\text{dA})_{20}$ -Konjugats ist zu niedrig, um genau gemessen zu werden. Das heißt, dass die zusätzliche Lösung dieses geringen Anteils der Quantenausbeute (weniger als 1%) eine Folge des direkten photoinduzierten Ladungstransfers von den angeregten Chromophore auf das Fullerene ist (Schema 2c).

Die Ladungstrennung in den Fulleren-DNA-Konjugaten motivierte uns, diese in eine organische Solarzelle mit invertierter Architektur einzubauen. Wie in Abbildung 3 darge-



**Abbildung 3.** Absorptionsspektrum einer Schicht des Fulleren-DNA-Konjugats auf Glas und externe Quanteneffizienz (EQE) einer typischen Solarzelle. Als photoaktive Schicht wurden Fulleren-( $\text{dA})_{20}$ -Aggregat mit  $\text{Py} \equiv \text{dU} : \text{Nr} \equiv \text{dU} = 8:12$  verwendet. Die EQE folgt dem charakteristischen Verlauf des Absorptionsspektrums mit einer zusätzlichen Bande zwischen 300 nm und 400 nm, die gut mit der charakteristischen Absorption des Fullerenes übereinstimmt. Einschub: Architektur der Solarzelle.

stellte, wurde dafür eine Indiumzinnoxid/Zinkoxid-Kathode (ITO, 125 nm/ZnO, 30 nm) und eine Molybdänoxid/Silber-Anode ( $\text{MoO}_3$ , 10 nm/Ag, 100 nm) verwendet. Die photoaktive Schicht bestand aus einem repräsentativen Aggregat mit einem Chromophorverhältnis von  $\text{Py} \equiv \text{dU} : \text{Nr} \equiv \text{dU} = 8:12$  und dem Fulleren-( $\text{dA})_{20}$ -Konjugat, das eine breite spektrale Absorption bis 700 nm aufweist (Abbildung 3). Durch ato-

mare Kraftfeldmikroskopie (AFM) wurde gezeigt, dass die Fulleren-DNA-Konjugate eine geschlossene Schicht mit einer Dicke von ungefähr 100 nm ausbilden (siehe Abbildung S6, SI). Unter Belichtung von einer Sonneneinheit (ADTM AM1.5) lieferten die Bauelemente eine Leerlaufspannung von 670 mV. Durch Messung der externen Quanteneffizienz (EQE), welche dem Verhältnis aus der Zahl der photogenerierten Elektronen, die im Gerät erzeugt werden, zur Zahl der einfallenden Photonen entspricht, wurden Einblicke in die photovoltaische Wirkung der Solarzelle gewonnen. Im Gegensatz zur exzellenten Fluoreszenzlösung, wie oben beschrieben, ist die EQE auf ein Maximum von 0.2% beschränkt, was gut auf die geringe Fullerenkonzentration (3.5 Gew.-% in der Mischung aus Fulleren-(dA)<sub>20</sub> in Kombination mit 8 Py-≡-dU- und 12 Nr-≡-dU-Einheiten) zurückzuführen ist und die den Transport von Elektronen zur Kathode hindert. Allerdings erlaubt der Verlauf der EQE wertvolle Schlussfolgerungen über das Funktionsprinzip des DNA-Fulleren-Konjugats. Wie in Abbildung 3 dargestellt, tragen sowohl die Chromophore als auch das Fulleren zur Bildung des Photostroms entsprechend ihrer spektralen Absorption bei. Die höhere EQE im Bereich des Fulleren-Absorptionsbereichs deutet auf eine effizientere Dissoziation der photogenerierten Excitonen auf dem Fulleren hin, wobei die Quelle für dessen Signalgröße in zukünftigen Solarzellen noch untersucht werden muss.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass das Fulleren-(dA)<sub>20</sub>-Konjugat die Selbstassoziation einer geordneten, π-gestapelten und gemischten Matrix aus Py-≡-dU- und Nr-≡-dU-Chromophoren ermöglicht. Wir betonen, dass in wässriger Lösung beide Chromophore, Py-≡-dU und Nr-≡-dU, in Abwesenheit des (dA)<sub>20</sub>-Templats vollständig unlöslich und in Gegenwart des „falschen“ Templatzes (dT)<sub>20</sub> (ohne angehängtes Fulleren) nur schwach löslich sind. In den letztge nannten Fällen bilden sich ungeordnete Aggregate beider Chromophore. Offensichtlich ist die DNA als strukturelles Schlüsselement und -gerüst erforderlich, um die Chromophoraggregate präzise anzutragen. Die Bindung von Py-≡-dU und Nr-≡-dU unterschiedlicher Verhältnisse entlang (dA)<sub>20</sub> ergibt Aggregate mit dualer Emission bei selektiver Anregung von Py-≡-dU. Durch Fluoreszenzspektroskopie wurde ein Energietransfer zwischen den beiden unterschiedlichen Chromophoren in den Mischungen Py-≡-dU:Nr-≡-dU = 10:10 bis 4:16 nachgewiesen. Darüber hinaus wurde die Fluoreszenzlösung durch das angeknüpfte Fulleren in nahezu allen gemischten Aggregaten unterschiedlicher Chromophorverhältnisse deutlich verstärkt. Das deutet auf eine Excitondissoziation durch Elektronentransfer vom photogenerierten Exciton im Chromophorstapel auf das Fulleren hin. Das Fulleren-DNA-Aggregat mit Py-≡-dU:Nr-≡-dU = 8:12 wurde repräsentativ als photoaktive Schicht in Solarzellen integriert. Bei Bestrahlung mit einer Sonnen lichtseinheit lieferten die Geräte verlässlich und reproduzierbar Leerlaufspannungen von 670 mV. Über die gemessenen externen Quanteneffizienzen wurde die Ladungserzeugung aus allen drei Komponenten des Konjugats nachgewiesen. Es ist klar, dass die externe Quanteneffizienz bisher viel zu niedrig für wirkliche Anwendungen ist. So wird auf Basis des photophysikalischen Mechanismus (Schema 2c) deutlich, das

ein höherer Fullerengehalt in diesem DNA-basierten Material wahrscheinlich die externe Quanteneffizienz verbessern würde, weil die Wege der Ladungswanderung verkürzt werden. Jedoch zeigt diese Arbeit klar, dass die DNA ein bedeutendes Potential als strukturelles Schlüsselement für die Chromophoraggregate hat, um funktionelle π-Systeme aufzubauen, die in zukünftigen organischen Solarzellen angewendet werden können.

## Danksagung

Wir danken der Karlsruhe School of Optics and Photonics (KSOP) und dem Karlsruher Institut für Technologie (KIT) für finanzielle Unterstützung. Wir danken Jochen Bürck und Bianca Posselt für Hilfe bei den CD-Messungen.

**Stichwörter:** DNA · Excitonen · Fluoreszenz · Photovoltaik · Pyren

**Zitierweise:** *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 1904–1908  
*Angew. Chem.* **2016**, *128*, 1936–1941

- [1] a) T. Aida, E. W. Meijer, S. I. Stupp, *Science* **2012**, *335*, 813–817; b) 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; c) F. J. M. Hoeben, P. Jonkheijm, E. W. Meijer, A. P. H. J. Schenning, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 1491–1546.
- [2] a) J. L. Sessler, J. Jayawickramarajah, *Chem. Commun.* **2005**, 1939–1949; b) M. Surin, P. G. A. Janssen, R. Lazzaroni, P. Leclere, E. W. Meijer, A. P. H. J. Schenning, *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 1126–1130; c) A. Ruiz-Carretero, P. G. A. Janssen, A. Kaeser, A. P. H. J. Schenning, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 4340–4347; d) A. Ruiz-Carretero, P. G. A. Janssen, A. L. Stevens, M. Surin, L. M. Herz, A. P. H. J. Schenning, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 884–886; e) S. Honda, T. Nogami, H. Ohkita, H. Benten, S. Ito, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2009**, *1*, 804–810; f) P. Horton, A. V. Ruban, R. G. Walters, *Annu. Rev. Plant Physiol. Plant Mol. Biol.* **1996**, *47*, 655–684.
- [3] a) R. Varghese, H.-A. Wagenknecht, *Chem. Commun.* **2009**, 2615–2624; b) T. J. Bandy, A. Brewer, J. R. Burns, G. Marth, T. Nguyen, E. Stulz, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 138–148; c) V. L. Malinowskii, D. Wenger, R. Häner, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 410–422.
- [4] N. Sancho Oltra, W. R. Browne, G. Roelfse, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 2457–2461.
- [5] P. G. A. Janssen, S. Jabbari-Farouji, M. Surin, X. Vila, J. C. Gielen, T. F. A. d. Greef, M. R. J. Vos, P. H. H. Bomans, N. A. J. M. Sommerdijk, P. C. M. Christianen, P. Leclere, R. Lazzaroni, P. v. d. Schoot, E. W. Meijer, A. P. H. J. Schenning, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 1222–1231.
- [6] S. Sezi, H.-A. Wagenknecht, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 9257–9259.
- [7] a) J. Barbaric, H.-A. Wagenknecht, *Org. Biomol. Chem.* **2006**, *4*, 2088–2090; b) A. E. Friedman, J. C. Chambron, J. P. Sauvage, N. J. Turro, J. K. Barton, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 4960–4962.
- [8] P. Ensslen, Y. Fritz, H.-A. Wagenknecht, *Org. Biomol. Chem.* **2015**, *13*, 487–492.
- [9] P. Ensslen, F. Brandl, S. Sezi, R. Varghese, R.-J. Kutta, B. Dick, H.-A. Wagenknecht, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 9349–9354.
- [10] R. Varghese, H.-A. Wagenknecht, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 9307–9310.

- [11] a) P. A. Troshin, R. Koeppe, A. S. Peregudov, S. M. Peregudova, M. Egginger, R. N. Lyubovskaya, N. S. Sariciftci, *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 5363–5372; b) I. D. Tevis, W.-W. Tsai, L. C. Palmer, T. Aytun, S. I. Stupp, *ACS Nano* **2012**, *6*, 2032–2040; c) S. Miyashita, Y. Zhang, K. Tajima, K. Hashimoto, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 6723–6725; d) N. Sary, F. Richard, C. Brochon, N. Leclerc, P. Lévéque, J.-N. Audinot, S. Berson, T. Heiser, G. Hadzioannou, R. Mezzenga, *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 763–768; e) Y. Lin, J. A. Lim, Q. Wei, S. C. B. Mannsfeld, A. L. Briseno, J. J. Watkins, *Chem. Mater.* **2012**, *24*, 622–632; f) T. Liu, A. Troisi, *Adv. Mater.* **2013**, *25*, 1038–1041.
- [12] B. Yameen, T. Puerckhauer, J. Ludwig, I. Ahmed, O. Altintas, L. Fruk, A. Colsmann, C. Barner-Kowollik, *Small* **2014**, *10*, 3091–3098.
- [13] A. S. Boutorine, H. Tokuyama, M. Takasugi, H. Isobe, E. Nakamura, C. Hélène, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 2462–2465; *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2526–2529.
- [14] a) X. Yang, X. Meng, B. Li, Z. Chen, D. Zhao, X. Tan, Q. Yu, *Biologicals* **2008**, *36*, 223–226; b) Y.-Z. An, C.-H. B. Chen, J. L. Anderson, D. S. Sigman, C. S. Foote, Y. Rubin, *Tetrahedron* **1996**, *52*, 5179–5189; c) M. Bergamin, T. Da Ros, G. Spalluto, A. Boutorine, M. Prato, *Chem. Commun.* **2001**, 17–18; d) T. D. Ros, M. Bergamin, E. Vázquez, G. Spalluto, B. Baiti, S. Moro, A. Boutorine, M. Prato, *Eur. J. Org. Chem.* **2002**, 405–413; e) siehe Lit. [13].
- [15] a) A. Hirsch, M. Brettreich, *Fullerenes: Chemistry and Reactions*, Wiley-VCH, Weinheim, **2005**; b) J.-F. Nierengarten, T. Habicher, R. Kessinger, F. Cardullo, F. Diederich, *Helv. Chim. Acta* **1997**, *80*, 2238–2276.
- [16] L. Li, in PCT Int. Appl. Vol. 2004000294, **2003**.
- [17] N. Dave, J. Liu, *J. Phys. Chem. B* **2010**, *114*, 15694–15699.
- [18] R. Varghese, H.-A. Wagenknecht, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 9040–9046.
- [19] B. Nordén, T. Kurucsev, *J. Mol. Recognit.* **1994**, *7*, 141–155.
- [20] R. Marty, R. Szillauweit, A. Sánchez-Ferrer, S. Bolisetty, J. Adamcik, R. Mezzenga, E.-C. Spitzner, M. Feifer, S. N. Steinmann, C. Corminboeuf, H. Frauenratg, *ACS Nano* **2013**, *7*, 8498–8508.

Eingegangen am 6. Oktober 2015,  
veränderte Fassung am 23. November 2015  
Online veröffentlicht am 21. Dezember 2015