

Intermolekular gekoppelte Bewegung in einem photochemisch gesteuerten System

Francisco M. Raymo*

Stichwörter:

Chiralität · Molekulare Funktionseinheiten · Photochromie · Supramolekulare Chemie

In der Biologie finden sich unzählige Beispiele für hochentwickelte Prozesse, die auf einer präzisen Steuerung von Bewegungen auf molekularer Ebene beruhen.^[1,2] Hierbei lösen bestimmte Signale Kaskaden von programmierten Molekülbewegungen aus und regulieren damit wichtige biologische Funktionen. Zum Beispiel transportieren cytoplasmatische Proteine wie Dyneine, Kinesine und Myosine durch Wechselwirkung mit Adenosintriphosphat (ATP) Substrate entlang linearer Filamente.^[3] Hydrolyse und Synthese von ATP hängen wiederum von der Drehbewegung der ATP-Synthase ab, die auf den transmembranären Fluss von Ionen reagiert.^[4] In ähnlicher Weise kann die Hydrolyse von ATP das Öffnen und Schließen der zylindrischen Kavität von Chaperoninproteinen regulieren und so die Freisetzung von eingeschlossenen Gastspezies steuern.^[5]

Die Komplexität von biologischen Prozessen, die auf steuerbaren Molekülbewegungen beruhen, sowie ihre Bedeutung für eine Vielzahl zellulärer Funktionen führten zu intensiven Forschungen mit dem Ziel, die den Regulierungsvorgängen zugrunde liegenden Faktoren zu entschlüsseln.^[1-5] Eine Herangehensweise bestand darin, in Modellsystemen die relativen Bewegungen künstlicher Molekülanordnungen durch externe Stimuli zu steuern.^[6-9]

Diese Studien brachten raffinierte Strukturentwürfe in Form von funktionellen Nanostrukturen – „molekularen Maschinen“ – hervor.^[6] Im Allgemeinen bestehen molekulare Maschinen aus mindestens zwei beweglichen Teilen, die kovalent, mechanisch oder nichtkovalent miteinander verbunden sind. Die relativen Positionen der Komponenten können durch chemische, elektrische oder optische Signale gesteuert werden.

Chemisch steuerbare molekulare Maschinen sind im Prinzip reversibel.^[6-9] Allerdings erfordert die Wiederherstellung des ursprünglichen Zustandes meist ein zweites chemisches Signal, um die Wirkung des ersten Signals aufzuheben. Dies führt dazu, dass sich im Verlauf mehrerer Schaltzyklen Nebenprodukte anreichern. Auf der anderen Seite beruhen elektrisch steuerbare molekulare Maschinen auf einem Elektronentransfer zwischen Grenzflächen,^[6-9] und für ihre reversible Schaltung sind elektrochemische Oxidations- und Reduktionsschritte zuständig. Allerdings erfordern beide Vorgänge einen physikalischen Kontakt der molekularen Maschine mit einer makroskopischen Elektrode.

Bei optisch steuerbaren Systemen tritt keine dieser Einschränkungen auf,^[6-9] und viele photochemische Prozesse lassen sich einfach über die Wellenlänge des eingestrahlt Lichts steuern. Darüber hinaus können Photonen transparente Medien durchdringen und so auch Zielspezies erreichen, die sich nicht in Kontakt mit der Strahlungsquelle befinden. Tatsächlich tritt die optische Steuerung zunehmend als eine einfach anzuwendende Strategie zum Antrieb molekularer Maschinen hervor,^[10] und zahlreiche photoresponsive

Systeme mit vielfältigen Strukturen und Funktionen wurden in jüngster Zeit entwickelt.^[6-10] Zum Beispiel können die relativen Bewegungen der verzahnten Komponenten photoaktiver Catenane^[11,12] und Rotaxane^[13-19] mit Licht gesteuert werden. In ganz ähnlicher Weise lässt sich durch photoinduzierte Isomerisierung von sterisch überfrachteten Alkenen die unidirektionale Drehbewegung eines Molekülfragments erreichen.^[20]

Bisher wurden zwei Arten von steuerbarer Bewegung photoresponsiver molekularer Maschinen realisiert: 1) relative Bewegungen zweier Molekülteile innerhalb derselben Struktur und 2) Assoziation/Dissoziation von supramolekularen Aggregaten.^[6-10] In einer neuen Studie^[21] ging man nun einen Schritt weiter, indem die photochemisch gesteuerte Bewegung eines Moleküls genutzt wurde, um die Bewegung eines anderen Moleküls auszulösen. Hierbei gelingt es mithilfe supramolekularer Wechselwirkungen, das dynamische Verhalten eines Rezeptors mit dem des zugehörigen Substrats intermolekular zu koppeln. Im konkreten Fall wurde die Verbindung **1** (Abbildung 1) verwendet, die drei molekulare Komponenten kombiniert: einen Azobenzolschalter, eine Ferrocengruppe als Drehachse und zwei Porphyrinringe als Chelatbildner. Die Bestrahlung dieses Moleküls mit UV-Licht löst eine *trans* → *cis*-Isomerisierung der photochromen Azobenzoleinheit aus.^[22] Dadurch rücken die 1,3-Phenylenringe der Azobenzoleinheit näher zusammen, was zu einer Drehung der beiden Cyclopentadienylringe um die Hauptachse der Ferrocengruppe führt.^[23] Die photoinduzierte Bewegung verändert dann den

[*] Prof. F. M. Raymo
Center for Supramolecular Science
Department of Chemistry
University of Miami
1301 Memorial Drive, Coral Gables, FL
33146-0431 (USA)
Fax: (+1) 305-284-4571
E-Mail: fraymo@miami.edu

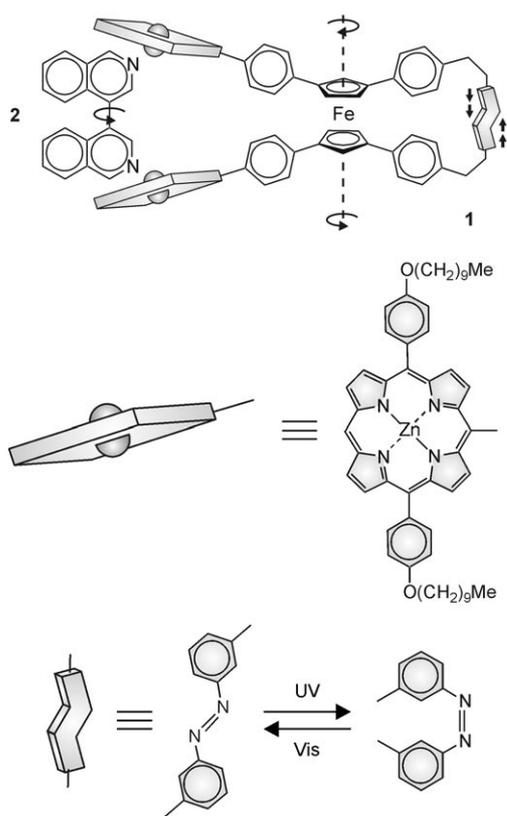


Abbildung 1. Der Azobenzolschalter in **1** wechselt bei Bestrahlung mit UV- und sichtbarem Licht zwischen der *trans*- und *cis*-Form, wobei die beiden Cyclopentadienylringe der Ferrocengruppe ihre relative Orientierung zueinander ändern. Dadurch ändert sich auch der Diederwinkel um die Bindung zwischen den beiden Isochinolineinheiten des Substrats **2**, das in der Spalte zwischen den beiden Zinkporphyrinresten von **1** gebunden ist.

Abstand und die relative Orientierung der beiden Porphyrinreste. Der Gesamtprozess ist vollständig reversibel, und der ursprüngliche Zustand wird durch Bestrahlung mit sichtbarem Licht wiederhergestellt.^[24]

Die photoinduzierte und reversible Umwandlung des Rezeptors **1** kann genutzt werden, um die Konformation eines komplementären Substrats zu steuern.^[21] Das zweizählige 4,4'-Bis(iso)chinolin **2** (Abbildung 1) bindet durch N...Zn-Koordination an die beiden Zinkporphyrine in **1**. Im resultierenden supramolekularen Aggregat steuert die photoinduzierte Änderung des Abstandes zwischen den beiden Porphyrineinheiten den Diederwinkel um die C-C-Bindung zwischen den Isochinolineinheiten. Somit sind die geometrischen Änderungen, die mit der Photoisomerisierung des Azobenzolschalters in **1**

einhergehen, intermolekular an die relative Drehung der beiden Molekülhälften in **2** gekoppelt.

Die photoinduzierten Strukturwechsel des Rezeptors **1** und des Substrats **2** im supramolekularen Aggregat äußern sich in deutlichen Änderungen der chiroptischen Eigenschaften.^[21] Der Rezeptor ist chiral, und das *trans*-Isomer kann die beiden Konfigurationen (+)-*trans*-**1** und (-)-*trans*-**1** einnehmen (Abbildung 2). Die Photoisomerisierung des Azobenzolschalters in (+)-*trans*-**1** im Komplex mit **2** moduliert die Intensität einer Absorptionsbande bei 421 nm im Circular-dichroismus(CD)-Spektrum. Diese Bande, die zu einem elektronischen Übergang im Porphyrinchromophor gehört, steigt beim *trans*→*cis*-Übergang des Azobenzolschalters an und sinkt beim umgekehrten Übergang wieder auf ihre vorherige Intensität zurück (Abbildung 3 a).

In ähnlicher Weise wird das Substrat **2** bei der Bindung an (+)-*trans*-**1** in einer chiralen Konformation fixiert, die im CD-Spektrum eine positive Bande bei 307 nm erzeugt. Diese nimmt bei der *trans*→*cis*-Isomerisierung der Azobenzolgruppe ab und beim umgekehrten Übergang zu (Abbildung 3 b).^[25] Die Spektren belegen, dass sich ein Wechsel der chiroptischen Eigenschaften des Rezeptors (Abbildung 3 a) direkt auf das Substrat überträgt (Abbildung 3 b), womit sich bestätigt, dass die photoinduzierte Bewegung des Rezeptors mit der Drehbewegung des Substrats gekoppelt ist.

Die supramolekulare Verknüpfung zwischen dem Rezeptor **1** und dem Substrat **2** ist geeignet, einen wirksamen Transfer von dynamischer Information von einer Komponente auf eine andere zu vermitteln.^[21] Diese Studie liefert den eindeutigen Beleg, dass künstliche molekulare Maschinen intermolekular gekoppelte Bewegungen ausführen können. Im Prinzip können ähnliche Mechanismen entwickelt werden, um die

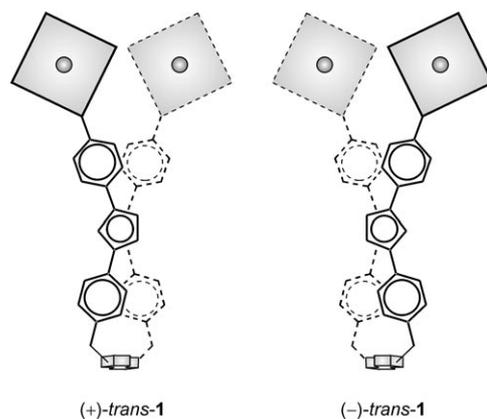


Abbildung 2. Die beiden Enantiomere des *trans*-Isomers des Rezeptors **1**.

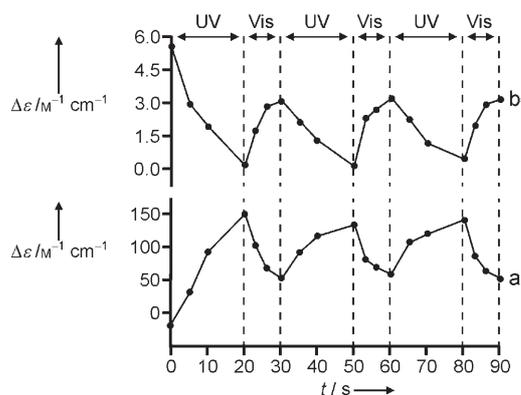


Abbildung 3. Absorptionsänderungen bei a) $\lambda = 421$ nm und b) 307 nm im CD-Spektrum des Komplexes aus (+)-*trans*-**1** und **2** bei abwechselnder Bestrahlung mit UV-Licht und sichtbarem Licht (teilweise Wiedergabe aus Lit. [21] mit Genehmigung).

Dynamik von mehr als zwei beweglichen Komponenten zu koppeln. Letztlich ist auch der Entwurf von programmierten Kaskaden molekularer Bewegungen in Vielkomponentensystemen vorstellbar. Bei allem ist jedoch zu bedenken, dass das hier vorgestellte Beispiel einer künstlichen molekularen Maschine noch weit von der Komplexität biologischer Systeme entfernt ist.^[1-5] Eine zukünftige Aufgabe besteht in der Entwicklung von Strategien, um molekulare und supramolekulare Aggregate so zu konstruieren, dass sie spezifische Funktionen ausführen können. Vor allem wird es wichtig sein, das dynamische Verhalten biologischer Systeme nicht nur strukturell nachzuahmen, sondern auch ihre Funktionen reproduzieren zu können. Nur dann werden sich künstliche molekulare Maschinen zu nano-

strukturierten Funktionseinheiten mit beweglichen molekularen Komponenten und einzigartigen Funktionen und Eigenschaften entwickeln.

Online veröffentlicht am 26. Juli 2006

- [1] *Molecular Motors* (Hrsg.: M. Schliwa), Wiley-VCH, Weinheim, **2003**.
- [2] M. Schliwa, G. Woehlke, *Nature* **2003**, *422*, 759.
- [3] M. J. A. Tyreman, J. E. Molloy, *IEE Proc. Nanobiotechnol.* **2003**, *150*, 95.
- [4] M. Yoshida, E. Muneynki, T. Hisabori, *Nat. Rev. Mol. Cell Biol.* **2001**, *2*, 669.
- [5] H. R. Saibil, N. A. Ranson, *Trends Biochem. Sci.* **2002**, *27*, 627.
- [6] V. Balzani, A. Credi, F. M. Raymo, J. F. Stoddart, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 3484; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3348.
- [7] Themenheft über molekulare Maschinen (Hrsg.: J. F. Stoddart): *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 409.
- [8] V. Balzani, M. Venturi, A. Credi, *Molecular Devices and Machines: A Journey into the Nanoworld*, Wiley-VCH, Weinheim, **2003**.
- [9] K. Kinbara, T. Aida, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 1377.
- [10] Themenheft über lichtgetriebene molekulare Maschinen: *Aust. J. Chem.* **2006**, *59*, 155.
- [11] a) A. Livoreil, J.-P. Sauvage, N. Armaroli, V. Balzani, L. Flamigni, B. Ventura, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 12114; b) P. Mobian, J.-M. Kern, J.-P. Sauvage, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 2446; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2392.
- [12] J. V. Hernández, E. R. Kay, D. A. Leigh, *Science* **2004**, *306*, 1532.
- [13] a) H. Murakami, A. Kawabuchi, K. Kotoo, M. Kunitake, N. Nakashima, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 7605; b) H. Murakami, A. Kawabuchi, R. Matsumoto, T. Ido, N. Nakashima, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 15891.
- [14] a) N. Armaroli, V. Balzani, J.-P. Collin, P. Gaviña, J.-P. Sauvage, B. Ventura, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 4397; b) J.-P. Collin, D. Jouvenot, M. Koizumi, J.-P. Sauvage, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 1850.
- [15] a) P. R. Ashton, R. Ballardini, V. Balzani, A. Credi, R. Dress, E. Ishow, C. J. Kleverlaan, O. Kocian, J. A. Preece, N. Spencer, J. F. Stoddart, M. Venturi, S. Wenger, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 3558; b) V. Balzani, M. Clemente-León, A. Credi, B. Ferrer, M. Venturi, A. H. Flood, J. F. Stoddart, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2006**, *103*, 1178.
- [16] I. Willner, V. Pardo-Yssar, E. Katz, K. T. Ranjit, *J. Electroanal. Chem.* **2001**, *497*, 172.
- [17] a) A. M. Brouwer, C. Frochot, F. G. Gatti, D. A. Leigh, L. Mottier, F. Paolucci, S. Roffia, G. W. H. Worpel, *Science* **2001**, *291*, 2124; b) A. Altieri, F. G. Gatti, E. R. Kay, D. A. Leigh, D. Martel, F. Paolucci, A. M. Z. Slawin, J. K. Y. Wong, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 8644; c) F. G. Gatti, S. Lent, J. K. Y. Wong, G. Bottari, A. Altieri, M. A. F. Morales, S. J. Teat, C. Frochot, D. A. Leigh, A. M. Brouwer, F. Zerbetto, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2003**, *100*, 10.
- [18] C. A. Stanier, S. J. Alderman, T. D. W. Claridge, H. L. Anderson, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 1847; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1769.
- [19] a) Q.-C. Wang, D.-H. Qu, J. Ren, K. Chen, H. Tian, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 2715; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2661; b) D.-H. Qu, Q.-C. Wang, H. Tian, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 5430; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 5296; c) D.-H. Qu, Q.-C. Wang, X. Ma, H. Tian, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 5929.
- [20] a) N. Koumura, R. W. J. Zijlstra, R. A. van Delden, N. Harada, B. L. Feringa, *Nature* **1999**, *401*, 152; b) M. K. J. ter Wiel, R. A. van Delden, A. Meetsma, B. L. Feringa, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 14208; c) R. A. van Delden, M. K. J. ter Wiel, M. M. Pollard, J. Vicario, N. Koumura, B. L. Feringa, *Nature* **2005**, *437*, 1337; d) M. K. J. ter Wiel, R. A. van Delden, A. Meetsma, B. L. Feringa, *Org. Biomol. Chem.* **2005**, *3*, 4071.
- [21] T. Muraoka, K. Kinbara, T. Aida, *Nature* **2006**, *440*, 512.
- [22] Das Verhältnis von *trans*- zu *cis*-Isomer im photostationären Zustand betrug 22:78 ($\lambda = 350 \pm 10$ nm).^[21]
- [23] T. Muraoka, K. Kinbara, Y. Kobayashi, T. Aida, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 5612.
- [24] Das Verhältnis von *trans*- zu *cis*-Isomer im photostationären Zustand betrug 63:37 ($\lambda > 420$ nm).^[21]
- [25] Das CD-Spektrum der supramolekularen Anordnung wurde mithilfe von Modellverbindungen entfaltet, um den Beitrag des Substrats **2** zu bestimmen, da der Rezeptor **1** ebenfalls bei 307 nm absorbiert.^[21]