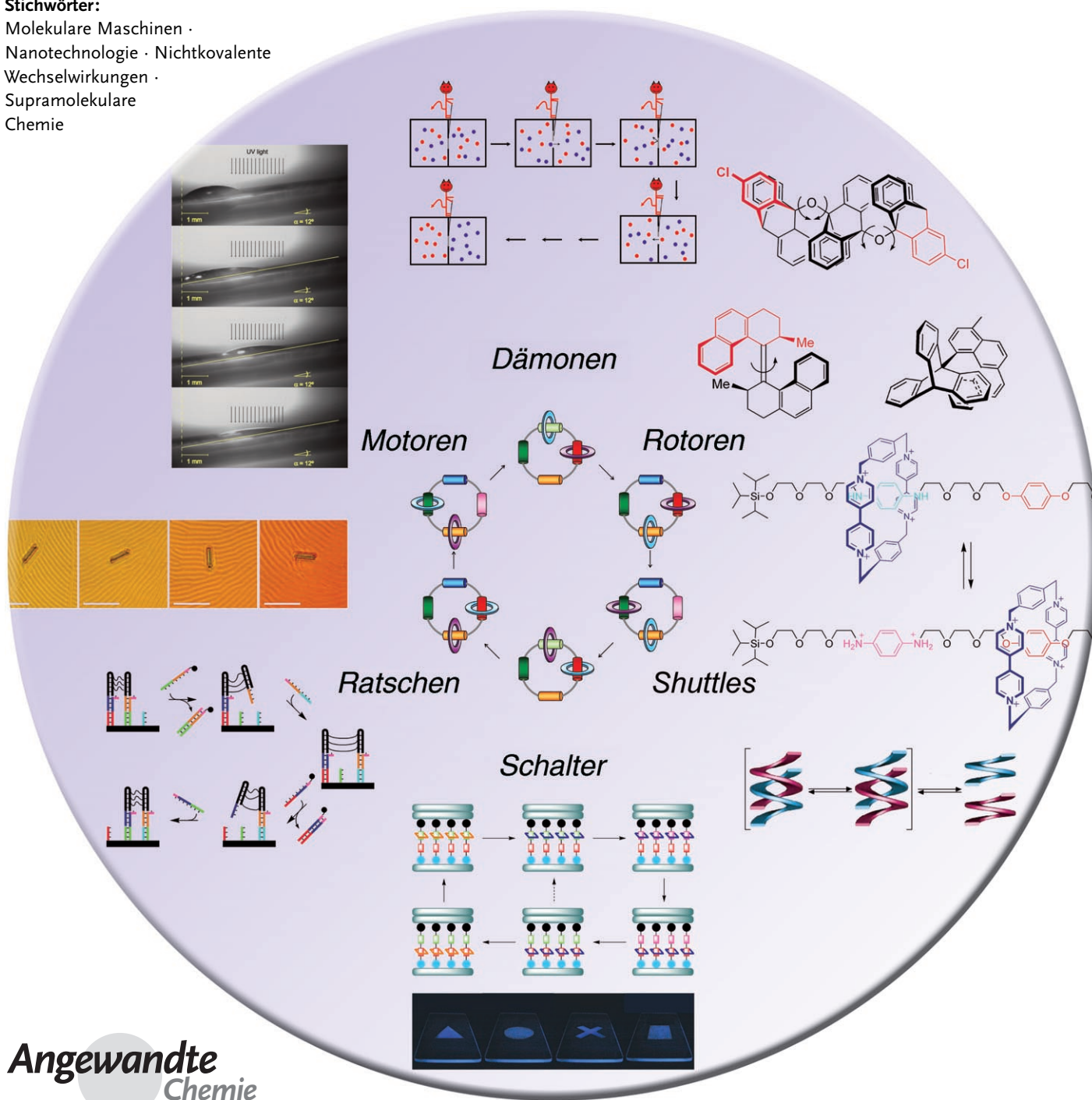


Synthetische molekulare Motoren und mechanische Maschinen

Euan R. Kay, David A. Leigh* und Francesco Zerbetto*

Stichwörter:

Molekulare Maschinen ·
Nanotechnologie · Nichtkovalente
Wechselwirkungen ·
Supramolekulare
Chemie



In der Natur spielen gesteuerte Bewegungen auf molekularer Ebene bei vielen Prozessen eine Schlüsselrolle. Das Schließen der Lücke zwischen der aktuellen Generation synthetischer Verbindungen, bei denen hauptsächlich elektronische und chemische Effekte genutzt werden, und makroskopischen Maschinen, deren Funktionsfähigkeit auf der synchronisierten Bewegung von Maschinenteilen beruht, wäre ein großer Erfolg. Dieses Forschungsgebiet wird derzeit intensiv bearbeitet und wächst außerordentlich schnell. Die ersten Überlegungen zu molekularen Maschinen reichen allerdings weiter zurück in die Vergangenheit, in eine Zeit, in der die Konzepte vom statistischen Verhalten der Materie und die Gesetze der Thermodynamik formuliert wurden. Wir umreißen hier die Erfolgsgeschichte der Bändigung molekularer Bewegungen, der Beherrschung der grundlegenden Prinzipien, an denen sich das Design zu orientieren hat, und der Fortschritte bei der Anwendung synthetischer Systeme, die durch mechanische Bewegung Aufgaben verrichten können. Ferner werden wir auf einige ungelöste Probleme eingehen.

1. Grundsätze für das Design molekularer Motoren und Maschinen

In den letzten Jahren sind auf elegante Weise Verbindungen synthetisiert worden, bei denen bei der Positionsänderung von Molekülteilen Energie frei wird.^[1] Welche Strukturelemente müssen Moleküle aber aufweisen, um unter Einsatz chemischer Energie wiederholt mechanische Arbeit verrichten zu können? Wie lässt sich eine molekulare Maschine konstruieren, die Ionen gegen einen Konzentrationsgradienten pumpt oder sich selbst in einen Zustand höherer Energie befördert? Wie lassen sich im Nanometermaßstab Produkte herstellen, die vordefinierte Pfade auf einer Potentialfläche oder entlang eines Potentialgefälles queren können und dabei je nach den Umgebungsbedingungen ihre Richtung ändern? Wie können wir einen synthetischen molekularen Motor erhalten, der gegen ein äußeres Moment rotiert? Synthetische Verbindungen mit diesen Eigenschaften sind bislang unbekannt, die Natur aber hat solche Maschinen hervorgebracht und zu höchster Effizienz verfeinert. Daher scheint es umso überraschender, dass sich in der Literatur bislang kaum Hinweise auf die fundamentalen Gesetzmäßigkeiten finden, deren Kenntnis entsprechende Erfindungen erst ermöglicht. In diesem Aufsatz versuchen wir, diese Lücke zu schließen, indem wir eine theoretische Grundlage für die Mechanismen und Prinzipien zukünftiger synthetischer molekularer Maschinen entwickeln. Überdies präsentieren wir den experimentellen Stand der Technik.

Wie es für neue Forschungsfelder vielleicht unvermeidlich ist, gibt es bislang noch nicht einmal einen Konsens darüber, was molekulare Maschinen ausmacht und was sie von anderen molekularen Apparaten unterscheidet. Ursprünglich wurden Moleküle lediglich anhand bildlicher Kriterien als Maschine eingestuft (die Moleküle „sahen aus“ wie Maschi-

Aus dem Inhalt

1. Grundsätze für das Design molekularer Motoren und Maschinen	73
2. Gesteuerte Bewegungen in kovalent verknüpften Molekülen	86
3. Steuerung von Bewegungen in Übermolekülen	101
4. Die Steuerung der Bewegung in mechanisch verknüpften Molekülsystemen	103
5. Durch äußere Felder angetriebene Molekularbewegungen	131
6. Nanosysteme mit Eigenantrieb	135
7. Methoden mit atomarer Präzision zum Antrieb von Molekülbewegungen	137
8. Vom Labor zur Technik: nützliche molekulare Maschinen	142
9. Künstliche biomolekulare Maschinen	161
10. Schlussfolgerungen und Ausblick	167

nenteile), oder sie wurden so genannt, weil sie in einer Weise funktionierten, die in der makroskopischen Welt den Einsatz einer Maschine voraussetzen würde. Bei vielen der chemischen Systeme, die zuerst mit Kolben und anderen Maschinenteilen verglichen wurden, handelte es sich um einfache Wirt-Gast-Komplexe, bei denen die Bindung durch externe Stimuli wie Licht „an-“ oder „abgeschaltet“ werden konnte.^[1] Diese Untersuchungen halfen zwar, das Konzept molekularer Maschinen unter Chemikern bekannter zu machen, es sollte (im Nachhinein^[2]) aber angemerkt werden, dass supramolekulare Dekomplexierungen bei Beachtung der Skaleneffekte wenig mit der Bewegung oder Funktion eines Kolbens zu tun haben (eher lässt sich eine Analogie zur Translation in einem

[*] E. R. Kay, Prof. D. A. Leigh
School of Chemistry
University of Edinburgh
The King's Buildings, West Mains Road
Edinburgh EH9 3JJ (Großbritannien)
Fax: (+44) 131-650-6453
E-Mail: david.leigh@ed.ac.uk
Prof. F. Zerbetto
Dipartimento di Chimica „G. Ciamician“
Università di Bologna
v. F. Selmi 2, 40126 Bologna (Italien)
Fax: (+39) 051-209-9456
E-Mail: francesco.zerbetto@unibo.it

Rotaxan herstellen, weil die Komponenten hier immer kinetisch assoziiert sind; dass eine Impulsübertragung impliziert wird, ist aber auch hier unglücklich). Ebenso wenig ist ein Photosensibilisator phänomenologisch mit einem „Lichtmotor“ verwandt. Wir unterscheiden hier zwischen Maschinen und anderen Apparaten gemäß der Etymologie und Bedeutung des Worts „Maschine“, die eine mechanische Bewegung impliziert, also eine Nettoverschiebung der Atomkerne auf molekularer Ebene, die zu einem nützlichen Ereignis führt. Für uns sind „molekulare Maschinen“ also eine definierte Teilmenge „molekularer Apparate“ (funktionaler molekularer Systeme), bei denen ein Stimulus die kontrollierte, mit großer Amplitude erfolgende oder gerichtete mechanische Bewegung einer Komponente relativ zu einer anderen (oder eines Substrats relativ zur Maschine) auslöst, durch die eine Aufgabe erledigt wird. Daher gehen wir hier nicht auf supramolekulare Komplexe ein, bei denen Komponenten mit anderen in der Umgebung in einen Austausch treten können, oder auf Systeme, bei denen die Funktion ausschließlich auf Änderungen ihrer elektronischen Struktur beruht. Vielmehr werden wir uns auf mechanische molekulare Apparate be-

schränken, also auf Systeme, die – mehr oder weniger erfolgreich – die Bewegung von Komponenten oder eines Substrats steuern. Als Beispiele haben wir Systeme ausgewählt, die die Voraussetzungen für die Abarbeitung mechanischer Aufträge auf molekularer Ebene erkennen lassen.

1.1. Nomenklatur molekularer Maschinen

Um Konzepte akkurat beschreiben zu können, muss Sprache, und besonders Wissenschaftssprache, hinreichend gut definiert sein und korrekt angewendet werden. Die Anforderung präziser wissenschaftlicher Formulierungen wird nirgendwo deutlicher als bei der Untersuchung der Modelle und Mechanismen zur Funktionsweise von Nanomaschinen.^[3] Ein großer Teil der Terminologie zu molekularen Maschinen stammt von Physikern und Biologen, ihre Befunde wurden von Chemikern aber hin und wieder missverstanden oder falsch beurteilt. In ähnlicher Weise werden Ergebnisse zur Chemie molekularer Systeme manchmal in anderen Disziplinen übersehen.^[4]

Statt der Intuition wird auf diesem Gebiet zunehmend das Wissen über Mechanismen zur treibenden Kraft für Fortschritte. Daher sollte eine stärker phänomenologisch ausgerichtete Terminologie molekularer Maschinen hilfreich sein. Für die wissenschaftliche Beschreibung des Verhaltens von Molekülen sind Standarddefinitionen, die dem Alltagsgebrauch dienen, nicht immer angemessen. Beispielsweise besteht auf molekularer Ebene ein deutlicher Unterschied zwischen den beiden Grundtypen molekularer Maschinen, „Motoren“ und „Schalter“ (Abbildung 1). Ein „Schalter“ beeinflusst ein System als Funktion seines Zustands, ein „Motor“ dagegen als Funktion der Trajektorie seiner Komponenten oder des Substrats. Bei der Rückkehr eines molekularen Schalters in seine Ausgangsstellung werden alle mechanischen Effekte, die er auf die Umgebung hatte, wieder aufgehoben (die Erwärmung der Umgebung durch die Dissipation der Energie des den Schaltvorgang auslösenden Stimulus natürlich ausgenommen); kehren die Komponenten eines Rotationsmotors auf einem anderen Weg in ihre Ursprungsposition zurück als dem, auf dem sie ihn verlassen haben (d.h. in einer 360°-Drehung), wird ein von der Maschine abgearbeiteter Auftrag dagegen nicht wieder rückgängig gemacht (z.B. könnte die Drehbewegung der Komponenten zum Aufwickeln einer Polymerkette genutzt werden).

Beide Typen unterscheiden sich also grundlegend und sollten begrifflich klar getrennt werden, was in der chemischen Literatur (anders als in Physik^[5] oder Biologie) aber nicht immer der Fall ist. Damit meinen wir nicht, dass molekulare Schalter nicht mit chemischer Energie mechanische Arbeit leisten können. Vielmehr können sie das, der Vorgang wird aber rückgängig gemacht, wenn der Schalter wieder in seine ursprüngliche Stellung überführt wird. Daher kann ein Schalter, anders als ein Motor, nicht wiederholt chemische Energie aufnehmen und ein System schrittweise immer weiter aus dem Gleichgewicht bringen.^[6] Anhand ihrer Funktionsprinzipien können noch weitere Typen molekularer Maschinen definiert werden (siehe Abschnitt 4.4). Beim weitaus



Euan Kay wurde in Lanarkshire (Schottland) geboren und besuchte die Hutcheson Grammar School. Er erhielt seinen MChem 2002 von der University of Edinburgh. Gegenwärtig arbeitet er als Carnegie Trust Scholar in der Gruppe von David Leigh an seiner Doktorarbeit über die Entwicklung von Steuerungsmechanismen für Bewegungen auf molekularer Ebene in mechanisch verknüpften Verbindungen.



David Leigh wurde in Birmingham (England) geboren und promovierte an der University of Sheffield. Von 1987 bis 1989 forschte er als Postdoktorand am National Research Council of Canada in Ottawa. 1989 kehrte er nach Großbritannien zurück und wurde Dozent am Institute of Science and Technology der University of Manchester. 1998 wechselte er an die University of Warwick, bevor er 2001 den Forbes Chair of Organic Chemistry an der University of Edinburgh bezog. Er wurde mit einem EPSRC Senior Research Fellowship und

einem Royal Society-Wolfson Research Merit Award ausgezeichnet. Seine Forschungsinteressen umfassen das Design und die Synthese molekularer Motoren und Maschinen, sowie die mechanische Bindung.



Francesco Zerbetto promovierte 1986 an der Universität Bologna. Von 1986 bis 1990 forschte er als Postdoktorand am National Research Council of Canada in Ottawa. Gegenwärtig ist er Professor für Physikalische Chemie an der Universität Bologna. Seine Forschungsinteressen sind die Simulation großer Systeme wie mechanisch verknüpfter Moleküle, Fullere und Nanoröhren und die Schnittstelle zwischen anorganischen Oberflächen und organischen Materialien. Er ist Autor von über 200 Veröffentlichungen.

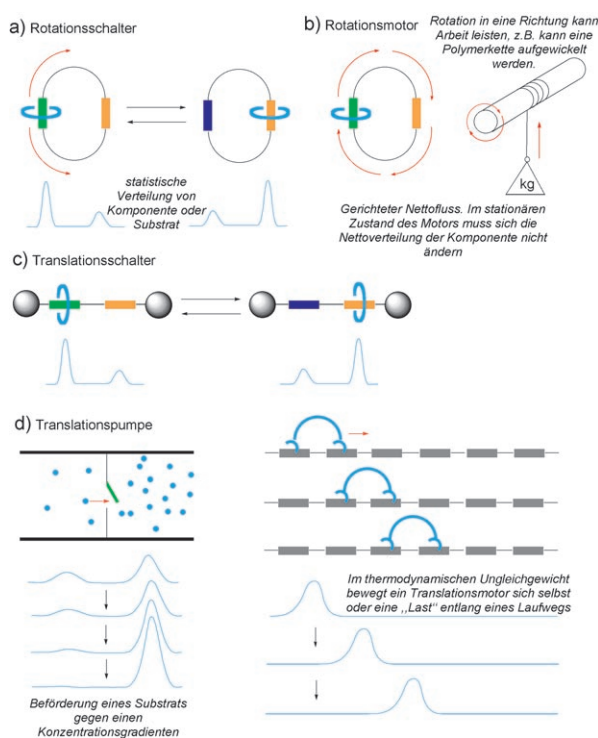


Abbildung 1. Der grundsätzliche Unterschied zwischen einem molekularen „Schalter“ und einem molekularen „Motor“. Sowohl Schieb- als auch Rotationsschalter beeinflussen ein System je nach Schalterstellung. Sie schalten zwischen zwei oder mehr Zuständen, die sich oft im Gleichgewicht befinden. Dagegen beeinflussen Motoren ein System durch die Bewegung ihrer Komponenten oder eines Substrats. Motoren wirken wiederholt und progressiv auf ein System; der Effekt eines Schalters endet mit dem Zurücksetzen. a) Rotationsschalter. b) Rotationsmotor. c) Translationschalter. d) Translationsmotor oder -pumpe.

größten Teil der bekannten molekularen Maschinen handelt es sich um Schalter, nicht um Motoren, daher sind erstere auch in diesem Aufsatz viel stärker vertreten. Ebenso haben bislang nur molekulare Maschinen des „Wirkung-in-Abhängigkeit-vom-Zustand“-Typs (und nicht solche, bei denen die Wirkung von einer Trajektorie abhängt) einen Entwicklungsgrad erreicht, der ihren Einsatz zur Abarbeitung „externer“ Aufträge ermöglicht.

1.2. Skaleneffekte

Die Anfänge synthetischer molekularer Maschinen reichen fast zwei Jahrhunderte zurück, bis in die Zeit, in der Hinweise auf die zufällige Bewegung von Atomen und Molekülen entdeckt wurden. 1827 fiel dem schottischen Botaniker Robert Brown bei mikroskopischen Untersuchungen die unaufhörliche, zufällige Bewegung kleiner Partikel in durchscheinenden Pollenkörnern auf, die in Wasser suspendiert waren.^[7] Einstein lieferte in einer seiner drei berühmten Veröffentlichungen aus dem Jahr 1905^[8] eine Erklärung für dieses heute als Brown'sche Molekularbewegung bekannte Phänomen, der experimentelle Nachweis^[9] wurde dann binnen zehn Jahren von Perrin erbracht.^[10] Seitdem faszinieren

den die Auswirkungen der statistischen Natur der Molekularbewegung die Wissenschaft. Auf molekularer Ebene dominieren diese zufälligen thermischen Fluktuationen über mechanisches Verhalten. Sogar bei den effizientesten Maschinen im Nanomaßstab ist der Einfluss der Molekularbewegung überaus stark: Ein typisches „Motorprotein“ verbraucht als Treibstoff etwa 100–1000 Moleküle ATP pro Sekunde, was einer maximalen Ausgangsleistung von 10^{-16} – 10^{-17} W pro Molekül entspricht.^[11] Vergleicht man das mit der durchschnittlichen Leistung von ungefähr 10^{-8} W, mit der Moleküle in Lösung bei Raumtemperatur durch benachbarte Teilchen herumgestoßen werden, erscheint es erstaunlich, dass überhaupt kontrollierte Bewegungen möglich sind!^[12]

Beim Entwurf molekularer Maschinen ist zu beachten, dass die Brown'sche Molekularbewegung eine Folge der Größenverhältnisse, nicht aber der Eigenschaften der umgebenden Teilchen ist. Die Molekularbewegung lässt sich z. B. durch das Einbringen eines Moleküls in ein Hochvakuum nicht vermeiden, denn es gäbe dann zwar nur wenige Zusammenstöße, die ein Teilchen in Bewegung versetzen würden, die Viskosität, die dieses Teilchen abbremsen würde, wäre aber auch gering. Beide Effekte heben sich stets auf, und solange die Temperatur eines Objekts angegeben werden kann, wird dieses eine Brown'sche Molekularbewegung entsprechend dieser Temperatur ausführen (die die kinetische Energie des Teilchens bestimmt), und nur die mittlere freie Weglänge wird durch die Partikelkonzentration verändert. Auch bei Abwesenheit anderer Moleküle würde immer noch Wärmestrahlung von den warmen Wänden des Behälters auf das Teilchen treffen und aus der zufälligen Emission und Absorption der Photonen resultierte wieder eine Brown'sche Molekularbewegung. Dabei ist die Temperatur nicht einmal ein besonders effizienter Modulator der Brown'schen Molekularbewegung, weil die Teilchengeschwindigkeit von der Quadratwurzel der Temperatur abhängt. Um die thermischen Bewegungen der Teilchen auf 10 % des Werts bei Raumtemperatur zu reduzieren, müsste man die Temperatur von 300 K auf 3 K senken.^[12,13] Es erscheint daher besser, zu versuchen, die Brown'sche Molekularbewegung beim Design molekularer Maschinen zu nutzen, als Strukturen zu ersinnen, die robust dagegen sind. In der Tat hat die Frage, ob und wie die inhärente, im Mikromaßstab auftretende Molekularbewegung gebändigt, zur Erzeugung von Bewegung und zur Leistung von Arbeit in größerem Maßstab genutzt werden kann, Wissenschaftler schon geraume Zeit beschäftigt.

1.2.1. Gedankenexperimente zur Brown'schen Molekularbewegung

Wie Systeme Energie aufnehmen, umwandeln und abgeben, wird von den Gesetzen der Thermodynamik bestimmt. Für jegliche Nutzung der Teilchenbewegung zur Verrichtung von Arbeit sind diese Gesetze daher von zentraler Bedeutung. Der 0. Hauptsatz der Thermodynamik macht eine Aussage über Gleichgewichte, der 1. Hauptsatz handelt von der Gesamtenergie von Systemen und der 3. liefert einen Bezugspunkt für absolute Messungen. Bei allen energetischen Übergängen (von einem Körper auf einen anderen oder von einer Energieform in eine andere) kommt dagegen

der 2. Hauptsatz ins Spiel, der das Bindeglied zwischen den reversible Prozesse beschreibenden Gesetzen der Physik und der eindeutig irreversiblen Natur unseres Universums ist. Gerade dieser 2. Hauptsatz mit seinen häufig der Intuition widersprechenden Auswirkungen bestimmt zahlreiche wichtige Aspekte des Designs solcher molekularer Maschinen, mit denen die Brown'sche Molekularbewegung beherrschbar wird. Überlegungen zu winzigen Maschinen, die Arbeit verrichten können, waren Thema berühmter historischer Untersuchungen zur detaillierten Überprüfung des 2. Hauptsatzes.^[14–18]

1.2.1.1. Der Maxwell'sche Dämon

Gemeinsam mit Ludwig Boltzmann entwickelte der schottische Physiker James Clerk Maxwell die kinetische Theorie der Gase, die eine Beziehung zwischen Wärmeenergie und Bewegung der Teilchen herstellt und zur Entwicklung der statistischen Mechanik führte. Dabei erkannte Maxwell die fundamentale Bedeutung der Statistik für den 2. Hauptsatz, der kurz zuvor von Rudolf Clausius und William Thomson (später Lord Kelvin) formuliert worden war.^[19] Um dies zu verdeutlichen können, ersann Maxwell ein Gedankenexperiment, das als Maxwell'scher Dämon bekannt wurde.^[14,15,20]

Maxwell ging von einem Gas aus, das in einem Behälter eingeschlossen ist. Ein Fluss von Wärme oder Materie in den Behälter oder heraus soll ausgeschlossen sein. Der 2. Hauptsatz der Thermodynamik besagt, dass in einem solchen Behälter die spontane Ausbildung eines Wärme- oder Druckgradienten unmöglich ist, weil damit eine Abnahme der Entropie einhergehen würde. Maxwell teilte den Behälter dann gedanklich durch eine Trennwand in zwei Abschnitte (Abbildung 2). Nachdem er gerade den Nachweis einer statistischen Verteilung der Energie der Gasmoleküle um einen von der Temperatur abhängigen Mittelwert geführt hatte, postulierte Maxwell nun die Anwesenheit eines kleinen Wesens, das die Geschwindigkeit einzelner Moleküle messen kann. Abhängig von der Geschwindigkeit der Moleküle

öffnet oder schließt das Wesen dann ein Loch in der Trennwand, sodass schnellere Moleküle sich bevorzugt in einem Behälterteil ansammeln ($R \rightarrow L$ in Abbildung 2), langsamere im anderen ($L \rightarrow R$ in Abbildung 2). Zu jeder Zeit bleiben die Zahl der Teilchen in jeder Hälfte und die Gesamtenergie des Systems konstant. Wäre der Dämon erfolgreich, würde ein Teil des Systems (hier das „schnelle“ Ende L) heiß werden, der andere (der „langsame“ R) sich abkühlen und ohne die Verrichtung von Arbeit ein Temperaturgradient entstehen, was dem 2. Hauptsatz widerspricht.

Nach der Publikation in *Theory of Heat*^[15b] wurde Maxwells Idee von Thomson weiterentwickelt,^[21] der sie am 16. Februar 1874 vor der Royal Society of Edinburgh vortrug, und einige Wochen später in *Nature* veröffentlichte,^[22] wobei er den Ausdruck „Dämon“ für Maxwells Wesen einführte.^[23] Thomson hatte dabei anscheinend keinen böartigen Kobold im Sinn, sondern eher etwas in Richtung der ursprünglichen Bedeutung des griechischen Worts (*daemon*) als eines übernatürlichen Wesens, das zwischen Menschen und Göttern steht. In Einklang damit empfanden weder Maxwell noch Thomson den Dämon als Bedrohung für den 2. Hauptsatz, sondern als Mittel zur Verdeutlichung seiner Grenzen und zur Darstellung seines statistischen Charakters. Im Gegensatz dazu sahen zahlreiche Forscher später den Dämon als einen Versuch, eine unablässig laufende Maschine zu konstruieren, die durch thermische Fluktuationen angetrieben wird. Der Begriff „Maxwells Dämon“ umfasst heute alle Arten hypothetischer Konstrukte, die den 2. Hauptsatz überwinden sollen, indem einem Wärmereservoir kontinuierlich Energie entzogen und damit Arbeit verrichtet wird.^[14]

Maxwell wies darauf hin, dass das Prinzip des Dämons auch in anderer Weise formuliert werden kann. Beispielsweise könnte ein „Druckdämon“ (Abbildung 2b) Teilchen so sortieren, dass eine größere Zahl an ein Ende eines Behälters gelangt als ans andere. In diesem Fall müsste der Dämon andere Informationen zur Verfügung haben als der Temperaturdämon: statt der Geschwindigkeit eines Teilchens seine Bewegungsrichtung.

1.2.1.2. Szilards Motor

Sowohl Maxwell als auch Thomson war bewusst, dass das Funktionieren dieser Brown'schen Systeme einen „intelligenten“ Dämon als beseeltes Wesen voraussetzen schien, sie verzichteten aber auf eine zahlenmäßige Erfassung seiner Intelligenz. Leo Szilard versuchte dann als erster, eine mathematische Beziehung zwischen der Intelligenz des Dämons und thermodynamischen Parametern des Prozesses herzustellen, indem er die Leistung eines „Druckdämons“ untersuchte (Szilards Motor, Abbildung 3).^[17] Szilard erkannte, dass die Operation, die

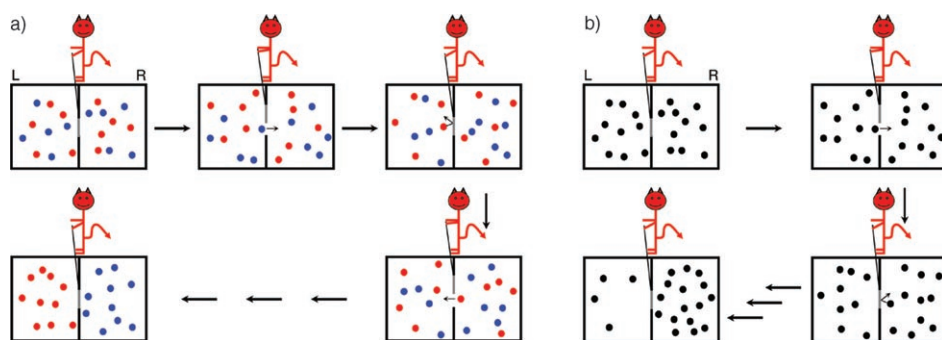


Abbildung 2. a) Der „Temperaturdämon“ von Maxwell, in dem ein Gas mit einheitlicher Temperatur in „heiße“ und „kalte“ Moleküle getrennt wird.^[15] Teilchen, deren Energie höher als die mittlere Energie ist, sind als rote Punkte dargestellt, solche mit niedrigerer durch blaue. Bei keinem der mechanischen Arbeitsschritte verrichtet der Dämon Arbeit: Die Tür bewegt sich reibungslos und wird unendlich langsam geöffnet und geschlossen. Die Darstellung des Dämons außerhalb des Behälters ist willkürlich und wurde von Maxwell nicht vorgegeben. b) Ein Maxwell'scher „Druckdämon“, bei dem ein Druckgefälle dadurch entsteht, dass die Tür nur geöffnet wird, wenn sich ein Teilchen in der linken Kammer ihr nähert.^[15c]

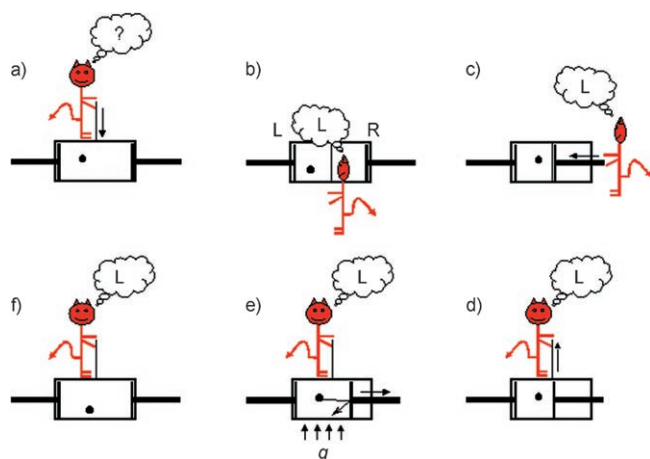


Abbildung 3. Die Maschine von Szilard nutzt einen „Druckdämon“.^[17] a) Anfangs besetzt ein einzelnes Brown'sches Teilchen einen Zylinder, dessen Kolben sich an einem Ende befindet. Reibungslos wird dann eine Trennwand eingeschoben, die den Behälter in zwei Kammern unterteilt (a)→b)). b) Der Dämon analysiert dann, in welcher Kammer sich das Teilchen aufhält. c) Mit dieser Information kann der Dämon den Kolben in der anderen Kammer ohne den Widerstand des Teilchens in Position bringen. d) Die Trennwand wird entfernt und e) das „Gas“ kann expandieren und den Kolben dabei zurückschieben, wobei Arbeit gegen den Kolben und angehängte Lasten geleistet werden kann. Um die vom Kolben aufgenommene Energie zu ersetzen und eine konstante Temperatur aufrecht zu erhalten, muss Wärmeenergie in das System fließen. Um den thermodynamischen Kreislauf zu schließen und die Maschine in den Ausgangszustand zu versetzen, muss die Erinnerung des Dämons darüber, wo sich das Teilchen aufhielt, gelöscht werden (f)→a). Damit die Anwendung eines thermodynamischen Konzepts wie der Entropie auf ein einzelnes Teilchen zulässig und abgesichert ist, müssen viele Szilard-Maschinen eingesetzt werden. Der Mittelwert der Gesamtheit kann dann als repräsentativ für den Zustand des Systems angesehen werden, ähnlich wie der zeitliche Mittelwert eines einzelnen Systems mit vielen Teilchen im Gleichgewicht und in Anlehnung an die Ableitung thermodynamischer Größen mit der statistischen Mechanik.

der Dämon ausführt, auf eine einfache Berechnung zurückgeführt werden kann. Insbesondere stellte er fest, dass der Prozess eine Messung der Bewegung des Teilchens erfordert, die Informationen über seine Richtung und Geschwindigkeit liefert, die abrufbar sein und dann eine Aktion *auslösen* können müssen.^[24]

1.2.1.3. Smoluchowskis Falltür

Marian von Smoluchowski untersuchte als erster rein mechanische Maschinen auf der Basis der Brown'schen Molekularbewegung, die zum Betrieb keines intelligenten Wesens bedürfen. Er stellte sich das Modell von Maxwell mit zwei Gas enthaltenden Kammern vor, ersetzte das vom Dämon überwachte Loch dazwischen aber durch eine mit einer Feder verbundene Falltür (Abbildung 4a).^[16] Ist die Feder nur schwach genug, erscheint eine Öffnung der Tür durch Stöße mit Gasmolekülen möglich, die sich in einer Richtung – aber nicht in der anderen – bewegen (L→R in Abbildung 4a). Dadurch wäre ein bevorzugter Transport von Teilchen in einer Richtung realisiert, der zu einem Druck-

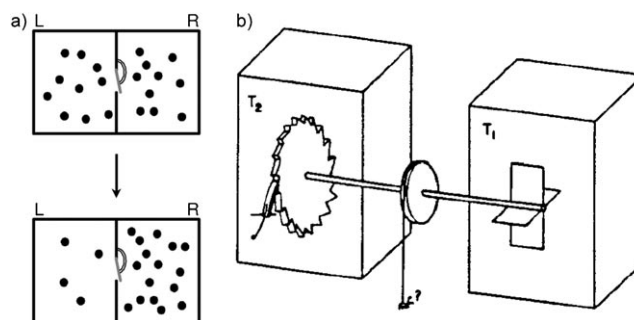


Abbildung 4. a) Bei der Falltür von Smoluchowski handelt es sich um einen „automatischen“ Druckdämon (die Richtungen werden rein mechanisch unterschieden, durch eine Falltür, die sich nur öffnen soll, wenn sie aus einer Richtung getroffen wird, aber nicht aus der anderen).^[16] Wie der Druckdämon in Abbildung 2b bezweckt die Falltür von Smoluchowski einen selektiven Teilchentransport von der linken Kammer in die rechte. Wenn die Falltür aber nicht die Möglichkeit hat, Energie an die Umgebung abzugeben, wird sie sich im thermischen Gleichgewicht mit der Umgebung befinden und daher den größten Teil der Zeit offen stehen. Ein Einfluss auf den Partikeltransport ist dann nicht möglich. Nur selten wird sie geschlossen sein, wenn ein Teilchen von rechts kommt, oder sich nach dem Aufprall eines von links kommenden Teilchens öffnen (wie beabsichtigt). Diese Ereignisse werden aber ausgeglichen durch Schließvorgänge der Tür in den Momenten, in denen sich ein Teilchen aus der rechten Kammer in der Türöffnung befindet und nun in die linke Kammer verschoben wird. Insgesamt ist die Wahrscheinlichkeit für eine Teilchenbewegung von links nach rechts gleich der für eine Bewegung von rechts nach links, die Falltür kann die ihr zugeordnete Aufgabe also nicht adiabatisch ausführen. b) Feynmans Ratsche.^[18] Man könnte vermuten, dass die Brown'sche Molekularbewegung der Gasmoleküle, die auf die Schaufelräder in der rechten Kammer auftreffen, Arbeit verrichten können, indem sie die Asymmetrie der Zähne auf dem Zahnkranz der Ratsche in der linken Kammer nutzen. Während die Feder die Klinke zwischen den Zähnen festhält, dreht sich der Zahnkranz tatsächlich selektiv in der gewünschten Richtung. Wird die Klinke aber ausgerückt, muss sich der Zahnkranz nur ganz geringfügig in die andere Richtung drehen, um sich einen Zahn zurückzubewegen, aber statistisch einen langen Weg, um zum nächsten Zahn zu kommen. Wenn das Schaufelrad und die Ratsche die gleiche Temperatur haben (d. h. $T_1 = T_2$), heben sich beide Ereignisse gegenseitig auf. Ist aber $T_1 \neq T_2$, rotiert das System, angetrieben allein durch die Brown'sche Molekularbewegung der Gasmoleküle. Abdruck von (b) mit freundlicher Genehmigung aus Lit. [18].

gradienten zwischen beiden Kammern führt. Smoluchowski selbst fand heraus (ohne dies beweisen zu können), dass die Falltür die gleiche zufällige thermische Bewegung ausführen würde wie der Rest des Systems, wenn die Energie, die sie durch die Kollisionen aufnimmt, nicht wieder abgegeben werden kann. Sie könnte daher nicht wie geplant als Einwegventil fungieren.

1.2.1.4. Feynmans Ratsche

Richard Feynman griff diese Ideen bei seiner gefeierten Beschreibung einer Miniaturratsche wieder auf und wollte damit zeigen, wie sich der irreversible 2. Hauptsatz der Thermodynamik aus den grundsätzlich reversiblen Bewegungsgesetzen ergibt.^[18] Feynmans Apparat (Abbildung 4b) besteht aus einer Miniaturachse, an deren einem Ende Flügel

angebracht sind, die von einem Gas der Temperatur T_1 umgeben sind. Am anderen Ende befindet sich eine Ratsche, die auf der Temperatur T_2 gehalten wird. Können die zufälligen Oszillationen der Achse, hervorgerufen von den auf die Flügel prallenden Gasmolekülen, durch die Ratsche gerastert und gerichtet werden und zu einer Nettobewegung in einer Richtung führen? Wie Feynman genau analog zu Smoluchowskis Falltür bewies, kann seine Ratsche bei $T_1 = T_2$ keine Energie aus dem Wärmebad aufnehmen und damit Arbeit leisten. Feynman ging allerdings einen Schritt weiter: Wenn das System nicht mit Wärmeenergie Arbeit verrichten kann, womit dann? Er bewies, dass das System als Gleichrichter für thermische Bewegungen fungiert, wenn die Ratsche kühler als die Flügel ist ($T_1 > T_2$), und schlug das Anheben einer hypothetischen Fliege vor, die über ein Gewinde mit der Ratsche verbunden ist.^[25] Die Maschine verletzt natürlich nicht den 2. Hauptsatz, weil Wärme an das die Ratsche umgebende Gasreservoir abgegeben wird und der Temperaturunterschied durch äußere Einflüsse aufrecht erhalten werden muss. Es ist schwierig, ein System molekularer Größe von der Umgebung zu isolieren, ferner können Temperaturgradienten über so kurze Entfernungen nicht aufrechterhalten werden (Abschnitt 1.3). Gleichwohl ist dieses hypothetische Konstrukt der erste plausible Vorschlag für einen molekularen Motor, bei dem die zufälligen thermischen Fluktuationen, die für Systeme dieser Größe charakteristisch sind, nicht vermieden werden sollen, sondern gerade einbezogen und gerichtet. Das entscheidende Merkmal ist hier die Energiezufuhr von außen, nicht um Bewegung hervorzurufen, sondern um das System kontinuierlich oder periodisch aus dem Gleichgewicht zu bringen. Dabei wird ein thermischer Relaxationsprozess aufrechterhalten, der die Brown'sche Molekularbewegung in Richtung Gleichgewicht lenkt.^[26] Dieses Grundkonzept ist der Schlüssel zu molekularen Systemen, die die Brown'sche Molekularbewegung steuern (Abschnitt 1.4).

1.2.2. Bei niedrigen Reynolds-Zahlen arbeitende Maschinen

Eine Gleichrichtung der Brown'schen Molekularbewegung mag der Schlüssel zum Antrieb molekularer Maschinen sein, sie sagt aber noch nichts darüber aus, wie auf Nanometerebene Arbeit verrichtet werden kann und welche Leistung von mechanischen Mikromaschinen zu erwarten ist. Das permanente Vorhandensein der Brown'schen Molekularbewegung ist nicht der einzige Unterschied zwischen Bewegungen auf molekularer Ebene und in der makroskopischen Welt. In letzterer fließen vor allem (von der Masse abhängige) Trägheiten in die Bewegungsgleichungen ein. Die Kräfte, die ein viskoses Medium ausübt (und die von der Teilchendimension abhängen), dämpfen Bewegungen durch die Umwandlung von kinetischer Energie in Wärme. Solange Objekten nicht gezielt Energie zugeführt wird, bewegen sie sich daher nicht. In makroskopischen Maschinen geschieht das oft durch gerichtete Kräfte, durch die sich Maschinenteile in einer bestimmten Weise bewegen. Je kleiner und leichter Objekte werden, desto weniger wichtig wird die Trägheit für Bewegungen, und die Viskosität tritt in den Vordergrund. Dieser Effekt kann durch die Reynolds-Zahl R – ein Verhältnis zwischen den Trägheits- und Viskositätskräften –

quantitativ ausgedrückt werden. Gleichung (1) gibt den Zu-

$$R = \frac{a v \rho}{\eta} \quad (1)$$

sammenhang für ein Teilchen der Länge a wieder, das sich mit der Geschwindigkeit v in einem Medium mit der Viskosität η und der Dichte ρ bewegt.^[27]

Die Größe eines Objekts beeinflusst die Art seiner Bewegung schon weit oberhalb des Nanometerbereichs. Sogar bei mesoskopischen Bakterien (mit ca. 10^{-5} m Länge) dominieren die Viskositätskräfte. Auf der Ebene von Molekülen sind die Reynolds-Zahlen extrem klein (ausgenommen in Gasen bei niedrigem Druck oder möglicherweise in Leerräumen im Gitter von Festkörpern), daher reicht bei Molekülen oder Teilen davon, anders als in der makroskopischen Welt, ein anfänglicher „Anstoß“ nicht aus, und der Impuls ist irrelevant. Die Bewegung molekularer Objekte wird gänzlich durch die Kräfte bestimmt, die in genau diesem Moment auf das Teilchen wirken, gleich ob es sich um äußere Kräfte, Einflüsse der Viskosität oder zufällige thermische Störungen aufgrund der Brown'schen Molekularbewegung handelt. Außerdem sind Gravitationskräfte bei den kleinen Massen nanoskopischer Objekte unerheblich. Die physikalischen Gesetzmäßigkeiten, die für dynamische mechanische Vorgänge in beiden Größenbereichen gelten, sind völlig unterschiedlich. Daher müssen auch die Mechanismen, die Motoren zu gesteuerten Transporten oder Vorschub befähigen, jeweils andere sein. Wegen des großen Verhältnisses von Oberfläche zu Volumen bei Molekülen sind diese auch inhärent klebrig, was einen großen Einfluss auf die Organisation und Wechselwirkung molekularer Maschinen hat. Daraus lässt sich eine Faustregel ableiten: makroskopische Maschinen können zwar Vorbilder für die Funktionalitäten molekularer Maschinen sein, es ist aber wahrscheinlich nachteilig, eine weitgehende Analogie der Wirkmechanismen anzunehmen, denn die „Spielregeln“ bei großen und kleinen Längenmaßstäben sind einfach zu unterschiedlich.^[1m,12,13,28]

1.3. Erkenntnisse aus der Biologie

Trotz all dieser Hürden ist Hilfe nah, denn trägfähige Konzepte für molekulare Motoren und Maschinen sind überall um uns herum anzutreffen: Die Natur hat bereits eine funktionierende molekulare Nanotechnologie hervorgebracht, die mit erstaunlichem Erfolg in nahezu jedem wichtigen biologischen Vorgang eingesetzt wird.^[11] Eine grobe Vorstellung davon, wie die Natur die Fragen nach Größenordnung, Umgebung, Gleichgewicht, Brown'scher Molekularbewegung und Viskosität beantwortet hat, kann bei der Suche nach synthetischen molekularen Maschinen und deren Einsatzmöglichkeiten hilfreich sein.

Die Membranen von Zellen und ihre Organellen grenzen zelluläre Prozesse voneinander ab, sodass lebenswichtige Ungleichgewichte aufrecht erhalten werden. Vielfältige Funktionalitäten in diesen lipophilen Barrieren erleichtern die Bewegung von Ionen und polaren Molekülen durch Kanäle, Relais oder mobile Trägermoleküle.^[29] Die An-

triebsenergie für die Bewegungen zwischen den Kompartimenten kann durch mehrere Mechanismen bereitgestellt werden. Dazu gehören die passive Diffusion entlang eines Konzentrationsgradienten und die Nutzung eines elektrochemischen Gradienten (eines elektrischen Transmembranpotentials, eines Konzentrationsgradienten oder, meistens, einer Kombination aus beiden) einer anderen Spezies. Solche „Gradientenpumpen“ transportieren eine Spezies auf Kosten eines anderen Gradienten gegen ihren Konzentrationsgradienten. Beide Spezies können sich in der gleichen (Symport) oder in entgegengesetzten Richtungen bewegen (Antiport). Wenn ein elektrisches Potential die einzige Energiequelle ist, passiert nur eine Spezies die Membran (Uniport). Diese Prozesse werden durch ausgefeilte Steuerungsmechanismen überwacht, die auf einen Stimulus hin hochselektive Kanäle öffnen oder schließen oder Trägermoleküle und Cotransporter aktivieren. All diesen Prozessen ist die Relaxation entlang eines elektrochemischen Transmembrangradienten in Richtung auf das thermodynamische Gleichgewicht gemein.

Es sind weniger Ionenpumpen bekannt, die primäre Konzentrationsgradienten aufrechterhalten, die dann für sekundäre Transportprozesse genutzt werden. Diese mechanischen Transmembraneinheiten setzen die Energie ungerichteter chemischer Reaktionen (am häufigsten der Hydrolyse von ATP durch die ATPasen) in einen Vektortransport von Ionen gegen einen elektrochemischen Gradienten um. Der genaue Mechanismus dieser Vorgänge wird zurzeit noch untersucht, bestimmte Grundprinzipien zeichnen sich aber schon ab. Insbesondere müssen Änderungen in der Bindungsaffinität selektiver Bindungsstellen im Transmembranbereich der Pumpe mit Konformationsänderungen gekoppelt sein, die den Zugang zu diesen Stellen von beiden Seiten der Membran modulieren, sodass die Bewegung nur in der gewünschten Richtung verläuft.^[30]

Kürzlich wurde die Struktur einer Reihe von Verbindungen aufgeklärt, die die Grundzüge dieses Mechanismus bei der Ca^{2+} -ATPase-Pumpe des sarkoplasmatischen Retikulums erkennen lassen.^[31] Calciumionen werden von zwei hochaffinen Zentren gebunden, die vom Cytoplasma aus zugänglich sind (B, Abbildung 5). Die Phosphorylierung des Enzyms durch ATP führt dann zu einer Konformationsänderung, die den Zugang von beiden Seiten abschottet (Ein-

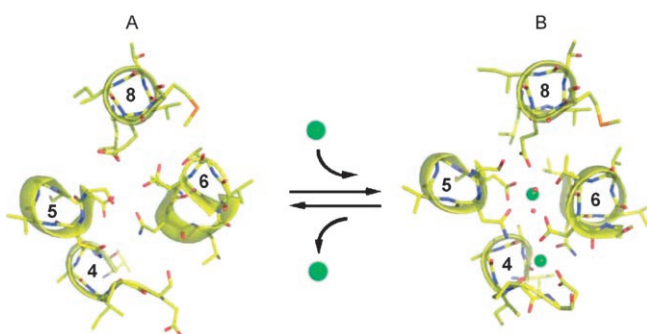


Abbildung 5. Kristallstruktur des calciumbindenden Teils der Ca^{2+} -ATPase in den Konformationen mit niedriger (A) und hoher (B) Affinität für Calciumionen (grün).^[31] Die Ziffern beziehen sich auf spezifische Proteinhelices. Abdruck der Kristallstrukturbilder mit freundlicher Genehmigung aus Lit. [30b].

rasten der Ratsche^[32]). Gleichzeitig mit der Freisetzung von ADP tritt eine weitere Konformationsänderung ein, durch die sich der Zugang von der Lumen-Seite her öffnet und die Ca^{2+} -bindenden Reste voneinander trennt (A, Abbildung 5). Die Calciumionen werden dann freigesetzt (Freigabe der Ratsche^[32]) und gegen Protonen ausgetauscht, die anschließend durch die Bindung eines Wassermoleküls vor dem Lumen isoliert wird. Unter Freisetzung von Phosphat wird der Anfangszustand wieder hergestellt, und die Ca^{2+} -Bindungsstellen werden erneut vom Cytoplasma aus zugänglich. Die Abläufe bei den anderen ATPasen folgen vermutlich einem ähnlichen Mechanismus.

Das Pumpen von Protonen durch die Energie umwandelnden Membranen von Mitochondrien, Chloroplasten und photosynthetisierenden oder aeroben Bakterien ist ein besonders wichtiger Vorgang, weil dabei die protonmotorische Kraft entsteht, ohne die die ATP-Synthase nicht arbeiten kann (und die auch direkt oder indirekt die Energie für den sekundären Transport anderer Spezies durch diese Membranen zur Verfügung stellt). Für dieses Pumpen hat die Natur überraschend vielfältige Wege gefunden (im Unterschied dazu ähneln sich die ATP-Synthasen außerordentlich stark).^[33] Meist entstehen die elektrischen Transmembranpotentiale über ladungsgetrennte Zustände und durch Elektronentransfers. Insgesamt verschiebt also eine gerichtete elektrochemische Kraft die Protonen (wobei es Parallelen zu sekundären Gradientenpumpprozessen gibt). Gleichzeitig mit dem Protonentransport werden die Redoxzentren durch Prozesse regeneriert, die häufig „Redoxschleifen“ oder „Mitchell-Schleifen“ genannt werden.^[34] Bislang ist nur ein Molekül bekannt, bei dem die Lichtenergie durch einen rein konformativen Pumpmechanismus direkt in die protonmotorische Kraft umgewandelt zu werden scheint: Bakteriorhodopsin, das Photosynthesezentrum bestimmter Purpurbakterien.^[35] Auch bei diesem Prozess sind noch nicht alle Details bekannt, es scheint aber eine Korrelation zwischen Konformationsänderungen, die die Richtung festlegen, in der die Protonen sich bewegen können, und der Affinität (d. h. dem pK_s -Wert) der Bindungsstellen zu geben.^[36]

In der Natur werden molekulare Maschinen auch zum Transport innerhalb von Zellen eingesetzt (z. B. Kinesin oder Dynein), ferner zur Positionsänderung ganzer Organismen oder ihrer Teile (z. B. Myosin oder der bakterielle Flagellenmotor), zur Bearbeitung von DNA und RNA (z. B. Helicasen oder Polymerasen), zur Synthese von ATP mithilfe der protonmotorischen Kraft (ATP-Synthase) und für zahlreiche weitere Zwecke. Über die Wege, auf denen diese molekularen Maschinen ihre Aufgabe erfüllen, ist inzwischen viel bekannt, einige mechanistische Details harren aber noch der Aufklärung.^[11]

Es gibt zahlreiche grundsätzliche Unterschiede zwischen biologischen molekularen Maschinen und synthetischen makroskopischen Maschinen. Beim Design synthetischer molekularer Maschinen sind unserer Ansicht folgende Aspekte von biologischen molekularen Maschinen am wichtigsten:

- 1) Biologische Maschinen sind nachgiebig, nicht starr.
- 2) Sie arbeiten nahe bei Raumtemperatur (Wärmeenergie wird fast augenblicklich wieder abgegeben, Temperaturgradienten können daher nicht genutzt werden).

- 3) Biologische Motoren nutzen entweder die chemische Energie bei Bindungsbildung und -bruch in ATP, NADH und NADPH oder Konzentrationsgradienten.
- 4) Biologische Maschinen arbeiten in Lösung oder auf Oberflächen und in einem Medium mit hoher Viskosität.
- 5) Die Natur nutzt die Brown'sche Molekularbewegung, statt sie einzudämmen. Biomolekulare Maschinen benötigen keine chemische Energie, um Bewegungen anzutreiben (ihre Bestandteile sind ohnehin ständig in Bewegung), sondern sie steuern diese Bewegung. Die konstante thermische Bewegung und kleine „Reaktionsgefäße“, wie Zellen oder Zellorganellen, bewirken, dass sich molekulare Maschinen trotz der hohen Viskosität sehr schnell mit ihren Substraten und ihrem Treibstoffen vermischen.
- 6) Wegen der hohen Viskosität des Mediums und der konstanten thermischen Bewegung haben biologische Maschinen keine glatten, reibungsarmen Oberflächen. In molekularen Maschinen kann es ohnehin keine glatten Oberflächen geben, da die Komponenten von der Größe der elementaren Einheit der Materie, des Atoms, sind.
- 7) Die Bauweise biologischer Motoren und mobiler Maschinen (z.B. mit Schienen) unterstützt die Beschränkung der Freiheitsgrade der Maschinenteile und/oder des Substrats. Die molekulare Maschine und das Substrat, auf das sie einwirkt, bleiben während des Betriebs der Maschine kinetisch assoziiert. Beispielsweise kann Kinesin nur fehlerfrei funktionieren, wenn es einen Mikrotubulus entlang „läuft“, und sich nicht nur an unterschiedlichen Stellen daran bindet, sich also vollständig löst, in Wechselwirkung mit dem umgebenden Medium tritt und erneut bindet. In ähnlicher Weise schließen Pumpen Ionen im Innern ein, diese können daher vorübergehend nicht mehr mit anderen außerhalb der Maschine wechselwirken.
- 8) Arbeitsweise und Struktur biologischer Maschinen werden durch (inter- und intramolekulare) nichtkovalente Wechselwirkungen bestimmt, an denen oft das wässrige Medium beteiligt ist.
- 9) Biologische Maschinen entstehen durch eine Kombination zahlreicher paralleler Synthese- und Selbstorganisationsschritte aus relativ wenigen unterschiedlichen Bausteinen: Aminosäuren, Nucleinsäuren und Sacchariden.
- 10) Lebende Organismen funktionieren weit vom Gleichgewicht entfernt. Diesem Zustand wird durch die räumliche Trennung von Prozessen in Zellen, Vesikeln und Organellen Rechnung getragen.

Wir sollten auch bedenken, dass die Mechanismen und Funktionen biomolekularer Maschinen durch die Evolution eingeschränkt sind. Über Jahrmilliarden haben sich Maschinen entwickelt, deren Komplexität durch rationale Ansätze noch nicht erreicht werden kann. Doch die Evolution nimmt stets nur kleine Veränderungen vor und hält oft an einer ersten erfolgreichen Lösung fest. Menschen, die molekulare Maschinen entwickeln, verfügen über viel größere chemische Möglichkeiten, Arbeitsbedingungen und, wie wir sehen werden, einen innovativen Entwicklungsansatz.

Die Erfassung der Charakteristika biologischer Maschinen kann zwar allgemeine Hinweise für die Synthese molekularer Apparate liefern, die mechanische Bewegungen ausführen, bislang sind aber nur wenige Details ihrer Funktionen verstanden. Wie bewirkt eine mechanisch ungerichtete chemische Reaktion, die Umsetzung von ATP in ADP, eine gerichtete Bewegung von Calciumionen durch die Ca^{2+} -ATPase? Wie verlaufen die Konformationsänderungen, durch die selektive Bindungsstellen entstehen oder verloren gehen? Warum bewegen sich die einzelnen Peptid-Untereinheiten, die dies verursachen, in exakt dieser Reihenfolge? Wie sehen die Zugänge aus, die die Bindungsstellen mit dem umgebenden Medium verbinden? Welche Rolle spielen die Kinetik und Thermodynamik jeder Aminosäure für diesen Mechanismus? Die Untersuchung einfacher synthetischer Systeme könnte hilfreich sein, um die genaue Arbeitsweise der komplexen biologischen Motoren und Maschinen zu erkennen. Ebenso kann die Aufklärung der Funktionsweise biologischer Maschinen für das Design künstlicher Systeme nur nützlich sein. Zurzeit kommen die meisten detaillierten Informationen über die Abläufe bei synthetischen molekularen Maschinen allerdings nicht aus der Biologie, sondern aus der statistischen Mechanik von Ungleichgewichten.

1.4. Erkenntnisse aus Physik, Mathematik und statistischer Mechanik

1.4.1. Störung des detaillierten Gleichgewichts

Das Prinzip des detaillierten Gleichgewichts^[37] besagt, dass die Übergänge zwischen zwei Zuständen, die sich im Gleichgewicht befinden, in beide Richtungen gleich schnell sein müssen, der Nettofluss also Null ist. Dies schließt die Aufrechterhaltung von Gleichgewichten durch Kreisprozesse wie $A \rightarrow B \rightarrow C \rightarrow A$ statt $A \rightleftharpoons B + B \rightleftharpoons C + C \rightleftharpoons A$ aus^[12] und ist der formale Ausdruck für die Tatsache, dass Maschinen wie Smoluchowskis Falltür und Feynmans Ratsche nicht adiabatisch arbeiten können. Bei Systemen im Ungleichgewicht (z.B. Feynmans Ratsche mit $T_1 \neq T_2$) liegt allerdings kein „detailliertes Gleichgewicht“ vor, und im Zuge der spontanen Annäherung ans Gleichgewicht kann insgesamt Arbeit verrichtet werden.

Um die Mechanismen mechanischer Maschinen in Maßstäben, bei denen die Brown'sche Molekularbewegung nicht vernachlässigbar ist, zu verstehen, ist es hilfreich, zu untersuchen, warum Arbeit nur dann durch einen zufälligen Austausch zwischen zwei Zuständen verrichtet werden kann, wenn kein detailliertes Gleichgewicht vorherrscht. Mit einem einfachen Vergleich lässt sich verdeutlichen, warum das Gleichgewicht in einem System, in dem Übergänge stattfinden, bestehen bleibt, und wie es durchbrochen werden kann. Stellen Sie sich eine Waage mit zwei Waagschalen vor, auf denen viele Ameisen herumlaufen, die zufällig von einer Schale in die andere wechseln. Die Waage wird dann statistisch ausbalanciert (wobei der Waagenbalken nicht notwendigerweise horizontal stehen muss) und bei einem konstanten Neigungswinkel mehr oder weniger in Ruhe sein. Selbst wenn plötzlich eine Barriere errichtet wird, die den Ameisen den Weg von einer Schale zur anderen versperrt (und den Aus-

tausch verhindert, den ein Gleichgewicht voraussetzt), bleibt die Balance erhalten. Werden aber dann weitere Ameisen auf einer der Schalen abgesetzt, wird die Balance gestört, und der Waagenbalken wird sich neigen. Beim Entfernen der Barriere nehmen die Ameisen ihre Wanderung wieder auf (sofern sie die Schwerkraft überwinden können), und das Gleichgewicht – und die Balance – werden sich schließlich wieder einstellen. Selbst wenn keine Barriere vorhanden ist, wird die Waage kurzzeitig aus der Balance geraten, wenn plötzlich Ameisen auf einer Schale abgesetzt werden. Nach kurzer Zeit sind Gleichgewicht und Balance dann wieder hergestellt. Bei der Rückkehr eines im Ungleichgewicht befindlichen Systems ins Gleichgewicht kann Arbeit verrichtet werden. So könnte die mit einer Gleichgewichtseinstellung einhergehende Nettoverschiebung des Waagenbalkens zur Anhebung einer Feder genutzt werden, die an einer Waagschale befestigt ist. Für Maschinen mit Dimensionen in der Größenordnung der Brown'schen Molekularbewegung ist eine Störung des detaillierten Gleichgewichts der Schlüssel zur Arbeitsfähigkeit.

Während des letzten Jahrzehnts sind in der Mathematik (besonders der Spieltheorie) und der statistischen Physik der Ungleichgewichte eine Reihe leistungsfähiger Formalismen ausgearbeitet worden, die erklären, wie aufgrund ungerichteter periodischer oder statistischer Störungen des Systems ein gerichteter Transport Brown'scher Teilchen über periodische Potentialflächen möglich ist.^[38,39] Jedem Brown'schen Ratschen- oder Antriebsmechanismus liegen drei Komponenten zugrunde:^[39b] 1) ein Zufallselement,^[40] 2) eine Energiezufuhr zur Vermeidung eines Konflikts mit dem 2. Hauptsatz der Thermodynamik und 3) eine Asymmetrie des Potentials an Energie oder Information in der Dimension, in der die Bewegung abläuft.^[41] Die zentrale Rolle von Ratschen-Mechanismen für die Funktion biologischer Motorproteine wird inzwischen allgemein anerkannt.^[42,43] Auch die Entwicklung von Apparaten zum Transport und zur Trennung von mesoskopischen Teilchen und von Makromolekülen, von Mikrofluidpumpen und von Quanten- und elektronischen Anwendungen gelang auf diesem Weg.^[43,44] Bei molekularen Motoren und anderen Maschinen kann die Brown'sche Molekularbewegung des Substrats oder der Maschinenteile das Zufallselement sein. Die anderen beiden Anforderungen (Energie und Anisotropie) lassen sich je nach der Art des fluktuationsgetriebenen Transportmechanismus in unterschiedlicher Weise erfüllen.

1.4.2. Fluktuationsgetriebene Transportmechanismen

Theoretisch sind zahlreiche fluktuationsgetriebene Maschinen („Brown'sche Ratschen“) denkbar: Blitzratschen, Kippratschen, Seebeck-Ratschen, Verschieberatschen, Hamilton-Ratschen, Temperaturreatschen und entropische Ratschen.^[39] Diese Maschinen können in vielfältiger (und sich teilweise überlappenden) Weise klassifiziert und gruppiert werden, und zwischen Mechanismen, die in chemischer Hinsicht nicht unterscheidbar sind, kann anhand der physikalischen Gegebenheiten oft doch differenziert werden. Obwohl es (wenigstens uns) nicht klar ist, wie einige dieser Mechanismen auf molekularer Ebene realisiert werden könnten, ergeben sich häufig doch klare Entwicklungsziele für Syn-

thesechemiker. Die Details der einzelnen Mechanismen sind in der physikalischen Literatur genau beschrieben worden, daher werden wir uns hier auf einige Varianten beschränken, die für chemische Systeme besonders geeignet erscheinen. Wir unterscheiden hier zwischen zwei Oberklassen von Mechanismen: Energieratschen (mit den beiden Grundtypen pulsierender Ratschen und Kippratschen, über die kürzlich in einem Aufsatz von Reimann^[39f] umfassend berichtet wurde), und Informationsratschen, die in der physikalischen Literatur viel seltener erwähnt werden, die aber von Parrondo, Astumian und anderen untersucht wurden.^[39h,42b,45] Energie- und Informationsratschen steuern die Bewegung Brown'scher Substrate.^[46] Ferner liefern sie Anhaltspunkte (Abschnitt 1.4.3 und 4.4) dafür, wie sich chemische Maschinen konstruieren lassen, die komplexere Funktionen als die eines einfachen Schalters ausüben und Aufträge durch die Steuerung von (Co-)Konformationsänderungen von Molekülen im Ungleichgewicht abarbeiten können.

1.4.2.1. Pulsierende Ratschen^[39f]

Bei pulsierenden Ratschen weist die Potentialfläche, unabhängig von der Position des Teilchens, eine periodische oder statistische Verteilung von Minima und Maxima auf. Im einfachsten Fall kann der Potentialverlauf als asymmetrische Sägezahnkurve angesehen werden, deren Signal wiederholt an- und abgeschaltet wird, und zwar schneller, als die Brown'schen Teilchen über mehr als nur einen kleinen Teil der Potentialfläche diffundieren können („An-aus“-Ratsche, Abbildung 6). Das Ergebnis ist ein gerichteter Transport der Teilchen über die Oberfläche (von links nach rechts in Abbildung 6).

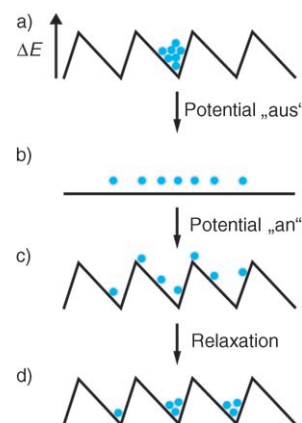


Abbildung 6. Eine „An-aus“-Ratsche als Beispiel für eine pulsierende Ratsche.^[39f] a) Die Brown'schen Teilchen befinden sich anfangs in Energieminima der Potentialfläche, die Höhe der Energiebarriere ist $\gg k_B T$. b) Nach Abschalten des Potentials diffundieren die Teilchen, angetrieben durch die Brown'sche Molekularbewegung, kurze Zeit (viel kürzer, als für die Einstellung eines globalen Gleichgewichts erforderlich ist) frei umher. c) Nach dem Wiederanschalten des Potentials ist die Wahrscheinlichkeit für ein Teilchen, im rechts benachbarten Potentialtopf gefangen zu sein, wegen der Asymmetrie des Potentials größer als für das nächste Minimum zur linken. Bei diesem Schritt nimmt die Energie der Teilchen zu. d) Bei der Relaxation in die lokalen Minima (unter Abgabe von Wärme) bewegen sich die Partikel im Mittel nach rechts. Durch eine Wiederholung von (b)–(d) setzt sich dieser Vorgang schrittweise fort.

Generell kann jedes asymmetrische periodische Potential regelmäßig oder statistisch variiert werden und zu einem Ratscheneffekt führen (diese Mechanismen werden allgemein als Ratschen „mit fluktuierendem Potential“ bezeichnet). Wie auch bei den einfachen „An-aus“-Ratschen wird bei den meisten Systemen zwischen zwei unterschiedlichen Potentialen hin- und hergeschaltet, diese Ratschen werden daher häufig als „Blitz“-Ratschen bezeichnet. Ein klassisches Beispiel ist in Abbildung 7 wiedergegeben. Diesem kommt besondere Bedeutung zu, weil sich damit einige biologische Prozesse erklären lassen^[42b] und weil es die Grundlage für einen [2]Catenan-Rotationsmotor bildet (Abschnitt 4.6.3). Aus physikalischer Sicht handelt es sich dabei um eine asymmetrische Potentialfläche (mit einer periodischen Folge je zweier unterschiedlicher Minima und Maxima), entlang der ein Brown'sches Teilchen gerichtet transportiert wird, indem sequenziell jeder Satz von Minima und Maxima energetisch

angehoben und abgesenkt wird. Ausgangspunkt für die Bewegung des Teilchens ist ein grüner oder orangefarbener Potentialtopf (Abbildung 7a oder 7c). Eine Anhebung der Energieminima bei gleichzeitiger Absenkung derjenigen der benachbarten Potentialtöpfe liefert den Impuls für eine Positionsänderung des Teilchens durch die Brown'sche Molekularbewegung (Abbildung 7b→7c oder 7d→7e). Durch die gleichzeitige (oder vorherige) Änderung der relativen Höhen der Energiebarrieren zu den nächsten Minima ist die Kinetik der Brown'schen Molekularbewegung in beiden Richtungen unterschiedlich und das Teilchen wird von links nach rechts transportiert. Die Position des Teilchens beeinflusst dabei nicht die Reihenfolge, in der die Energieminima und -maxima sich ändern (sowie ob oder wann das geschieht). Ebenso wenig muss die Potentialänderung regelmäßig erfolgen. Solange die beiden Sätze von Minima und Maxima wiederholt in der gleichen Richtung modifiziert werden, wird das Teilchen dazu neigen, sich in Abbildung 7 von links nach rechts zu bewegen, obwohl gelegentlich auch ein Transport in die „falsche“ Richtung eintreten kann.

Die grundlegenden Anforderungen an pulsierende Ratschen können auch anders erfüllt werden. Ein Potential wie das in Abbildung 7a kann sich gerichtet mit einer bestimmten Geschwindigkeit verschieben. Die betreffenden Systeme werden deswegen häufig als „Wanderpotential“-Ratschen bezeichnet. Das Prinzip ähnelt stark demjenigen makroskopischer Apparaturen wie der archimedischen Schraube, beim Auftreten thermischer Fluktuationen weisen diese Systeme aber die Charakteristika Brown'scher Ratschen auf. Es besteht eine enge Verwandtschaft zu Kippratschen (siehe Abschnitt 1.4.2.2). Weder ein asymmetrisches Potential noch thermische Fluktuationen sind dabei zwingend notwendig, denn man kann sich ein Teilchen vorstellen, das auf einer Welle reitet, die sich über die Oberfläche einer Flüssigkeit bewegt. Dieser Mechanismus bildet den Übergang zwischen fluktuationsgetriebenen Transporten und solchen aufgrund von Potentialgradienten. Die Übergänge zwischen beiden sind fließend, und wo genau ein betreffendes System anzusiedeln ist, hängt vom Einfluss der thermischen Fluktuationen und der räumlichen Asymmetrie unter den gewählten Bedingungen ab. Aus der Sicht der Chemie sind Wanderpotentialmechanismen für feldgetriebene Prozesse (Abschnitt 5) und selbstgetriebene Mechanismen (Abschnitt 6) am wichtigsten. In Abschnitt 7 werden einige Situationen vorgestellt, in denen die Balance zwischen zufälligen Fluktuationen und einer gerichteten äußeren Triebkraft stark zugunsten letzterer verschoben ist. Die Wanderbewegung muss nicht kontinuierlich verlaufen, sondern kann auch aus diskreten Schritten bestehen. Kontinuierlich wandernde Potentiale, die, zufällig oder regelmäßig, Strecken von der mehrfachen Länge ihrer Periode „überspringen“ können, können eingesetzt werden, um der inhärenten Vorzugsrichtung der wandernden Welle auszuweichen. Es wurde nachgewiesen, dass die Dynamik des Ratschenmechanismus dadurch nahezu unbeeinflusst bleibt. Letztlich kann dies auf dichotome Schaltvorgänge zwischen zwei räumlich gegeneinander verschobenen Potentialen zurückgeführt werden, die ansonsten identisch sind. Dies ähnelt stark der Situation bei Schaukelratschen (siehe unten) und ist auch für unidirektionale Motoren wichtig (Abschnitt 2.2).

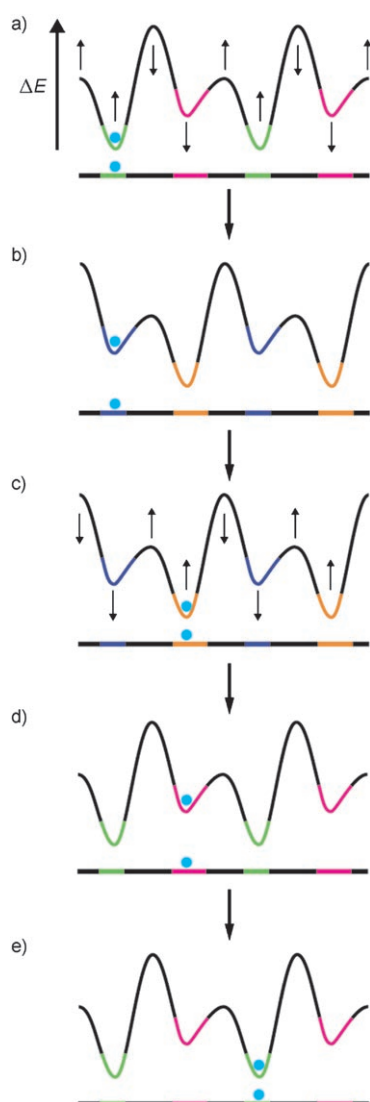


Abbildung 7. Eine Blitzratsche zum Transport Brown'scher Teilchen auf einer oszillierenden Potentialfläche.^[42b] Genauere Angaben zur Arbeitsweise enthält der Haupttext.

1.4.2.2. Kippratschen^[39f]

Bei diesem Typ molekularer Maschinen verändern sich die Potentiale nicht, und das detaillierte Gleichgewicht wird durch eine ungerichtete Triebkraft durchbrochen, die auf die Brown'schen Partikel einwirkt. Vielleicht die offenkundigste derartige Kraft ist die Wärme; daher werden molekulare Ratschen, die auf periodischen oder stochastischen Temperaturänderungen beruhen, allgemein „Temperatur“- oder „Diffusions“-Ratschen genannt. In seiner einfachsten Form (Abbildung 8) ähnelt der Mechanismus sehr demjenigen der „An-aus“-Ratschen. Anfänglich steht nur wenig Wärmeenergie zur Verfügung, und die Teilchen können die Energiebarrieren nicht ohne weiteres überwinden. Bei einem plötzlichen Temperaturanstieg wird der Wert von $k_B T$ viel größer als die Energiedifferenz zwischen Minima und Maxima; die Teilchen können dann frei über die Potentialfläche diffundieren (Abbildung 8b). Eine Rückkehr zur ursprünglichen, niedrigeren Temperatur (Abbildung 8c) ist gleichbedeutend mit einer Wiederherstellung der Situation in Abbildung 6c, und die Zahl der Partikel, die sich in den Potentialtopf rechts befinden haben, wird größer sein als die Zahl im linken. Daraus lässt sich schließen, dass Temperaturänderungen bei allen Prozessen, die eine asymmetrische Potentialfläche aufweisen, zu Ratscheneffekten führen könnten.^[47] In einem

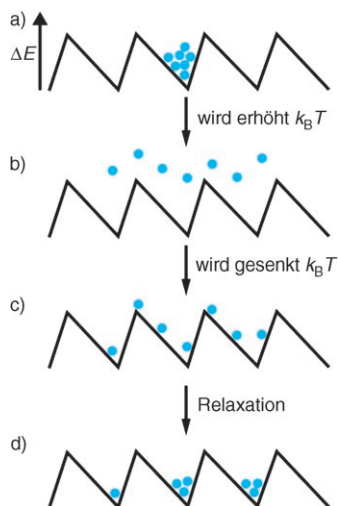


Abbildung 8. Eine Temperatur- oder Diffusionsrutsche.^[39f] a) Zunächst befinden sich die Teilchen in einem Energieminimum mit der Energiebarriere $\gg k_B T_1$. b) Die Temperatur wird erhöht, und die Höhe der Barriere wird nun $\ll k_B T_2$; für kurze Zeit (nicht lange genug, als dass sich ein globales Gleichgewicht einstellen könnte) können die Partikel nun frei diffundieren. c) Die Temperatur wird wieder auf T_1 gesenkt; wegen der Asymmetrie des Potentials ist für jedes Teilchen die Wahrscheinlichkeit, in den rechts benachbarten Topf zu gelangen, höher als in das linke Minimum. d) Bei der Relaxation unter Wärmeabgabe bewegen sich die Teilchen im Mittel nach rechts. Dieser Vorgang setzt sich bei Wiederholungen von (b)–(d) schrittweise fort. Die Ähnlichkeit zwischen diesem Mechanismus und dem der „An-aus-Ratsche“ in Abbildung 6 ist offenkundig.

ergie zur Verfügung, und die Teilchen können die Energiebarrieren nicht ohne weiteres überwinden. Bei einem plötzlichen Temperaturanstieg wird der Wert von $k_B T$ viel größer als die Energiedifferenz zwischen Minima und Maxima; die Teilchen können dann frei über die Potentialfläche diffundieren (Abbildung 8b). Eine Rückkehr zur ursprünglichen, niedrigeren Temperatur (Abbildung 8c) ist gleichbedeutend mit einer Wiederherstellung der Situation in Abbildung 6c, und die Zahl der Partikel, die sich in den Potentialtopf rechts befinden haben, wird größer sein als die Zahl im linken. Daraus lässt sich schließen, dass Temperaturänderungen bei allen Prozessen, die eine asymmetrische Potentialfläche aufweisen, zu Ratscheneffekten führen könnten.^[47] In einem

chemischen Beispiel sollte sich daher die Rotation einer chiralen Gruppe um eine kovalente Bindung auf diese Weise prinzipiell unidirektional gestalten lassen. Auf diesen Ansatz gehen wir bei der Beschreibung einer molekularen Ratsche in Abschnitt 2.1.2 näher ein.

Eine nicht gerichtete Triebkraft entsteht auch, wenn eine gerichtete Kraft periodisch so einwirkt, dass sich im zeitlichen Mittel die Lenkungswirkung aufhebt. Dann ergibt sich eine „Schaukel“-Ratsche, deren einfachste Form in Abbildung 9

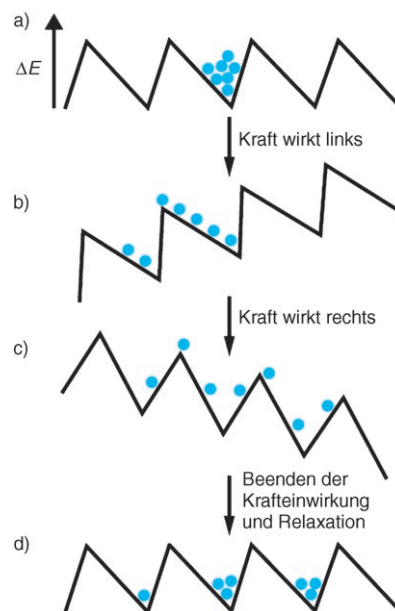


Abbildung 9. Eine Schaukelrutsche.^[39f] a) Die Brown'schen Teilchen befinden sich anfangs in einem Minimum auf der Potentialfläche mit der Energiebarriere $\gg k_B T$. b) Links wirkt eine gerichtete Kraft. c) Eine entsprechende Kraft wirkt rechts. d) Beenden der Krafteinwirkung und eine Relaxation zum lokalen Energieminimum führen zu einer Bewegung der Partikel im Mittel nach rechts. Durch eine Wiederholung von (b)–(d) setzt sich dieser Vorgang schrittweise fort.

wiedergegeben ist. Die periodische Wirkung einer Triebkraft (dies kann z. B. bei geladenen Teilchen ein äußeres Feld sein) nach links und anschließend nach rechts ermöglicht es den Teilchen, die Barrieren zu überwinden, und ein Transport findet statt. Auch hier ist eine Bewegung über die steilere Barriere viel wahrscheinlicher, weil eine kürzere Strecke zurückzulegen ist. Physikalisch ist ein derartiger Mechanismus äquivalent mit einer Neigung des Ratschenpotentials in die eine und dann in die andere Richtung. Wenn die Triebkraft groß genug ist und kontinuierlich in eine Richtung wirkt, entspricht dies einem Arbeitshub, und thermische Fluktuationen sind dann nicht erforderlich.

Schaukelratschen, bei denen die Triebkraft eine Form statistischen Rauschens ist, werden als „fluktuierende“ Ratschen (und in bestimmten Fällen auch als „Korrelations“-Ratschen) bezeichnet. Kippratschen lassen sich auch bei symmetrischem Potential realisieren, wenn die Störung zu einer räumlichen Asymmetrie führt (wodurch sie den Wan-

derpotential-Modellen in Abschnitt 1.4.2.1 sehr ähnlich werden). Dies ist für Systeme mit periodischer Krafteinwirkung leicht einzusehen (beispielsweise, wenn das erwähnte elektrische Feld länger in einer Richtung wirkt als in der anderen), schwieriger aber für statistische Triebkräfte. Im Allgemeinen werden diese Mechanismen „asymmetrische“ Kippratschen genannt.

1.4.2.3. Informationsratschen^[39h, 42b, 45]

Bei pulsierenden und Kipp-Energieratschen wirken Störungen unabhängig von der Position des Teilchens auf die gesamte Potentialfläche – oder auf die Wechselwirkungen des Teilchens mit ihr – ein, während die Periodizität des Potentials unverändert bleibt. Bei Informationsratschen (wie in Abbildung 10) werden Brown'sche Partikel gerichtet transportiert. Dies geschieht (in Abhängigkeit von der Position des Teilchens auf der Hyperfläche) durch eine Änderung der kinetischen Barrieren, die der Brown'schen Molekularbewegung entgegenstehen. Anders ausgedrückt ändern sich die Höhen der Maxima der potentiellen Energie je nach dem

Aufenthaltort des Teilchens (was einen Informationstransfer vom Teilchen zur Oberfläche voraussetzt) während die Minima der potentiellen Energie sich nicht notwendigerweise ändern müssen. Bei dieser Umschaltung ist in keiner Phase eine Zunahme der potentiellen Energie der Partikel erforderlich, sondern die Bewegungsenergie kann gänzlich dem Wärmebad entnommen werden, wobei Informationen über die Position des Teilchens herangezogen werden. Die Situation ist analog zu der beim Maxwell'schen Druckdämon (Abbildung 2b, Abschnitt 2.1.1), der 2. Hauptsatz der Thermodynamik wird aber nicht verletzt, weil die Informationsübertragung (oder genauer das Löschen von Informationen^[48]) mit einem Energieaufwand verbunden ist, der extern geleistet werden muss.

Wir gehen davon aus, dass es bei Informationsratschen wenigstens drei Mechanismen gibt, die für chemische Systeme relevant sind: 1) eine lokale Änderung der ursprünglichen Potentialfläche in Abhängigkeit von der Teilchenposition (Abbildung 10); 2) positionsabhängige Zustandsänderungen des Partikels, die seine Wechselwirkung mit der Potentialfläche an diesem Punkt beeinflussen oder 3) je nach dem Ort des Teilchens ein Umschalten zwischen den beiden unterschiedlichen periodischen Potentialen.^[39h, 49] Ein Beispiel für den ersten dieser drei Typen, bei dem das System auf die „Antwort“ des Teilchens reagiert und die Energiebarriere nach rechts (und nur dorthin) verkleinert, ist in Abbildung 10 gezeigt.

Das Teilchen befindet sich anfangs in einem der gleich tiefen Potentialtöpfe (Abbildung 10a). Die Anwesenheit des Teilchens senkt dann die kinetische Barriere für einen Übergang in das rechts benachbarte Minimum, und durch die Brown'sche Molekularbewegung gelangt das Teilchen dorthin (Abbildung 10b→10c). Dem Teilchen stehen nun zwei Zustände zur Verfügung, die besetzt werden können, und bei einer Wiedererrichtung der Barriere in einem beliebigen Augenblick beträgt die Wahrscheinlichkeit, das Teilchen im Ursprungsminimum oder im neu besetzten Potentialtopf zu finden, jeweils 50% (Abbildung 10d). Natürlich sind hier auch effizientere Mechanismen vorstellbar, bei denen ein zweiter Informationstransfer die Besetzung des rechten Topfs signalisiert und die Barriere nur an diesem Punkt erhöht. Das Teilchen kann dann nicht länger zum Ausgangstopf zurück, könnte aber in den wiederum rechts benachbarten Topf überwechseln. Obwohl es keinerlei Enthalpien gibt, die als Triebkraft für einen Übergang von links nach rechts sorgen würden, wird das Teilchen durch einen derartigen Mechanismus doch unweigerlich in diese Richtung transportiert. Die Potentialfläche in Abbildung 10 ist asymmetrisch, dies ist aber verzichtbar, wenn es andere Möglichkeiten für eine gerichtete Kommunikation der Teilchenposition gibt (und die räumliche Inversionssymmetrie dadurch durchbrochen wird).

Sowohl mit Energieratschen als auch mit Informationsratschen sollten sich molekulare Maschinen herstellen lassen. Daneben erscheinen auch Maschinen mit Hybridmechanismen möglich. Beispielsweise könnte eine gerichtete Bewegung statt durch eine asymmetrische Potentialfläche auch durch asymmetrische Brown'sche Partikel (z.B. Cyclodextrine) induziert werden.^[50] Vermutlich würde die theoretische statistische Physik der Ungleichgewichte ebenso stark von der

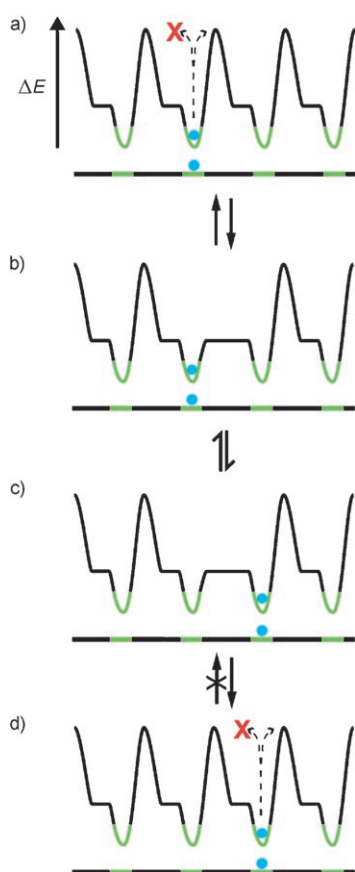


Abbildung 10. Eine Informationsratsche zum Transport Brown'scher Teilchen auf einer Potentialfläche.^[39h, 42b, 45] Gestrichelte Pfeile deuten die Informationsübertragung und die Position des Teilchens an. Ist das Signal abstandsabhängig – wie der Energietransfer von einem angeregten Zustand, der eine Energiebarriere senkt – dann liefert die asymmetrische Position des Partikels zwischen zwei Barrieren die „Information“, in welcher Richtung sich das Partikel auf der Potentialfläche bewegen wird.

Realisierung einer funktionierenden chemischen Maschine profitieren wie umgekehrt.

1.4.3. Von Motoren zum Antrieb von Ungleichgewichtszuständen in chemischen Systemen

Die theoretische Untersuchung fluktuationsgetriebener Transporte setzt meist Potentialflächen mit Doppelminima oder mit einem sich bis ins Unendliche wiederholenden Motiv voraus. Erstere können die Grundlage für molekulare Schalter sein, letztere für den Entwurf molekularer Motoren.^[51] Welche Leitlinien für das Design anderer Arten synthetischer molekularer Maschinen, die die Brown'sche Molekularbewegung nutzen, lassen sich aus der Arbeitsweise obiger Systeme ableiten?

- 1) An einer Stelle des fluktuationsgetriebenen Transportkreislaufs muss eine Asymmetrie auftreten, damit die Zeitumkehrsymmetrie durchbrochen wird und die Teilchen beim Betrieb der Maschine eine nichtreziproke Bewegung ausführen, die zu einem gerichteten Fluss führt. Die Teilchen dürfen bei der Wiederherstellung des Ausgangspotentials also keine Wirkung erfahren, die den Transportprozess wieder rückgängig macht.
- 2) Bei allen Mechanismen (Abbildung 6–10) unterliegen Teilchen stets dem Einfluss der Potentialfläche, die für den Transport sorgt. Sogar bei den „An-aus“-Ratschen (Abbildung 6) kann das Sägezahnpotential nur kurzzeitig abgeschaltet werden. Würde es längere Zeit abgeschaltet werden, würde sich eine Gleichgewichtsverteilung der Teilchen auf der Oberfläche einstellen und ein Weitertransport wäre unmöglich; es läge dann nur ein Schalter zwischen einer (mittleren) Gleichgewichtsverteilung und einer anderen vor. In anderen Worten müssen die Brown'schen Substrate bei Maschinen, die nach Mechanismen arbeiten, bei denen Ungleichgewichtszustände manipuliert werden, kinetisch mit der Maschine assoziiert bleiben. Dabei muss nicht unbedingt ein physischer Kontakt zwischen ihnen bestehen, ein Austausch mit anderen Substraten, die nicht dem Einfluss der Maschine unterliegen, darf aber nicht stattfinden. Dies ist der Grund dafür, dass wir thermodynamisch kontrollierte Wirt-Gast-Komplexe hier nicht berücksichtigen (Abschnitt 1.1). Ein Austausch mit dem Medium beim Zugang zu einem Ende der Maschine und beim Verlassen am anderen ist zulässig, wenn die beiden Regionen anderweitig getrennt sind (z. B. bei einer Transmembranpumpe).
- 3) Bei allen fluktuationsgetriebenen Transporten kann die Bewegungsfreiheit der Teilchen als durch eine „Kammer“ begrenzt angesehen werden, da diese sich immer nur lokal in einem Gebiet frei bewegen können, dessen Gestalt sich beim Betrieb der Maschine kontinuierlich ändert. Die Wände der Kammer müssen nicht physischer Natur sein: wenn das Sägezahnpotential bei der „An-aus“-Ratsche abgeschaltet wird (Abbildung 6), ist es nur die kurze Zeit bis zur Wiederanschaltung, die eine Einstellung des globalen Gleichgewichts auf der Potentialfläche verhindert.
- 4) Die Brown'schen Teilchen werden durch eine „Vereinigung“ von Kammern beeinflusst. Der Einfluss hängt davon ab, welche Kammern vereinigt wurden (also Teil-

chen austauschen können) und wann das geschah. Dies und die statistische Balance der Populationen vereinigter Kammern in Bezug auf die Potentialfläche (bei Energieratschen) oder Informationen (bei Informationsratschen) ermöglichen einen Transport.

- 5) Der größte Teil der Veröffentlichungen über fluktuationsgetriebene Transportmechanismen bezieht sich auf Energieratschen (bei denen das Brown'sche Substrat passiv ist). Allerdings verhalten sich die Komponenten chemischer Systeme nicht immer passiv. Für Moleküle werden sich wahrscheinlich auch Informationsratschen (bei denen die Position des Brown'schen Partikels oder Fragments die Potentialfläche beeinflusst) als wichtig erweisen.
- 6) Fluktuationsgetriebene Transportmechanismen werden häufig an geladenen Teilchen untersucht, die elektrischen Feldern ausgesetzt werden, meist um eine sich unbegrenzt wiederholende Potentialfläche zu erhalten. Bei chemischen Systemen können nichtkovalente Wechselwirkungen und Bindungen zu einer veränderlichen Hyperfläche führen, die uneinheitlich und räumlich begrenzt sein kann. Das Brown'sche Substrat kann entweder ein anderes Ion oder Molekül oder ein anderer Teil des gleichen Moleküls sein.^[52]
- 7) Die Verfahren für fluktuationsgetriebene Transporte wurden entwickelt, um Teilchenflüsse steuern zu können. Die gleichen Konzepte lassen sich vielleicht aber auch zum Erhalt von Ungleichgewichtsverteilungen in Molekülen nutzen. Es sollte möglich sein, molekulare Maschinen zu entwerfen, die weder Schalter noch Motor sind, und bei denen jedes Molekül (oder Übermolekül) eine kleine Zahl realer oder virtueller Kammern enthält. Diese können dann in geeigneter Weise (vielleicht mit Operationen der Boole'schen Logik) „verknüpft“ (und „segmentiert“) und ins „Gleichgewicht“ (und aus dem „Gleichgewicht“) gebracht sowie über orthogonale Eingaben dazu veranlasst werden, eine Funktion auszuführen (siehe z. B. die „Sortier- und Trenn“-Maschine in Abschnitt 4.4). Die Mechanismen fluktuationsgetriebener Transporte lassen die Grundvoraussetzungen erkennen, unter denen durch Zufuhr von Energie Ungleichgewichtsverteilungen von Übermolekülen, Molekülen und Molekülteilen erhalten, kontrolliert, geordnet und manipuliert werden können.

Diese Prinzipien dienen der Entwicklung von Konzepten für unterteilte molekulare Maschinen (Abschnitt 4.4), sie sind aber ebenso wichtig für das Design von chemischen Reaktionskaskaden und Katalysezyklen, die sich fern vom Gleichgewicht befinden.

Biologie, Mathematik und Physik können zwar Anregungen liefern und Strategien zur Steuerung molekularer Bewegungen beisteuern, für das Design, die Synthese und die Inbetriebnahme künstlicher molekularer Maschinen bedarf es aber der Chemie. Mindestanforderungen für solche Systeme sind die Begrenzung der dreidimensionalen Bewegung der Maschinenteile und/oder des Substrats und eine Änderung ihrer relativen Positionen bei der Aufnahme von Energie. Auf Möglichkeiten zur Kontrolle der konformativen

Dynamik von Einfach- und Doppelbindungen und der Konformationsdynamik in kinetisch stabilen supramolekularen und mechanisch verknüpften Systemen gehen wir in den Abschnitten 2–7 ein.

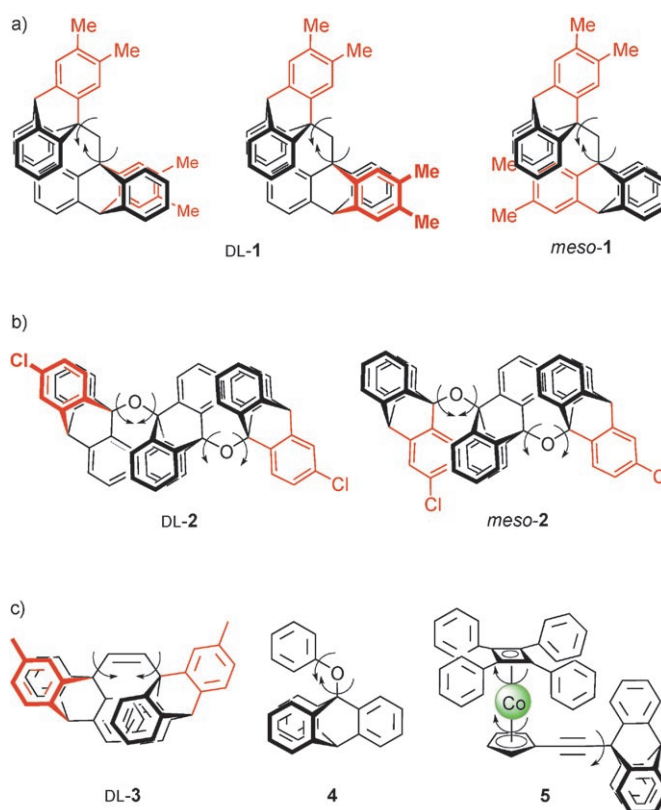
2. Gesteuerte Bewegungen in kovalent verknüpften Molekülen

2.1. Kontrolle von Konformationsänderungen

2.1.1. Korrelierte Bewegungen durch nichtbindende Wechselwirkungen

Verbindungen mit zwei oder mehr geminalen oder vicinalen planaren Substituenten mit großem Raumbedarf liegen häufig in einem helicalen Grundzustand vor, bei dem alle Ringe in der gleichen Richtung verdreht sind; die Molekülstruktur erinnert dann an die Schraubenpropeller von Flugzeugen oder Booten. Die energieärmsten Rotationen in diesen Systemen sind meist korrelierte Bewegungen der ebenen „Rotorblätter“; ihre Untersuchung lieferte früh wichtige Anhaltspunkte zur Steuerung von Bewegungen durch Molekülstrukturen.^[53] Aufbauend auf den Arbeiten von Öki zur hohen Barriere für die Verdrehung um die dreizählige Achse in Brückenkopf-substituierten Triptycenen^[54] tauschten die Gruppen von Mislow und Iwamura unabhängig voneinander die zweizähligen Aryl-„Rotatoren“^[1k] molekularer Propeller gegen 9-Triptycylreste aus und erhielten so „molekulare Getriebe“.^[53c,55–57] Die Rotorblätter sind darin so eng miteinander verzahnt, dass die korrelierte disrotatorische Bewegung stark bevorzugt ist. Dieses „dynamische Getriebe“ spiegelt im Kleinen die Abläufe in einem makroskopischen Kegelgetriebe wider,^[58] bei dem eine korrelierte konrotatorische oder unkorrelierte Drehung zum Schlupf des Getriebes führen. Wegen dieser Barriersituation sind die Torsionswinkel der beiden Rotatoren gekoppelt. Eine Aufhebung der Kopplung ist nur über energiereichere Rotationsprozesse möglich; wenn wenigstens ein „Blatt“ jedes Triptycylrests sich von den anderen unterscheidet, tritt daher Stereoisomerie auf (für **1** dargestellt in Schema 1a).^[59] Da die Phasenbeziehung zwischen den substituierten Ringen je nach Isomer eine andere ist, wurde für diese Untergruppe der Torsionsisomere die Bezeichnung Phasenisomere gewählt.^[56c] Nach experimentellen und theoretischen Befunden ist die korrelierte disrotatorische Bewegung in diesen Systemen energetisch generell etwa 30–40 kcal mol^{−1} günstiger als andere Torsionsprozesse, was vor allem der niedrigen freien Aktivierungsenthalpie zuzuschreiben ist ($\Delta G^\ddagger \approx 1\text{--}2$ kcal mol^{−1}). Die Drehbewegungen verlaufen deshalb selektiver als bei korrelierten Torsionen, die den Auswahlregeln der Orbitalsymmetrie folgen (Abschnitt 2.1.5).

Iwamura erweiterte das Konzept dynamischer Getriebe auf mehrstufige Systeme, bei denen jeweils benachbarte „Zahnradpaare“ sich gegenläufig drehen und die Drehrichtung der äußeren Rotatoren von der Zahl der Zahnräder zwischen ihnen abhängt. In **2** führen die beiden äußeren Triptycylreste daher trotz der großen Zahl möglicher Konformationen und der höheren Flexibilität des Moleküls eine konrotatorische Drehung aus (Schema 1b). Die Phasenbe-



Scheme 1. a) Die drei Torsionsdiastereomere des „molekularen Getriebes“ **1**.^[57b] Bei der korrelierten disrotatorischen Bewegung bleibt die Phasenbeziehung zwischen den markierten Zähnen (rot) in jedem Isomer erhalten. Eine Umwandlung der Isomere ineinander („Getriebeschlupf“) ist nur durch eine korrelierte konrotatorische Bewegung oder eine nichtkorrelierte Rotation möglich. b) Das mehrstufige molekulare Getriebe **2**.^[60] c) Das molekulare Getriebe **3** mit Vinylgruppe (als racemisches Torsionsdiastereomer);^[61] das molekulare Getriebe **4** mit einem Zahnkranzverhältnis von 2:3;^[62] das molekulare Getriebe **5** mit drehbarer Metallocengruppe und einem Zahnkranzverhältnis von 3:4.^[63] Die Pfeile weisen auf die korrelierten Bewegungen hin, sollen aber keine Vorzugsrichtung andeuten.

ziehung der beiden Chloratome bleibt in beiden Phasenisomeren also streng erhalten.^[60]

Auch Verbindungen wie **3** mit vicinal verknüpften Triptycyl-Rotoren enthalten dynamische Getriebe (Schema 1c),^[61] und entsprechende Systeme mit „Zahnkranzverhältnissen“ ungleich 3:3, etwa 2:3 bei **4**^[62] oder 3:4 bei **5**, sind bekannt.^[63] Obwohl bei **5** nicht eindeutig nachgewiesen werden konnte, dass die niederenergetischen Rotationen korreliert verlaufen, handelt es sich hierbei um eine der ersten Verbindungen, bei denen die leichte Rotation der π -Elektronensysteme von Metallocenen genutzt wurde (die Analogie mit einem Kugellager drängt sich auf).^[64]

Später wurde eine Reihe dreikerniger Sandwichkomplexe synthetisiert, die mehrfach korrelierte Bewegungen ausführen.^[65] In $[\text{Ag}_3(\mathbf{6})_2]$ ist jedes Silberkation linear koordiniert und an ein Stickstoffdonoratom jedes dreifach einzähligen, scheibenförmigen Liganden (rot) gebunden. Der entstehende Komplex ist helical, und alle Thiazolyllringe sind in der gleichen Richtung verdreht (Abbildung 11b). Für eine zufällige

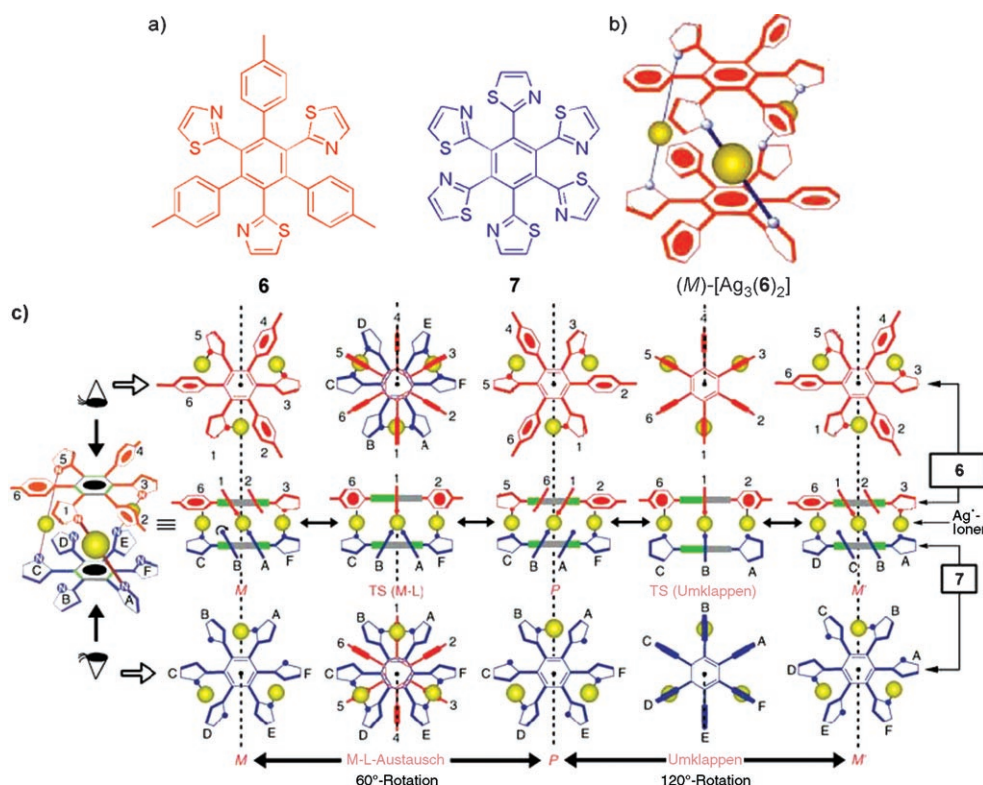


Abbildung 11. a) Struktur des dreifach einzähnigen, scheibenförmigen Liganden **6** und des sechsfach einzähnigen Liganden **7**.^[65] b) Schematische Darstellung des M-helicalen Enantiomers von $[Ag_3(6)_2]$. c) Die beiden korrelierten Rotationen in $[Ag_3(6)(7)]$. Die Drehrichtung beim M \rightarrow P-Übergang durch Ligandenaustausch ist umgekehrt wie beim möglichen anschließenden P \rightarrow M'-Übergang über einen nichtdissoziativen Umlappmechanismus. TS = Übergangszustand. Abdruck der schematischen Darstellungen mit freundlicher Genehmigung aus Lit. [65a,c].

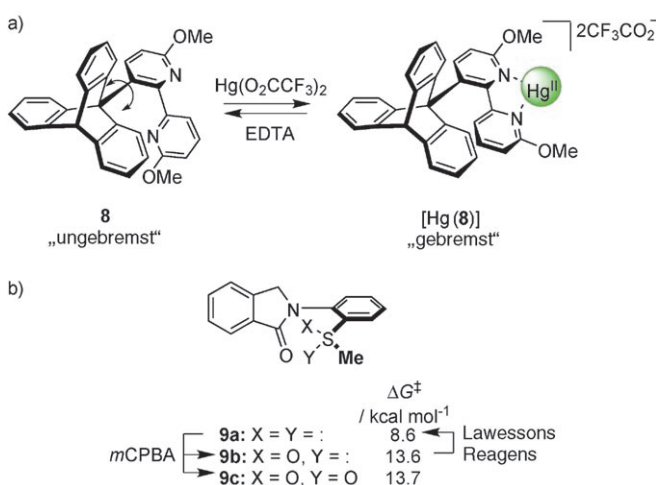
Inversion der Helix ist nur wenig Energie erforderlich, sie verläuft über ein nichtdissoziatives „Umlappen“ mit gleichzeitiger Rotation der Heteroarene in entgegengesetzter Richtung und einer Rotation der beiden großen „Scheiben“ um 120° relativ zueinander (für $[Ag_3(6)(7)]$ in Abbildung 11c dargestellt).^[65a] Das heteroleptische Analogon $[Ag_3(6)(7)]$ weist eine ähnliche Koordinationsgeometrie auf, sodass zu jeder Zeit nur jeder zweite Thiazolyling im sechsfach einzähnigen Liganden (blau) gebunden wird. Eine Inversion der Helix durch Umlappen, bei der sich die Bindungspartner der Liganden und Metallatome nicht ändern, ist auch hier möglich. Der Ligandenaustausch verläuft allerdings ebenfalls schnell und am wahrscheinlichsten über den in Abbildung 11c wiedergegebenen trigonalen Übergangszustand. Insgesamt ergeben sich so eine korrelierte Rotation der Heteroarene und eine Drehung der beiden Scheiben um 60° relativ zueinander. Treten der Ligandenaustausch und das Umlappen gleichzeitig ein, sind die Drehrichtungen entgegengesetzt, und das Gesamtergebnis ist eine Rotation der Liganden um 60° .^[65b,c]

Diese und andere Untersuchungen^[66] verdeutlichen zwar den Einfluss sterischer Wechselwirkungen, im Gleichgewichtszustand sind submolekulare Bewegungen aber sogar bei einzelnen ausgewählten Rotationsvorgängen ungerichtet. Die bloße Beschränkung der thermischen Rotation einer Einheit durch eine größere „Blockadegruppe“ oder eine

andere, sich ebenfalls zufällig bewegende Einheit allein führt also noch nicht zu gerichtetem Verhalten. Vielmehr setzen molekulare Maschinen eine Art externer Modulation der dynamischen Prozesse voraus, um das System aus dem Gleichgewicht zu bringen und das detaillierte Gleichgewicht aufzuheben.

2.1.2. Stimulierte Steuerung der Konformation einer kovalenten Einfachbindung

Einen ersten Schritt hin zu einer gesteuerten und extern ausgelösten Rotation um C-C-Einfachbindungen machten Kelly und Mitarbeiter mit der Kombination von Triptyceneinheiten und molekularer Erkennung.^[67] In der „molekularen Bremse“ **8** (Schema 2a)^[68] wird die freie Rotation einer Triptycylgruppe durch die Konformationsänderung zum Stillstand gebracht, die mit der Komplexierung des angehängten Bipyridylrests durch Hg^{2+} -Ionen einhergeht. Bildlich gesprochen wird hier ein Stab zwischen die Speichen geschoben.^[69] Ein ähnlicher Bremsseffekt wurde bei Redoxreaktionen mit dem N-Arylindolinon **9** nachgewiesen (Schema 2b); bei oxidiertem Schwefelseitenkette (in



Schema 2. „Molekulare Bremswirkung“ durch a) die Bindung eines Metallions^[68] und b) eine Redoxreaktion.^[70] EDTA = Ethylendiamintetraacetat, m-CPBA = meta-Chlorperoxybenzoesäure.

9b und **9c**) ist die Barriere der Rotation um die *N*-Arylbindung deutlich erhöht (siehe auch **45** in Schema 21).^[70,71]

Kelly et al. dehnten ihre Untersuchung eingeschränkter Brown'scher Rotationen dann auf adiabatische Feynman-Ratschen aus und synthetisierten **10**.^[72] In dieser Verbindung dient ein chirales Helicen als Sperrklinke, die eine gerichtete Rotation des damit verbundenen Triptycen-„Zahnrads“ bewirken soll. Obwohl die Berechnung der Rotationsenergie ein asymmetrisches Profil der potentiellen Energie lieferte (Abbildung 12b), beweisen ¹H-NMR-Experimente, dass die

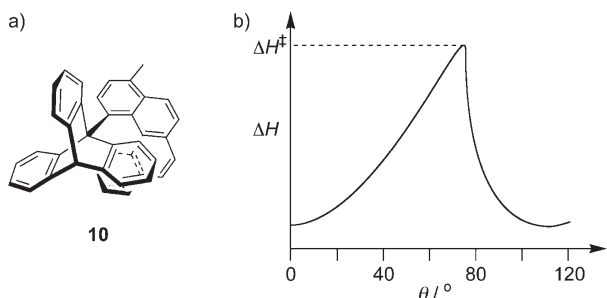


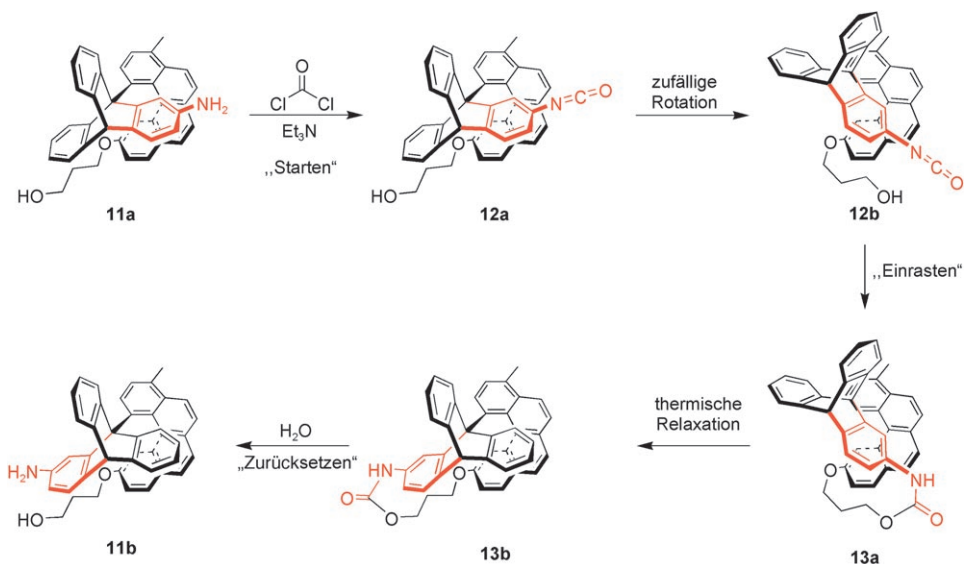
Abbildung 12. a) Kellys molekulares Modell **10** der adiabatischen Feynman-Ratsche rotiert im Gleichgewicht nicht gerichtet.^[72] b) **10** hat nur noch einen inneren Rotationsfreiheitsgrad. Die berechnete Enthalpieänderung bei dieser Rotation ist schematisch wiedergegeben.

Frequenzen der Rotation in beide Richtungen gleich sind. Dieses Ergebnis ist in Einklang mit den Schlussfolgerungen aus dem Gedankenexperiment von Feynman (Abschnitt 1.2.1.4).^[73] Die Geschwindigkeit molekularer Prozesse einschließlich der Rotation in **10** im Uhrzeigersinn und entgegengesetzt dazu hängt von der Energie des Übergangszustands (und der Temperatur) ab, nicht von der Form der Energiebarriere – Zustandsfunktionen wie die Enthalpie und die freie Energie werden nicht durch die Historie eines Systems beeinflusst.^[74] Trotz des asymmetrischen Potentials der Rotationsenergie im Gleichgewichtszustand erfordert das Prinzip des detaillierten Gleichgewichts gleich schnelle Übergänge in beide Richtungen.^[75]

Das Element, das **10** für eine gerichtete Drehung des Triptycenrests noch fehlt, ist eine Form von Energiezufuhr, mit der sich das Molekül aus dem Gleichgewicht bringen und das detaillierte Gleichgewicht aufheben lässt. Im Prinzip ließe sich dies recht einfach durch periodische Temperaturschwankungen erzielen (denn es muss nicht

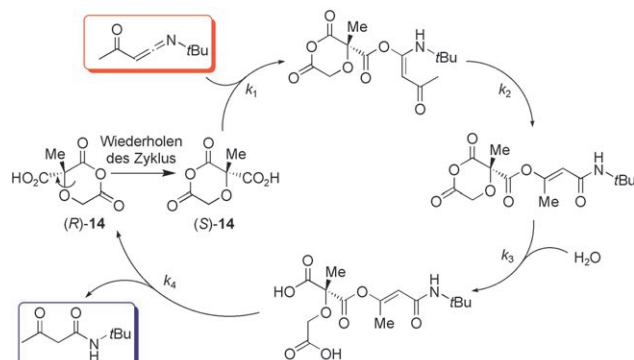
schwierig sein, gerichtete Rotationen in Molekülen hervorzurufen). Dadurch entstünde eine Temperaturrechtsche,^[75] deren experimenteller Nachweis durch eine Bestimmung der Nettodrehung aber nicht einfach ist. Statt dessen schlug Kelly eine abgewandelte Ratsche **11a** vor (Schema 3), bei der eine chemische Reaktion als Energiequelle dient.^[76] Die Kurve der potentiellen Energie bei einer Rotation des Helicenrests relativ zu den Triptycen-„Zähnen“ weist drei Minima auf. Vernachlässigt man die Aminogruppe, sind alle drei identisch, und das Energieprofil bei einer 360°-Drehung enthält drei gleich tiefe Minima, die durch gleich hohe Barrieren voneinander getrennt sind. Da das Helicen in diesen Potentialtöpfen oszilliert, kommt es der Aminogruppe gelegentlich so nahe, dass eine chemische Reaktion eintreten kann (wie in **12b**). Die Zugabe eines chemischen „Treibstoffs“ (hier Phosgen, wodurch sich das Isocyanat **12a** bildet) führt zu einem Ringschluss und damit modellhaft zu einem „Einrasten“ der „Sperrklinke“ bei etwas höheren Energien (**13a**). Eine Fortsetzung der Drehung in der gleichen Richtung über die Barriere hinweg (unter Entstehung von **13b**) ist thermisch auslösbar und jetzt ein exergonischer Vorgang. Anschließend liefert die Spaltung des Urethans ein um 120° verdrehtes Molekül (**11b**). Obwohl diese Verbindung nur ein Drittel einer vollen Umdrehung ausführen kann, weist sie alle Merkmale eines funktionsfähigen, chemisch angetriebenen Rotationsmotors auf. Diese Verbindung war daher ein großer Fortschritt bei der Realisierung molekularer Maschinen.

Kontinuierlich arbeitende (autonome), mit chemischer Energie angetriebene molekulare Motoren wie natürliche Motorproteine können als Untergruppe von Katalysatoren eingestuft werden: sie katalysieren die Umsetzung energiereicher „Treibstoffmoleküle“ in energieärmere Produkte und erfahren dabei selbst eine Konformationsänderung, kehren



Schema 3. Ein chemisch angetriebener unidirektionaler Rotor.^[76] Die Vorbehandlung des Rotors im Ausgangszustand mit Phosgen (**11a**→**12a**) ermöglicht eine chemische Reaktion, wenn das Helicen durch eine Rotation weit genug im Potentialtopf hochklettert und dabei dem blockierenden Triptycenarm nahe kommt (**12b**). Ein Ringschluss liefert dann **13a**, dessen Rotation über die Barriere zu **13b** exergonisch ist und bei thermischer Anregung eintritt. Das Urethan kann dann wieder gespalten werden, dabei bildet sich der Ausgangsstoff zurück, allerdings mit um 120° gegeneinander verdrehten Komponenten (**11b**).

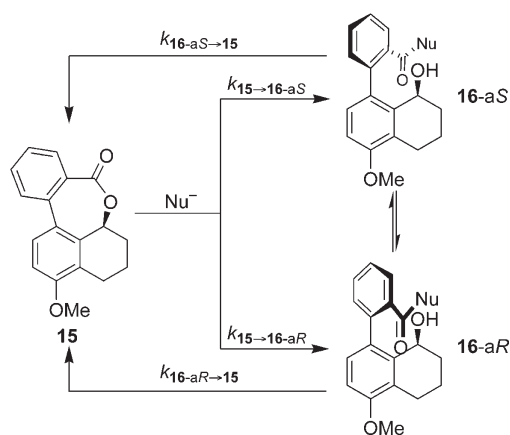
nach jedem Durchlauf aber in ihren Ausgangszustand zurück. Mock und Ochwat schlugen als Minimalmodell eines molekularen Motors die Verbindung **14** vor, die den in Schema 4 wiedergegebenen Katalysezyklus durchläuft.^[77] Bei der Katalyse der Hydratisierung des Ketenimin-, „Treibstoffs“ (roter



Schema 4. Vorschlag für eine chemisch – durch die Hydratisierung eines Ketenimins (roter Kasten) – angetriebene, gerichtete 180°-Rotation.^[77] Der Katalysezyklus ist nur für ein Enantiomer von Motor **14** gezeigt. Die Reaktion liefert das andere Enantiomer, das einen analogen Zyklus durchläuft, in dem die Rotation allerdings in die entgegengesetzte Richtung gelenkt werden muss. Nebenreaktionen, die Moleküle aus dem Katalysezyklus ausschleusen könnten, sind unter den gewählten Reaktionsbedingungen kinetisch unbedeutend und daher nicht abgebildet.

Kasten) zum Carboxamid-, „Abfall“ (blauer Kasten) tritt eine Epimerisierung am stereogenen Zentrum des Motors ein. Formal handelt es sich dabei, wie in Schema 4 für (R)-**14** gezeigt, um die Drehung um eine C-O-Bindung. Für die Geschwindigkeitskonstanten gelten die spezifischen Bedingungen $k_2, k_4 > k_1[\text{AcCH=C=NtBu}] > k_3[\text{H}_2\text{O}]$. Mit kinetischen Analysen auf der Basis spektrophotometrischer Messungen wurden die Reaktionsbedingungen ermittelt, unter denen diese Relation erfüllt ist. Während eines einzigen katalytischen Kreislaufts sollte die Chiralität des Moleküls daher zu einer gewissen Bevorzugung der Drehrichtung bei der Rotation um die C-O-Bindung um (formal) 180° führen. Beim Folgedurchlauf wird das andere Enantiomer allerdings genau die entgegengesetzte Lenkungswirkung erfahren.^[78]

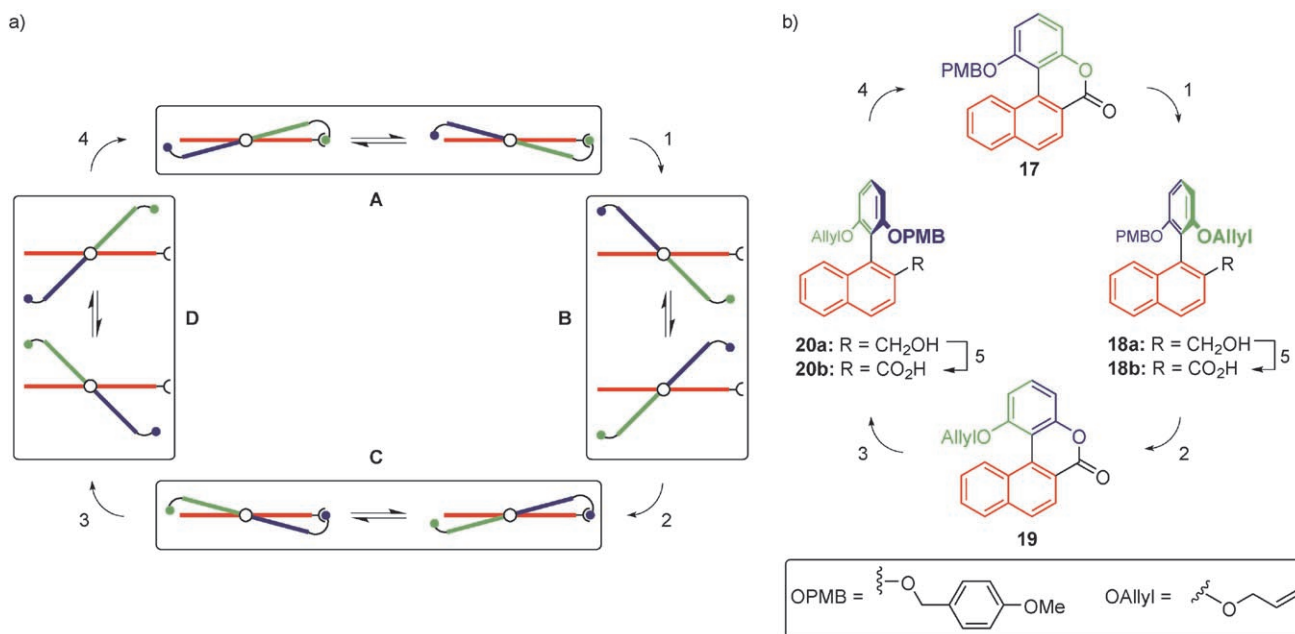
Bei einer anderen Verbindung, bei der gerichtete Rotationen auftreten sollten, beruht die Beschränkung der Drehbewegung auf sterischen Wechselwirkungen zwischen *ortho*-Substituenten in Biphenylen und dem Ringschluss zu einem chiralen Lacton sowie dessen Ringöffnung (Schema 5).^[79] Die Ringöffnung von Lacton **15** mit einem voluminösen Nucleophil sollte bevorzugt von einer der beiden diastereotopen Seiten eintreten ($k_{15 \rightarrow 16-aS} > k_{15 \rightarrow 16-aR}$). Danach sollte sich durch zufällige Oszillationen um die Aryl-Aryl-Bindung ein Gleichgewicht zwischen den beiden Diastereomeren einstellen, wobei ein Passieren des Cyclohexanolrings für das sperrende Nucleophil ungünstig ist. Wegen der Nähe der reagierenden Gruppen zueinander wird dann vermutlich der Ringschluss im **16-aR**-Isomer schneller verlaufen, sodass in einigen Molekülen im System insgesamt eine Drehung um



Schema 5. Entwurf für ein System, in dem die Ringöffnung eines chiralen Lactons und der erneute Ringschluss zu einer unidirektionalen Rotation um eine Aryl-Aryl-Bindung führen sollten.^[79] Im Gleichgewicht kann dies zwar nicht funktionieren, möglicherweise aber, wenn weitere Bedingungen wie $k_{15 \rightarrow 16-aS} \neq k_{16-aS \rightarrow 15}$ und $k_{15 \rightarrow 16-aR} \neq k_{16-aR \rightarrow 15}$ erfüllt sind.

360° eintreten wird. Die Gleichgewichtseinstellung zwischen den beiden offenkettigen Diastereomeren ist allerdings zu schnell für eine experimentelle Bestimmung der Selektivität der Ringöffnungsreaktion. Auch der Nachweis einer Vorzugsrichtung beim Ringschluss ist schwierig. Um eine gerichtete Rotation um 360° zu erhalten, ist eine Abwandlung erforderlich, denn weil der Ringschluss die exakte Umkehrung der Ringöffnung ist, müssen beide über den gleichen Übergangszustand verlaufen und die Reaktionsgeschwindigkeit muss in beiden Richtungen identisch sein ($k_{15 \rightarrow 16-aS} = k_{16-aS \rightarrow 15}$ und $k_{15 \rightarrow 16-aR} = k_{16-aR \rightarrow 15}$). Durch den Mechanismus in Schema 5 wird also keine Energie verbraucht, und das Prinzip des detaillierten Gleichgewichts (Abschnitt 1.4.1) schließt unidirektionale Rotationen in einem im Gleichgewicht befindlichen System aus.

Wie Branchaud und Mitarbeiter^[80] gezeigt haben, führt die stereoselektive Ringöffnung racemischer Biaryllactone mit chiralen Reagentien zu einer gerichteten Rotation um ungefähr 90°. Durch einen anschließenden chemoselektiven Ringschluss zum Lacton mit einer Hydroxygruppe in der anderen *ortho*-Stellung lässt sich sogar eine Drehung um 180° erzielen. Unabhängig davon gelang Feringa et al. auf diesem Weg eine volle 360°-Drehung um eine C-C-Einfachbindung.^[81] Dabei treten vier Intermediate auf (**A–D**, Abbildung 13a), in denen jeweils die Rotation um die Biarylbindung gehindert ist: durch kovalente Bindungen in **A** und **C** und durch sterische Wechselwirkungen in **B** und **D**. Die Überführung dieser Intermediate ineinander unter Ausführung einer gerichteten Rotation erfordert in den Schritten 1) und 3) stereoselektive Bindungsbrüche und regioselektive Bindungsbildungen in den Schritten 2) und 4). Anders als **15** liegen die Lactone **17** und **19** (Abbildung 13b) wegen einer niedrigen Barriere für Rotationen mit kleiner Amplitude um die Aryl-Aryl-Bindung als Racemate vor. Die Ringe beider Lactone lassen sich reduktiv mit hoher Enantioselektivität mit einem homochiralen Borolidin-Katalysator öffnen; das gebildete Phenol kann dann orthogonal geschützt werden,



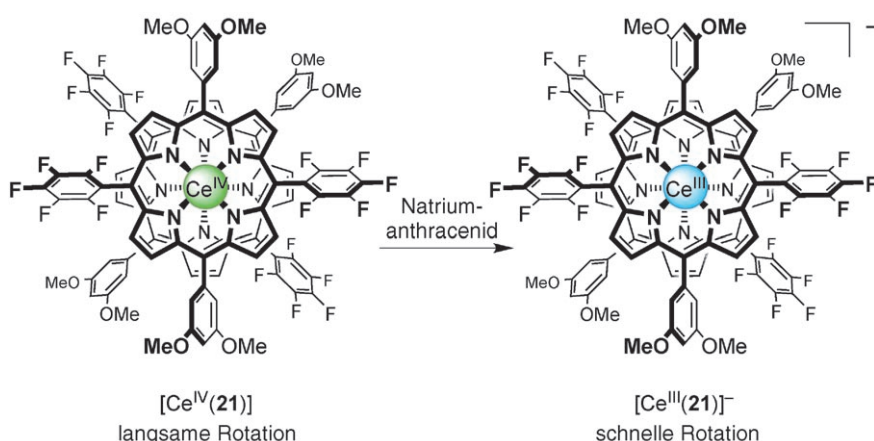
und **18a** oder **20a** resultieren. Die Ringöffnungsprodukte entstehen durch eine gerichtete 90°-Rotation um die Biarylbindung und, gesteuert durch den chiralen Katalysator und unter Verbrauch des Borans, nahezu enantiomerenrein. Die *ortho*-Substitution der Verbindungen führt zu einer hohen Barriere für die Rotation um die Biarylachse. Die Oxidation des Benzylalkohols (**18a**→**18b** oder **20a**→**20b**) bereitet den Motor für die nächste Drehung vor. Die selektive Abspaltung einer der Schutzgruppen an den enantiotopen Phenolen führt spontan zur Lactonisierung, wenn sich die beiden reaktiven Gruppen durch eine thermische Rotation einander annähern. Wegen der sterischen Hinderung der *ortho*-Substituenten ist auch dieser Schritt wahrscheinlich insgesamt gerichtet, das konnte aber nicht nachgewiesen werden, weil die Chiralität bei diesem Schritt verloren geht. Abbildung 13b gibt den unidirektionalen Prozess unter Einsatz des (*S*)-Corey-Bakshi-Shibata-Katalysators ((*S*)-CBS) wieder. Eine Rotation in entgegengesetzter Richtung lässt sich durch Einsatz des anderen Borolidin-Enantiomers und eine umgekehrte Reihenfolge der Schritte zum Schützen und Entschützen der OH-Gruppen erreichen.

2.1.3. Stimulierte Steuerung der Konformation in Organometallverbindungen

Die Rotation von Liganden in Sandwich- oder Doppel-deckerkomplexen kann in ähnlicher Weise gesteuert werden

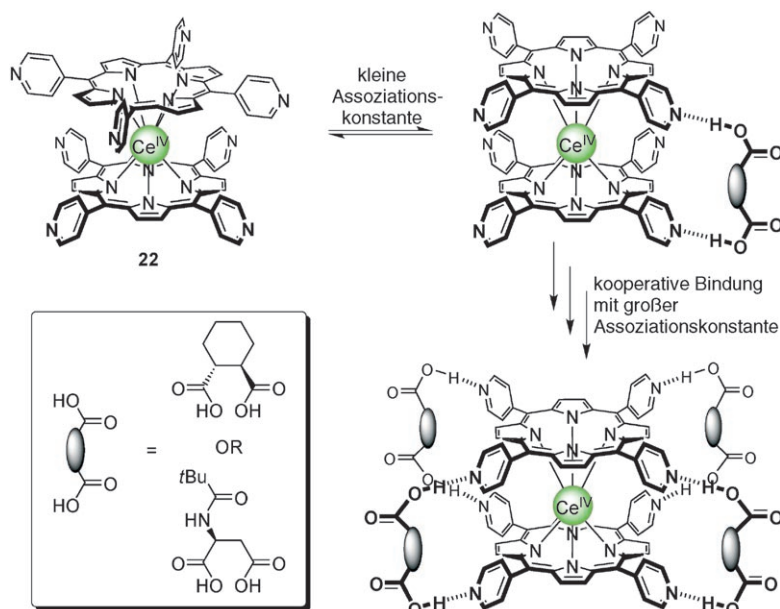
wie die Rotation um kovalente Einfachbindungen (siehe auch Abschnitt 2.1.1). Bei Metallbisporphyrinat-Komplexen wie [Ce(**21**)] entspricht die Drehung einer Enantiomerisierung, wenn die Liganden D_{2h} -Symmetrie aufweisen (Schema 6). Daher lässt sich die Kinetik der Rotation leicht aufzeichnen.^[82] In [Ce(**21**)] ist die Drehung um das Metallzentrum so langsam, dass die beiden Enantiomere per HPLC an chiraler Phase isoliert werden können. Bei einer Reduktion des Metallzentrums ([Ce^{IV}(**21**)] → [Ce^{III}(**21**)][−]) verläuft die Racemisierung mehr als 300-mal schneller.^[82c] Der Grund dafür ist vermutlich eine verringerte π - π -Wechselwirkung zwischen den beiden Liganden wegen des größeren Ionenradius des niedervalenten Metallzentrums. In ähnlicher Weise verläuft die Rotation an Komplexen des kleineren Zr^{IV}-Kations bei pH 7 sehr langsam,^[83] nach einer Protonierung tritt aber sehr schnell eine Racemisierung ein.^[82a] Die Oxidation der Porphyrinliganden schwächt diesen Effekt ab, wahrscheinlich weil sich nähernde Protonen abgestoßen werden, aber auch weil das HOMO des Komplexes antibindend ist, eine Abspaltung von Elektronen also die bindende π - π -Wechselwirkung zwischen den beiden Porphyrinringen verstärken sollte.^[82c]

Die Rotation kann bei Sandwichkomplexen durch die Bindung eines ditopen Gastmoleküls an die Bindungsstellen beider Ringe unterbunden werden. Ist mehr als ein Paar dieser Bindungsstellen vorhanden, tritt ein positiver homotroper allosterischer Effekt auf.^[84] Dies wurde zur Synthese



Schema 6. Steuerung der Geschwindigkeit der relativen Rotationen der Porphyrinliganden im Cerbis(tetrakisarylporphyrinat)-Doppeldeckerkomplex $[\text{Ce}(\mathbf{21})]$.^[82c]

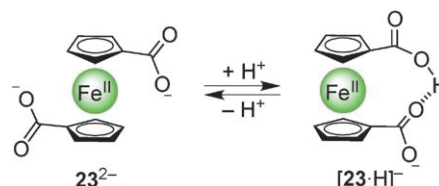
allosterischer Rezeptoren für γ -Dicarbonsäuren (**22**, Schema 7),^[85] β -Dicarboxylationen,^[86] Kalium-^[87] und Silberionen^[88] sowie Mono- und Oligosaccharide (sogar in wässriger Lösung) genutzt.^[89] Ursprünglich wurde angenommen, diese Effekte beruhten vor allem auf einer Einschränkung der Beweglichkeit des Porphyrins bei der Bindung des ersten Gasts, weil sich der Entropieaufwand für die Bindung weiterer Gäste verringert.^[85–87,89] Für die kooperative Bindung von Silberionen wurde aber nachgewiesen, dass die Rotationsgeschwindigkeit bei der Bindung der Gäste immer weiter und nichtlinear zunimmt.^[88b] Der Grund dafür ist, dass die Bindung des Kations eine Wölbung der Porphyrinebenen hervorruft, die die π - π -Wechselwirkungen zwischen den



Schema 7. Positive homotrope allosterische Bindung im Doppeldeckerkomplex **22**.^[85] Eine Folge der kooperativen Bindung ist die ausgeprägte Selektivität (z. B. werden δ -Dicarbonsäuren nicht gebunden). Die Chiralität des Gastmoleküls wird an den Wirt kommuniziert und bestimmt über die axiale Chiralität, die an der Metall-Porphyrin-Achse induziert wird.

Porphyrinringen schwächt. Gleichzeitig werden die verbleibenden Bindungsstellen für Silberionen präorganisiert. Jüngere Befunde lassen darauf schließen, dass die durch die Bindung hervorgerufene Torsionsspannung in all diesen Systemen eine bedeutende Rolle bei der kooperativen Bindung spielt.^[90,91]

Die niedrige Rotationsbarriere der Cyclopentadienylringe in Ferrocen ist seit langem bekannt.^[92] Eine aktuelle experimentelle und theoretische Untersuchung der Ionen $\mathbf{23}^{2-}$ und $[\mathbf{23}\cdot\text{H}]^-$ deutet auf die Machbarkeit eines zweistufigen Rotationsschalters hin, der durch Protonierungs- und Deprotonierungsschritte ausgelöst wird (Schema 8).^[93] Die Konformation des Dianions wird durch Coulomb-Absto-



Schema 8. Durch Protonen umgeschaltete intramolekulare Rotation in einem Ferrocenderivat.^[93] Die Amplitude der relativen Drehung der beiden Cyclopentadienylliganden beträgt ungefähr 112° .

ßung bestimmt, während eine intramolekulare Wasserstoffbrücke die Konformation des Monoanions stabilisiert.

Im Vergleich zu diesen einfacheren Metallocenen oder Bisporphyrinaten sind die Barrieren für eine Drehung um die Metall-Ligand-Achse in Metallacarboranen tendenziell wesentlich höher. Der Dicarbollid-Ligand $\mathbf{24}^{2-}$ enthält zwei benachbarte Kohlenstoffatome in der bindenden Fläche, die ein Dipolmoment senkrecht zur Metall-Ligand-Achse hervorrufen (Abbildung 14a). Um die elektrostatische Abstoßung zu minimieren, sind transoide Komplexe normalerweise bevorzugt.^[94] Zwei Ausnahmen bilden die cisoiden Komplexe von Ni^{IV} und Pd^{IV} .^[95] Der Komplex $[\text{Ni}(\mathbf{24})_2]$ kann daher durch eine Änderung der Oxidationszahl oder eine photochemische Anregung als reversibler Rotationsschalter betrieben werden (Abbildung 14b).^[96]

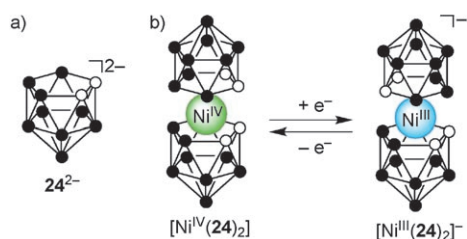
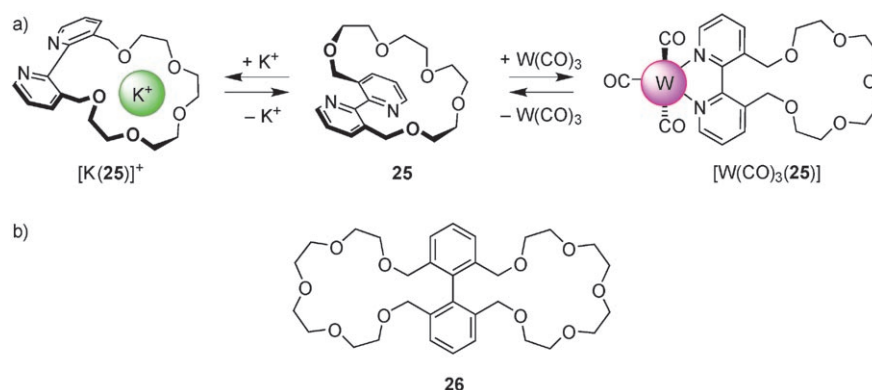


Abbildung 14. a) Der Dicarbolld-Ligand 24^{2-} . b) Das Metallacarboran $[\text{Ni}(24)_2]$ als elektrochemisch gesteuerter Rotationsschalter.^[96] Beim cisoid,transoid-Austausch tritt eine Rotation um 144° auf. Sowohl bei der formalen Reduktion als auch der photochemischen Anregung von $[\text{Ni}^{\text{IV}}(24)_2]$ wird das niedrigste unbesetzte Molekülorbital (LUMO) besetzt, die dynamischen Reaktionen ähneln sich daher. Schwarze Kugeln stehen für Boratome, weiße für Kohlenstoffatome.

2.1.4. Stimulierte Steuerung der Konformation an mehreren kovalenten Bindungen

Mit externen Stimuli ist es möglich, die Konformation nicht nur bezüglich einer, sondern gleichzeitig bezüglich mehrerer Bindungen zu steuern. Die Kontrolle der Konformation von Biopolymeren ist in biologischen Systemen sehr wichtig, und es existieren mittlerweile zahlreiche Verfahren zur künstlichen Auslösung, Änderung und Umkehr der Faltung von Polypeptiden und Polysacchariden.^[97] In der Natur wie auch in künstlichen Systemen löst die Bindung eines Gastmoleküls häufig komplexe Konformationsänderungen in mindestens einer der beiden Spezies aus. In einigen Fällen werden lediglich Bindungen geringfügig deformiert oder wenige Rotationsfreiheitsgrade aufgehoben, in anderen wird ein einzelner Freiheitsgrad durch die molekulare Erkennung stärker beeinflusst (siehe Abschnitt 2.1.3). Die Bindung eines Moleküls oder Atoms wirkt sich häufig aber auch auf die Konformation und Moleküldynamik und damit auf mehrere Bindungen aus. Diese Mechanismen „induzierter Anpassung“ treten bei zahlreichen allosterischen Systemen auf, bei denen die Erkennung einer Spezies die Bindungseigenschaften oder die enzymatische Aktivität an einer anderen Stelle des gleichen Moleküls beeinflusst. Allosterie, Kooperativität und Rückkopplungen sind von zentraler Bedeutung für zahlreiche biologische Systeme.^[98] Über Versuche zur Synthese von Verbindungen mit ähnlichen Eigenschaften wurde andernorts umfassend berichtet.^[84,99] Wir konzentrieren uns hauptsächlich auf die dynamischen Prozesse selbst. Zahlreiche Verbindungen, bei denen die Konformationsänderungen klein oder nicht präzise definiert sind, fallen daher nicht unter unsere Definition molekularer Maschinen. Einige wichtige Beispiele für die strenge Kontrolle von Molekülgestalt oder Konformation haben wir hier aber aufgenommen.



Schema 9. a) Der negativ heterotrope allosterische Rezeptor **25** bindet Alkalimetallkationen und selektiv K^+ -Ionen.^[100] Die Chelatisierung eines Wolframzentrums durch die Bipyridylgruppe zwingt diese Einheit dazu, eine starre Konformation einzunehmen, in der die 3- und 3'-Substituenten einander näher sind. Bei der resultierenden Konformation können kaum alle Sauerstoffatome Bindungen ausbilden, die Affinität für K^+ nimmt daher ab, und $[\text{W}(\text{CO})_3(25)]$ bindet bevorzugt die kleineren Na^+ -Ionen. b) Der positiv homotrope allosterische Rezeptor **26**.^[101]

Einige der beeindruckendsten synthetischen allosterischen Rezeptoren stammen von Rebek et al. (Schema 9).^[99a,100] In **25** erzwingt die Bindung eines Wolframions durch den Bipyridylliganden die Coplanarität dieser Einheit; dadurch wird der Kronenether verzerrt und seine Fähigkeit zur Bindung von Kaliumionen verringert, es tritt also ein negativer heterotroper allosterischer Effekt auf. Die gleiche Arbeitsgruppe entwickelte später den positiv homotropen allosterischen Rezeptor **26**, bei dem die Bindung eines Moleküls $\text{Hg}(\text{CN})_2$ die verbleibende Bindungsstelle für eine weitere Bindung präorganisiert.^[101] Dieses Konzept wurde seitdem auf vielfältige, immer komplexere allosterische Rezeptoren übertragen.^[84,99]

Bei der Bindung von Gastmolekülen an molekulare Pinzetten und Klammern (Abbildung 15) führt die Maximierung

der Wechselwirkungen häufig zu erheblichen Konformationsänderungen im Wirtmolekül. So nimmt in **27** der Abstand zwischen den Seitenwänden bei der Bindung aromatischer Gastmoleküle von 14.5 \AA auf 6.5 \AA ab.^[102] Diphenylglycouril-Klammern wie **28** nehmen dagegen grundsätzlich keine bindende *anti,anti*-Konformation ein, es sei denn, ein geeignetes Gastmolekül ist zugegen.^[103] Auch in Rezeptoren mit zwei konformativ gekoppelten Bindungsstellen treten allosterische Effekte auf. Die Glycouril-Klammer **29** trägt zwei Kronenether-Substituenten und bindet Kaliumionen im stöchiometrischen Verhältnis 1:2. Die Bindung stabilisiert die *anti,anti*-Konformation; dabei werden die elektronenreichen Naphthalineinheiten präorganisiert und pseudoparallel ausgerichtet, und die Bindungsaffinität für einfache elektronenarme Arene wie 1,3-Dinitrobenzol nimmt zu.^[104] Bei atropisomeren Wirtmolekülen kann eine Bindung unter induzierter Anpassung bei erhöhten Temperaturen zur dynamischen Selektion der für das jeweilige Gastmolekül optimalen Konformation eingesetzt werden. Durch Abkühlen auf Raumtemperatur und Abspalten des als Templat wirkenden Gastmoleküls kann diese Konformation dann „fixiert“ werden.^[105]

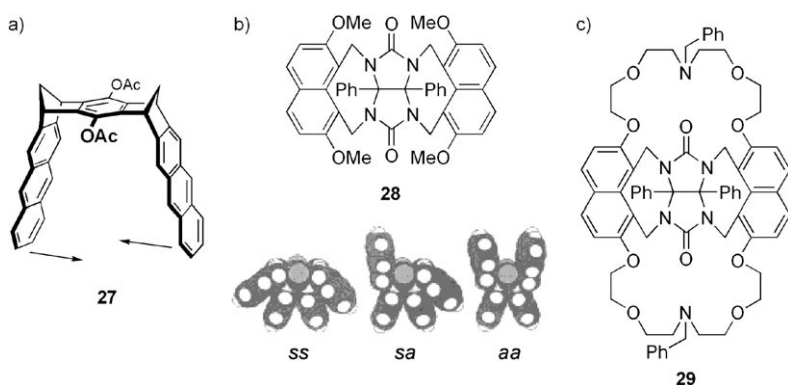
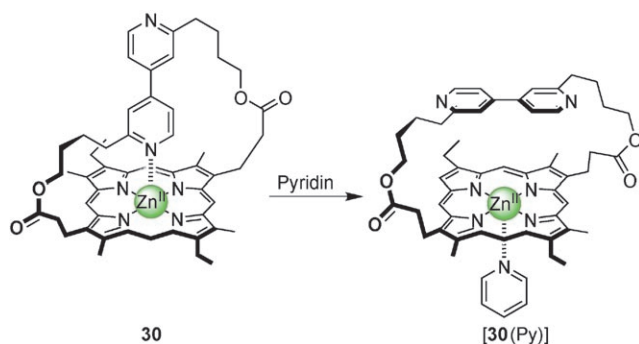


Abbildung 15. Bindungsinduzierte Konformationsänderungen in molekularen Klammern. a) Bei der Dimethylen-überbrückten aromatischen Klammer **27** induziert die Bindung an 1,2,4,5-Tetracyanbenzol eine Konformationsänderung großer Amplitude (die Pfeile deuten die Bewegung an).^[102] b) Drei zugängliche Konformationen von Diphenylglycouril-Klammern, dargestellt für das einfache Derivat **28** (die Methoxysubstituenten wurden in den Kalottenmodellen weggelassen).^[103] In Lösung dominiert die *syn,anti(sa)*-Konformation, aber nur die *anti,anti*-Konformation kann aromatische Gastspezies durch induzierte Anpassung binden. c) In der Glycouril-Klammer **29** kann eine weitere Bindungsstelle, ein Kronenether, die Konformation des Moleküls steuern. Dadurch wird die π -elektronenreiche Bindungsstelle präorganisiert und ein positiv heterotroper allosterischer Effekt tritt auf.^[104] Wiedergabe der Kalottenmodelle mit freundlicher Genehmigung aus Lit. [103a].

Durch Zugabe eines Liganden oder Gastmoleküls lässt sich auch eine bestehende intramolekulare Wechselwirkung unterbinden und eine Konformationsänderung hervorrufen. Dies wurde für das 4,4'-Bipyridyl-überbrückte Zinkporphyrin **30** nachgewiesen, bei dem die Anordnung der Pyridyl- und Porphyrinebenen bei Zusatz von Pyridin von orthogonal zu parallel umgeschaltet wird (Schema 10).^[106]

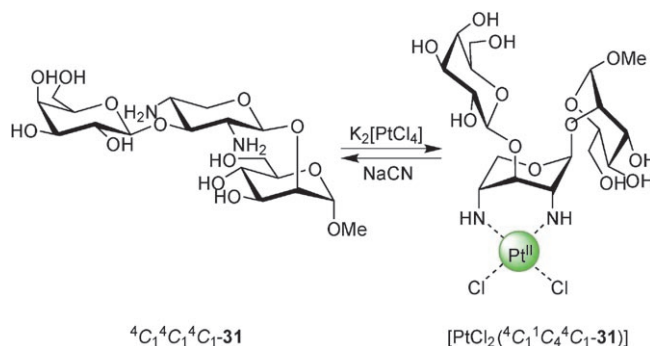
Seit langem ist bekannt, dass die relative Stabilität der beiden unterschiedlichen Sesselformen sechsgliedriger alicyclischer Ringe durch kovalent gebundene Substituenten beeinflusst werden kann.^[107,108] Im Trisaccharid **31** tritt diese Konformationsänderung dagegen schon bei Zugabe und Entfernen von Metallionen ein (Schema 11).^[109] Ohne Metallionen bevorzugt der zentrale Pyranosering (das „Scharnier“) die 4C_1 -Konformation, alle Substituenten sind dann äquatorial angeordnet und die beiden Enden des Moleküls weit voneinander entfernt. Bei Zugabe von Pt^{II} -Ionen ändert sich die Gestalt des Oligosaccharids stark: der Ring klappt in die 1C_4 -Form um und die Aminogruppen können die Platin-



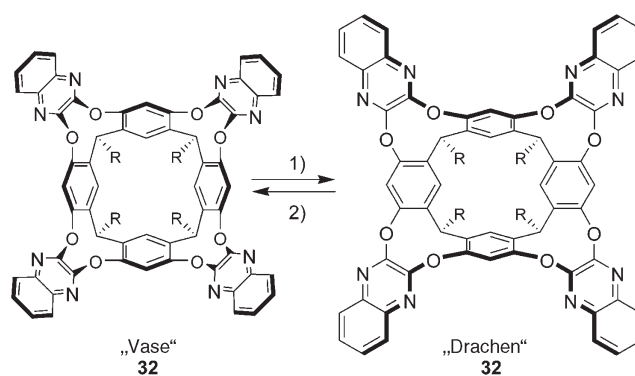
Schema 10. Konformatives Umschalten im überbrückten Porphyrin **30**.^[106] Py = Pyridin.

ionen dann chelatisieren. Nach Entfernen der Metallionen mit NaCN kehrt das Trisaccharid zur Ausgangskonformation zurück. Solche stimulierten Schaltungen der Konformation gelangen in zahlreichen Ringverbindungen durch die Komplexierung von Metallionen^[110] und die Variation des pH-Werts.^[111] Diese Entdeckungen waren bedeutsam für das Verständnis biologisch wichtiger Oligosaccharide,^[112] und sie gaben Impulse für die Entwicklung synthetischer Konformationsschalter (siehe Abschnitt 8.2.1).

In von Resorcin[4]arenen wie **32** (Schema 12) abgeleiteten Cavitanen können gezielt Konformationsänderungen großer (und manchmal sehr großer, siehe Abschnitt 8.2.1) Amplitude induziert werden.^[113] Diese Verbindungen können entweder in einer offenen „Drachen“-Konformation oder in einer schmalen „Vase“-Form vorliegen. Bei tiefen Temperaturen ist aufgrund von Solvatationseffekten generell die Drachenform bevorzugt, bei hohen Temperaturen die Vaseform.^[114]



Schema 11. Konformative Steuerung in einem Trisaccharid durch Chelatisierung.^[109b]



Schema 12. Konformative Bistabilität im Resorcin[4]aren-Cavitanen **32**. Ein reversibles Umschalten zwischen den beiden Isomeren kann durch mehrere Stimuli ausgelöst werden: a) durch eine Temperaturänderung, z. B. gilt für $R = Me$ in $CDCl_3$ - CS_2 : 1. $T < 211\ K$, 2. $T > 318\ K$.^[114] b) Durch eine pH-Änderung: z. B. für $R = 3,5$ -Di(*tert*-butyl)phenylmethyl in $CDCl_3$ bei $T = 298\ K$: 1. CF_3COOH ; 2. K_2CO_3 .^[115] c) Durch Metallionen: z. B. für $R = n$ -Hex in $CDCl_3$ bei $295\ K$: 1. ZnI_2 in $[D_4]Methanol$; 2. $[D_4]Methanol$ im Überschuss.^[116]

Wie kürzlich nachgewiesen wurde, lassen sich die beiden Formen auch bei Raumtemperatur durch Protonierung der Chinoxalin-Stickstoffatome^[115] oder durch die Koordination von Metallionen an diese Stellen reversibel ineinander umwandeln.^[116] Der Schaltvorgang kann auch stark lösungsmittelabhängig sein.^[115b,c] Bei einer Reihe verwandter Cavitanen mit Amidgruppen am Rand wird die Drachenform durch Dimerisierung der „Velcranden“ zu „Velcraplexen“ („Velcro“ ist der englische Ausdruck für Klettverschluss) stabilisiert. Die Triebkräfte sind intermolekulare Wasserstoffbrücken sowie Van-der-Waals- und solvophobe Wechselwirkungen. Eine Temperaturerhöhung, eine zunehmende Lösungsmittelpolarität und der Zusatz geeigneter Gastmoleküle können die Umschaltung zur monomeren Vasenform auslösen.^[117] Umgekehrt führen Amidsubstituenten, die die Vasenform durch intramolekulare Wasserstoffbrücken stabilisieren, in Gegenwart geeigneter Gäste zur Bildung kinetisch stabiler Einschlusskomplexe.^[118] Werden Carboxymethylphosphonat-Gruppen eingebaut, die an Metallzentren koordinieren können, ändert sich bei Zugabe von Lanthanionen die Vorzugskonformation von der Vasen- zur Drachenform, und gleichzeitig werden alle eingeschlossenen Gäste freigesetzt.^[119] Der umgekehrte Vorgang tritt ein, wenn ein Ligand zugegeben wird, der um das Metallzentrum konkurriert. Auch Verbindungen aus der größeren Gruppe der Calixarene können eine interessante Konformationsdynamik aufweisen,^[120] die in bestimmten Fällen stark beeinflusst werden konnte. Über Rezeptoren mit induzierter Anpassung oder allosterischem Verhalten wurde berichtet.^[121]

Auch intramolekulare Wechselwirkungen können von außen gesteuert werden, um Änderungen der Molekülstruktur auszulösen. Der Makrocyclus **33**⁴⁺ liegt bevorzugt in der wiedergegebenen selbstkomplexierten Konformation vor (Schema 13), die durch π - π -Charge-Transfer-Wechselwirkungen und Wasserstoffbrücken stabilisiert wird.^[122] Durch die elektrochemische Reduktion des Cyclophans werden diese Wechselwirkungen „abgeschaltet“ und das Molekül nimmt eine nicht genau definierte Konformation ein, in der die Dioxynaphthalin-Einheit nicht länger durch den Makrocyclus eingekapselt wird.^[123]

Ferner lassen sich intramolekulare Wechselwirkungen von außen auch durch die Bildung von Excimeren oder Exciplexen zwischen zwei Chromophoren im gleichen Molekül steuern und damit Konformationsänderungen herbeiführen. In den meisten Fällen sind die Grundzustände allerdings flexibel und linear und ihre Struktur ist nicht genau be-

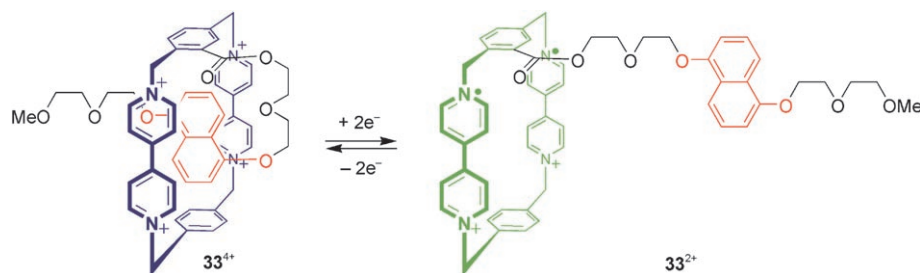
kannt.^[124] In bestimmten überbrückten Donor-Acceptor-Systemen tritt die Konformationsänderung nicht im zunächst photochemisch angeregten Zustand ein, sondern unter Elektronentransfer bildet sich eine „ausgedehnte Charge-Transfer-Verbindung“. In Abhängigkeit von der Starrheit der Moleküle können elektrostatische Anziehungskräfte dann eine Konformationsänderung zu einer „kompakten Charge-Transfer-Verbindung“ auslösen. Diese Verbindungen werden häufig als „molekulare Harpunen“ bezeichnet.^[125]

In den letzten Jahren ist eine Reihe oligomerer Verbindungen synthetisiert und daraufhin untersucht worden, ob sie in Lösung definierte Konformationen mit veränderbarer, besonders helicaler, Sekundär- und Tertiärstruktur aufweisen.^[126] So bilden z.B. Phenylacetylen-Oligomere in polaren Lösungsmitteln wegen solvophober Wechselwirkungen helicale Strukturen aus, ihre Sekundärstruktur ist daher lösungsmittel- und temperaturabhängig.^[127,128] Aromatische Oligoamid-Foldamere liegen dagegen in unpolaren Lösungsmitteln und im Festkörper helical vor, sofern in geeigneten Positionen Substituenten vorhanden sind, die Wasserstoffbrücken bilden können.^[126h-j] Beim Heptamer **34** sind intramolekulare Wasserstoffbrücken zwischen den Amidgruppen und den Pyridinringen ursächlich für die Helixbildung (Abbildung 16a).^[129] Unter bestimmten Bedingungen entstehen Doppelhelices (bei denen sich zwei Oligomerenstränge umwinden, die aus den gleichen Monomeren zusammengesetzt sind). Stabilisiert wird diese Struktur hauptsächlich durch intermolekulare π - π -Stapelwechselwirkungen, wobei Wasserstoffbrücken die helicale Konformation jedes Strangs festlegen. Die Doppelhelix weist dabei eine asymmetrische Struktur auf: jedes Strangende hat eine andere Umgebung. Beide Isomere können sich durch eine „Korkenzieher“-Bewegung eines Strangs relativ zum anderen ineinander umwandeln. Die viel weitreichenderen Konformationsänderungen hin zu einer einfachen Helix treten nur bei einer deutlichen Erwärmung ein (Abbildung 16b).^[129a,c]

Im nahe verwandten Heptamer **35** löst sich die einfach-helicale Sekundärstruktur bei der Protonierung der vier Diaminopyridin-Einheiten auf, und die Moleküle nehmen eine gestreckte lineare Konformation an (**35**·(H⁺)₄, Schema 14).^[130] Eine Protonierung auch der drei verbleibenden Dicarboxypyridin-Einheiten führt zu einer zweiten helicalen Anordnung (**35**·(H⁺)₇). Bei einer Abspaltung der Protonen laufen diese Konformationsänderungen in umgekehrter Richtung ab. Für ein analoges Pentadecamer wurde vor kurzem eine ähnliche reversible Reihe von Auf- und Ab-

wicklungsvorgängen nachgewiesen, die Gesamtlänge der Moleküle änderte sich dabei sehr deutlich von 12,5 Å auf 57 Å.^[131] Mit dem gleichen Ansatz lassen sich auch in einem anderen aromatischen Oligoamid die Konformationen ineinander umschalten. Je nach Protonierungsgrad des Phenolrests in der Wiederholungseinheit bilden sich unterschiedliche Muster intramolekularer Wasserstoffbrücken.^[132]

Oligoheterocyclen-Stränge aus alternierenden α,α' -verknüpften Pyridin- und Pyrimidin-Untereinheiten bilden wegen der



Schema 13. Elektrochemisch induzierte konformative Bewegung durch ferngesteuerte intramolekulare Wechselwirkungen.^[122]

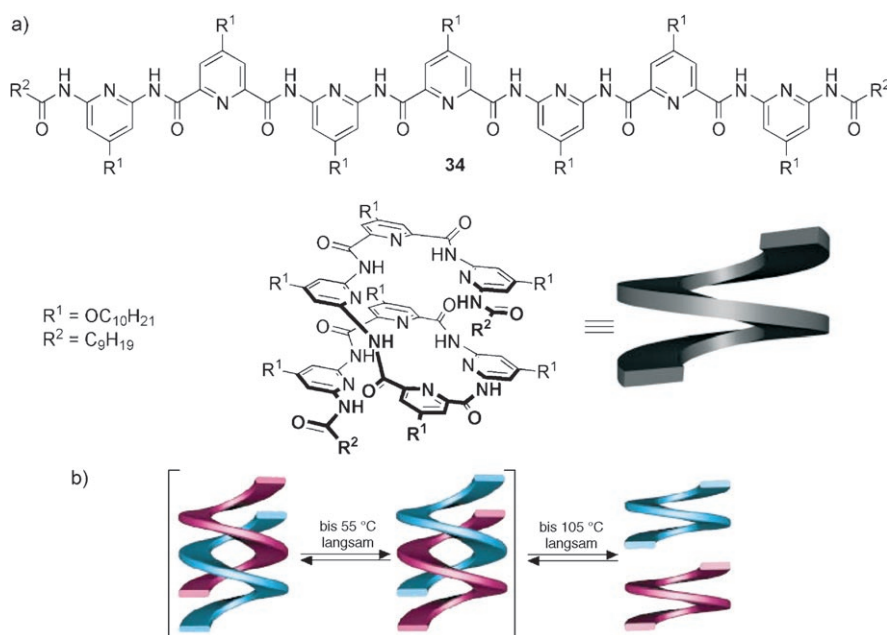
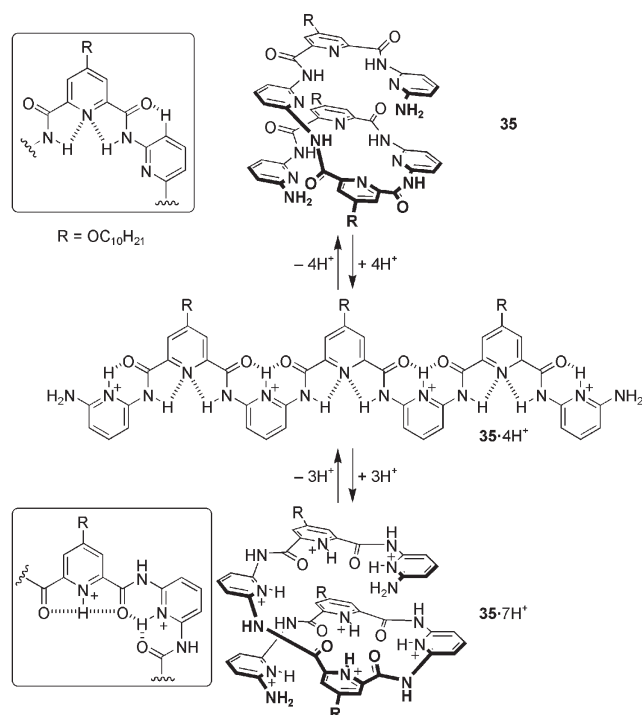


Abbildung 16. a) Struktur und Faltung des heptameren aromatischen Polyamids **34** (die Wasserstoffbrückenmuster bei der Faltung sind in Schema 14 gezeigt).^[129] b) In konzentrierten Lösungen dimerisiert **34** zu dissymmetrischen Doppelhelices. Die beiden äquivalenten Formen wandeln sich durch eine kornzieherartige Relativbewegung der beiden Monomere ineinander um. Der Austausch mit dem Monomer verläuft langsam, weil die Dissoziation der Dimere ein Auseinanderschrauben der Helices voraussetzt. Wiedergabe der Bänderdarstellungen der Helices mit freundlicher Genehmigung aus Lit. [129a].



Schema 14. pH-gesteuerte Helixbildung beim aromatischen Polyamidheptamer **35**. Die Ausschnitte zeigen die Wasserstoffbrückenmuster in den helicalen Strukturen.^[130]

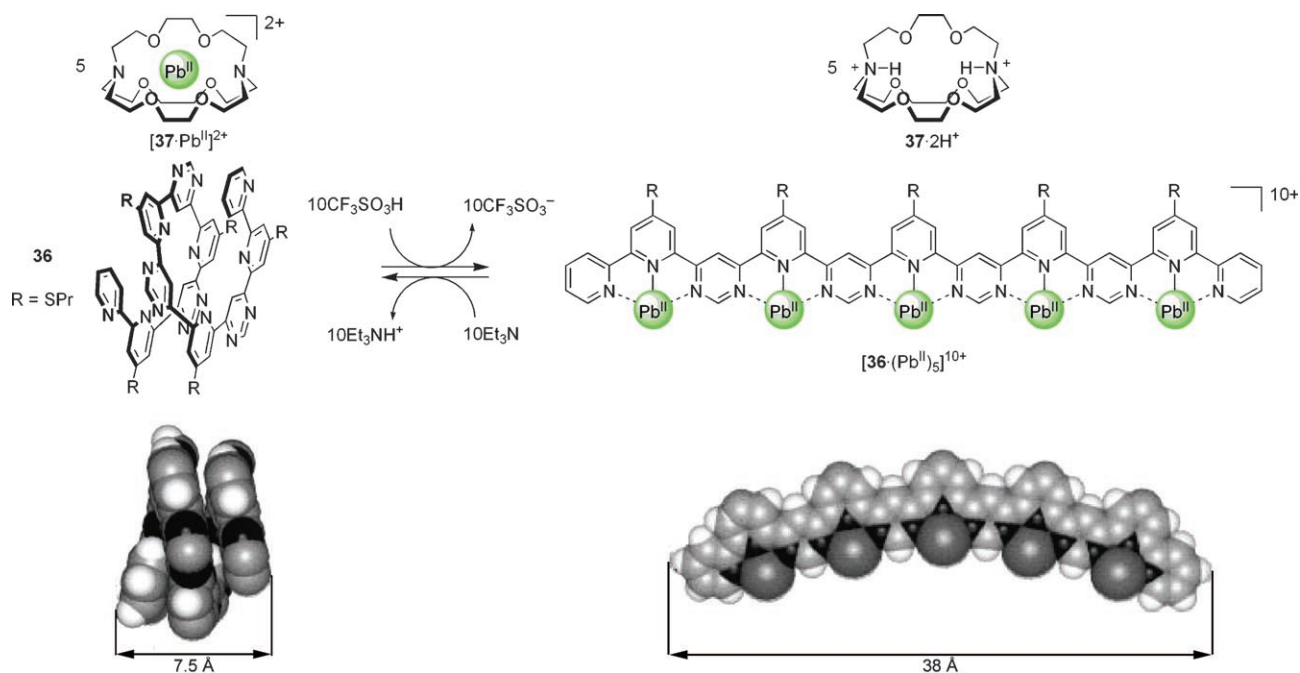
bevorzugt transoiden Konformation an jeder Heterocyclen-Verknüpfungsstelle Spulen.^[133] Die Bindung von Metallkat-

ionen stabilisiert dagegen eine cisoidale Anordnung der Terpyridin-Bindungsstellen. Beispielsweise streckt sich die Helix **36** in Gegenwart von Pb^{II}-Ionen zu einer linearen Struktur (einem „[5]Stapel-Komplex“, Schema 15). Auch dabei ändert sich die Moleküllänge wieder außerordentlich stark, von 7,5 Å auf 38 Å. Werden die Pb^{II}-Ionen mit dem Cryptanden **37** abgefangen, bildet sich **36** wieder zurück. Durch Zugabe einer Säure lassen sich die Pb^{II}-Ionen wieder freisetzen, um die Konformationsänderung erneut auszulösen. Dieser Prozess ist reversibel und kann mehrfach wiederholt werden.^[134] Im Unterschied dazu bilden α,α' -verknüpfte Pyridinringe natürlich lineare Produkte. Derartige Oligomere sind schwierig herzustellen, Hydrazone können aber als isosterer Ersatz für jeden zweiten Pyridinring dienen; so werden lineare Pyridin-Hydrazone-Oligomere zugänglich. Diese Produkte verhalten sich umgekehrt wie **36**: In Lösung liegen Molekülketten vor, die sich bei Zugabe divalenter Metallionen reversibel um die Ionen herum aufwickeln.^[135]

Oligoheterocyclen wie **36** bilden auch Doppelhelices. Während die Umwandlung einfacher in doppelte Helices beim Oligoamid **34** durch das Lösungsmittel, die Konzentration und die Temperatur gesteuert wird, nehmen Pyrimidin-Pyridin-Oligomere bei der Komplexbildung mit Metallionen eine Doppelhelixstruktur an. So entstehen bei Zugabe von Ag^I-Ionen zur helicalen Verbindung **38** doppelte helicalen Dimere der Formel [(Ag^I)₂(**38**)₂]²⁺, in denen die beiden Metallionen an den entgegengesetzten Enden der Kette gebunden sind und starke intermolekulare π - π -Stapelwechselwirkungen zwischen den verdrehten Strängen auftreten (Abbildung 17).^[136] Auf dem in Schema 15 wiedergegebenen Weg kann die einfache Helix reversibel in eine doppelte überführt werden.

In **39** sind die beiden Anthracengruppen parallel ausgerichtet. Dadurch entsteht ein pinzettenartiger Hohlraum, in dem elektronenarme Gastmoleküle wie 2,4,7-Trinitro-9-fluorenol (TNF) gebunden werden können (Schema 16a).^[137] Bei Zugabe von Kupfer(I)-Ionen nehmen die triheterocyclischen Einheiten eine cisoidale Anordnung mit Bipyridyl-artiger Koordination an die Metallionen ein. Dadurch stehen sich die Schenkel der Pinzette nicht mehr nahe und die gebundenen Gastmoleküle werden freigesetzt. Im Heteroaren **40** wurde der oligoheterocyclische Molekülteil dagegen gerade so aufgebaut, dass der elektronenreiche, komplexierend wirkende Hohlraum sich erst bei der Bindung eines Ions bildet (hier Zn^{II}, Schema 16b).

Der Salen-Salophen-Ligand **41** ist selbst nicht helical, bildet bei der Koordination an Metallionen wie Cu^{II} oder Ni^{II}



Schema 15. pH-gesteuerte Helixbildung mit einem Metallion als Templat.^[134] Gegenionen (CF_3SO_3^-) und Lösungsmittelmoleküle (CH_3CN), die die Koordinationsumgebung von Pb^{II} im [5]-Stapel-Komplex $[(\text{Pb}^{\text{II}})_5(\mathbf{36})]^{10+}$ vervollständigen, wurden der Übersicht halber weggelassen, ebenso die SPr-Substituenten in den Kalottenmodellen. Die Bilder der Kalottenmodelle wurden mit freundlicher Genehmigung aus Lit. [134] entnommen.

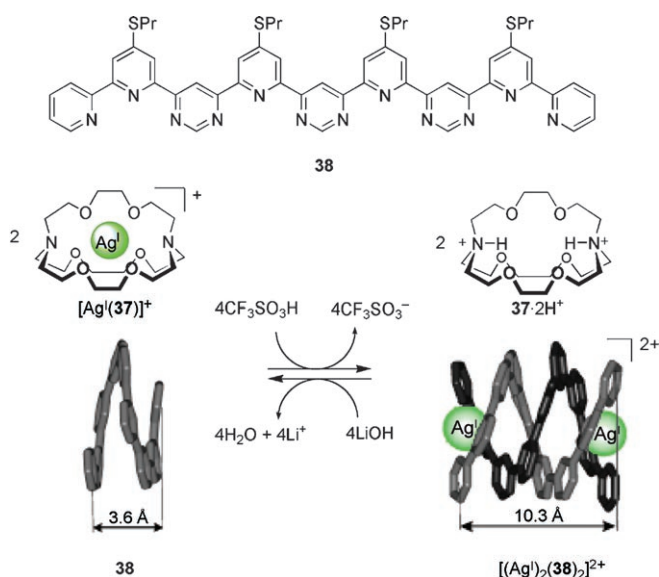


Abbildung 17. pH-gesteuerte Kontraktion und Streckung bei der durch Metallionen ausgelösten Umwandlung zwischen Einfach- und Doppelhelix.^[136] In den Modellen von **38** und $[(\text{Ag}^{\text{I}})_2(\mathbf{38})_2]^{2+}$ wurden die SPr-Substituenten der besseren Übersicht halber weggelassen. Die Bilder der Molekülmodelle wurden mit freundlicher Genehmigung aus Lit. [136] entnommen.

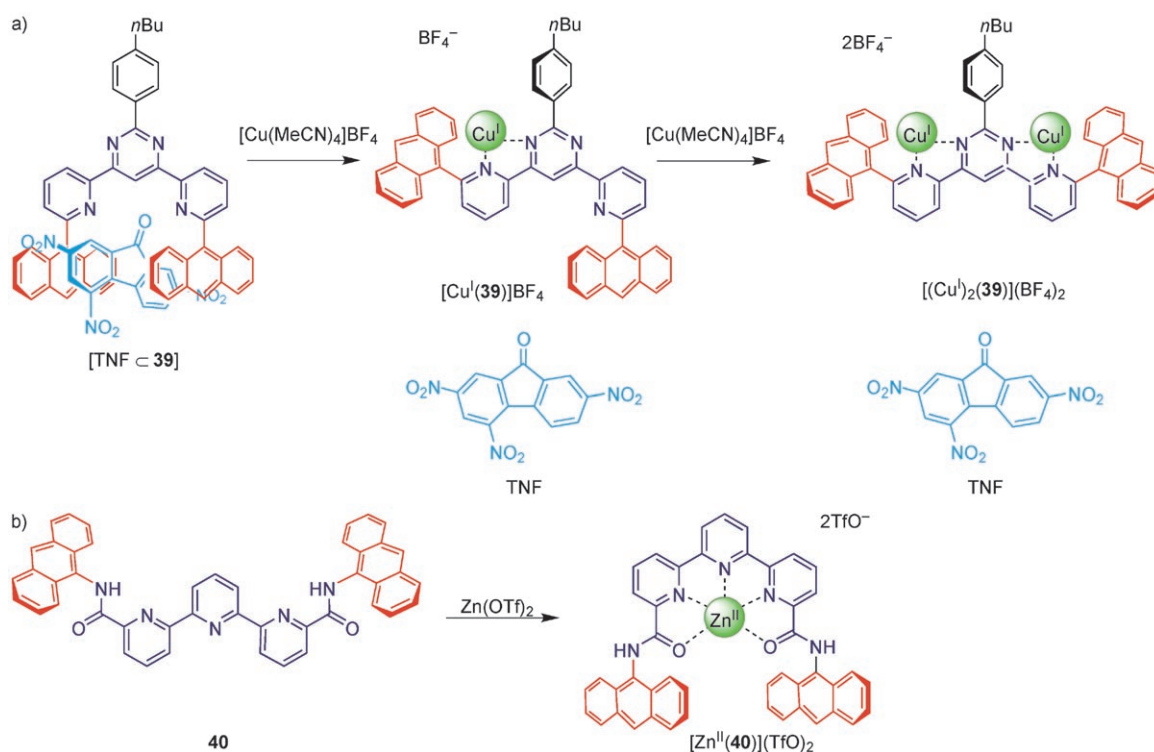
mit vier Bindungsstellen aber helicale Strukturen.^[138] Bei der elektrochemischen Reduktion der Helix, die Cu^{II} -Ionen als Templat enthält, in einer koordinierenden Umgebung löst sich die helicale Sekundärstruktur auf, weil das Cu^{I} -Zentrum

eine Fünffachkoordination bevorzugt, wenn eine tetraedrische Umgebung nicht möglich ist (Schema 17).

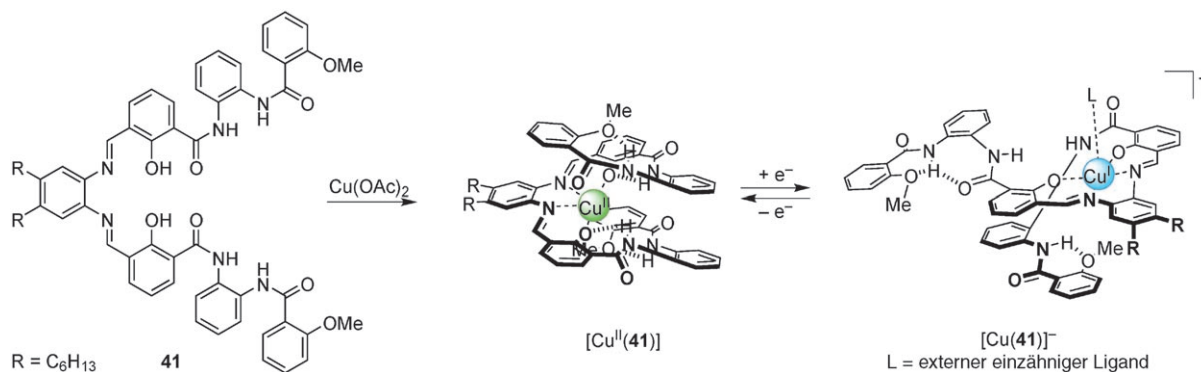
Schließlich gelangen auch in Polymeren stimulierte Konformationsänderungen. Meist wurden diese von nachweisbaren makroskopischen Veränderungen des Materials begleitet. Wir gehen darauf genauer in Abschnitt 8.3.3 ein.

2.1.5. Torsionssteuerung durch die Symmetrie von Molekülorbitalen

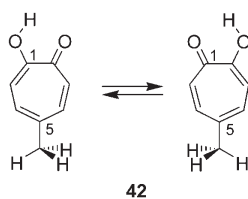
Der stereochemische Verlauf zahlreicher Reaktionen ergibt sich aus den relativen Bewegungen der Molekülgruppen, die durch Beziehungen der Orbitalsymmetrie, besonders die berühmten Woodward-Hoffmann-Regeln, festgelegt werden.^[139] Eine umfassende Schilderung dieses Gebiets würde den Rahmen dieses Aufsatzes sprengen, wir möchten aber darauf hinweisen, dass die Steuerung submolekularer Bewegungen in molekularen Maschinen mit diesen Mechanismen bis jetzt viel zu wenig genutzt wurde. Eine rein durch elektronische Effekte angetriebene, korrelierte Rotation wurde bei Carboniumion-Tricobaltkomplexen nachgewiesen. Die Triebkraft ist hier eine Aufrechterhaltung der günstigen Überlappungen zwischen einem Molekülorbital, das vor allem an den drei Metallzentren lokalisiert ist, und einem Orbital des organischen Fragments, das zwischen den drei entarteten Positionen hin- und herwandert.^[140] In einer interessanten Untersuchung der Moleküldynamik von 5-Methyltropolon (**42**, Schema 18) wurde kürzlich gezeigt, dass eine Protonenübertragung auf das α -Hydroxyketon direkt zu einer Rotation der Methylgruppe in 5-Stellung führen sollte.^[141] Dies wurde mit der Kopplung des π -Systems mit der



Schema 16. Kationeninduzierte Freisetzung und Bindung des Substrats als Folge von Konformationsänderungen großer Amplitude.^[137] a) Bei der Bindung von Cu(I)-Ionen muss der U-förmige Pinzettenrezeptor **39** an den Pyridyl-Pyrimidin-Verknüpfungen eine cisoidale Konformation einnehmen, in der die elektronenreichen Schenkel der Pinzette sich voneinander entfernen und den elektronenarmen Gast freisetzen. Das W-förmige Dikupferderivat $[(Cu^I)_2(39)]^{2+}$ entsteht nur bei der Zugabe eines großen Überschusses an $[Cu(MeCN)_4]^+$ (über 8 Äquivalente). b) Bei der Bindung von Zinkionen nimmt das zuvor W-förmige Terpyridin **40** eine U-förmige Konformation ein. Dabei ordnen sich die elektronenreichen Anthracen-einheiten so an, dass elektronenarme Gäste eingeschlossen werden können.



Schema 17. Bildung des helicalen Komplexes $[Cu^{II}(41)]$ aus einem nichthelicalen Liganden, und die elektrochemisch ausgelöste reversible Entfaltung der Helix.^[138]



Schema 18. Kopplung der Protonenübertragung mit der Rotation der Methylgruppe in 5-Methyltropolon (**42**).^[141]

Methylgruppe durch Hyperkonjugation (unter Beteiligung von zwei der drei Methylwasserstoff-1s-Orbitale) erklärt. Die Überlappung des HOMO der Methylgruppe mit dem Ring-LUMO ist daher am stärksten, wenn sich eine Einfachbindung des Rings zwischen den beiden Wasserstoffatomen außerhalb der Ringebene befindet. Eine Protonenübertragung führt zur Tautomerisierung und Verschiebung der alternierenden Bindungen um den Ring. Dadurch ändert sich die bevorzugte Orientierung der Methylgruppe, und eine Drehung um 60° tritt ein.

2.2. Die Steuerung von Konfigurationsänderungen

Änderungen der Konfiguration,^[142] besonders die *cis-trans*-Isomerisierung von Doppelbindungen, sind theoretisch und in chemischer und biologischer Sicht intensiv untersucht worden.^[107,143] Obwohl die mit kleiner Amplitude erfolgende Bewegung für eine maschinelle Nutzung im Allgemeinen nicht ausreicht, lässt sich damit eine mit Licht schaltbare Steuerung für komplexere Systeme konstruieren (siehe unten). In einigen Fällen konnte diese Bewegung sogar genutzt werden, um mechanische Arbeit zu verrichten. Diese Verbindungen gehören zu den ersten Beispielen, bei denen molekulare Bewegungen durch externe Stimuli gesteuert wurden.

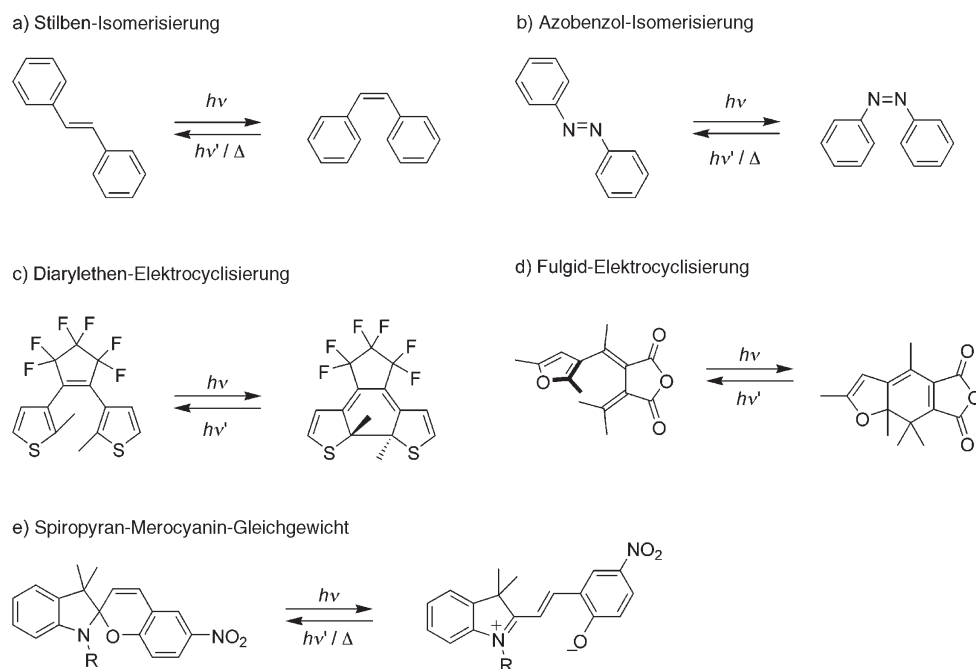
Die erste Verbindungsklasse, die in dieser Hinsicht erforscht wurde, waren die Stilbene; ihre Photoisomerisierung wurde mehr als 50 Jahre lang intensiv untersucht.^[144] Mit der Weiterentwicklung der organischen Photochemie wurden weitere photochrome Systeme entdeckt (Schema 19):^[145] die Photoisomerisierung von Azobenzolen,^[146] die reversible Elektrocyclisierung von Diarylethenen,^[147] die photochromen Reaktionen von Fulgiden,^[148] die wechselseitige Umwandlung von Spiropyranen und Merocyaninen (und das damit assoziierte Spirooxazin-Merocyanin-System)^[149] sowie chir-optische Schaltungen in sterisch beanspruchten Alkenen (z. B.

45, Schema 21).^[150] Bei all diesen Reaktionen ändern sich die physikalischen und chemischen Eigenschaften wie Farbe, Ladung und Stereochemie deutlich, und bezogen auf ihre Schalteigenschaften wurden vielfältige Anwendungen vorgeschlagen. Einige dieser Konzepte wurden realisiert, so der Einsatz von Flüssigkristallen in Bildschirmen, selbsttönenden Brillengläsern und optischen Speichermedien.^[151] Die meisten dieser Anwendungen beruhen auf elektronischen und spektroskopischen Veränderungen bei der Stoffumwandlung. In einigen Fällen konnten aber kleine Konfigurationsänderungen auch mechanisch genutzt werden, und diese Konstrukte entsprechen molekularen Maschinen.

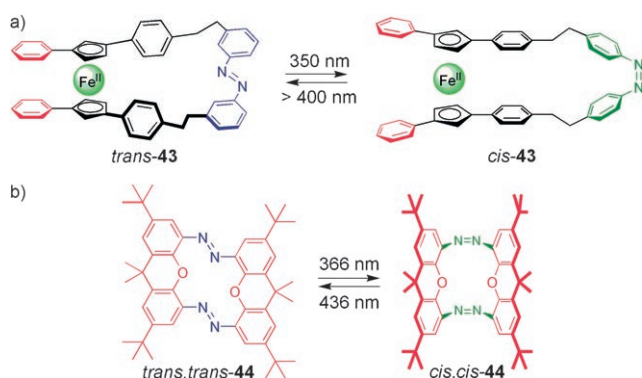
Durch Änderungen der Konfiguration (besonders durch die Photoisomerisierung von Azobenzol) wurden die Strukturen von Peptiden modifiziert; es entstanden halbsynthetische Biomaterialien mit photonisch steuerbarer Aktivität.^[97n-u] Schon kleine Konfigurationsänderungen in den Synthesebausteinen führen zu deutlich abweichenden Sekundärstrukturen der Peptide. Ein Stück weit wird damit die Wirkung von Prolin und den Peptidylprolyl-*cis-trans*-Isomerasen nachgebildet,^[152] die die Proteinaktivität in den Zellen steuern. Wie kürzlich gezeigt wurde, kann die effektive Helixlänge in synthetischen Oligomeren, die den in Abschnitt 2.1.4 erwähnten ähneln, aber aus abwechselnden 2,6-Dicarboxamid- und *m*-(Phenylazo)azobenzol-Bausteinen bestehen,

durch Photoisomerisierungen gesteuert werden.^[153] Der Einbau von Azobenzol- oder Stilbenchromophoren in dendritische Moleküle kann interessante photochemische Effekte zeitigen und ermöglicht eine Verstärkung kleiner Konfigurationsänderungen mit großer Amplitude oder anderer Eigenschaften.^[154] Das Verfahren weist Parallelen zum Einsatz von Azobenzol-Einheiten als Photoschalter in synthetischen Polymeren auf (siehe Abschnitt 8.3.3).

Die Umsetzung einer Konfigurationsänderung an einer Doppelbindung in eine merkbare mechanische Bewegung ist bei kleinen Molekülen nicht einfach. Durch eine Kombination der reversiblen Photoisomerisierung eines Azobenzols mit Metalloccen-Komplexen als „molekularem Getriebe“ (Abschnitt 2.1.3) erhielten Aida und Mitarbeiter die „molekulare Schere“ **43** (Schema 20a).^[155] Die durch Licht ausgelöste *cis-trans*-Isomerisierung der Doppelbindung führt zu einer Winkeländerung am „Angelpunkt“ des Ferrocens, dem Eisenion (grün), und zum Schließen der Phenyl-, Schenkel (rot). Bei kleineren Wellenlängen ist der Prozess reversibel, und einige Schaltzyklen können durchlaufen werden. Dabei



Schema 19. Typische photochrome Verbindungen, die mechanisch reagieren. Die *cis-trans*-Isomerisierung von a) Stilbenen^[144] und b) Azobenzolen.^[146] c) Reversible photochemische Elektrocyclisierung eines Diarylethens.^[147] Diese Reaktion kann in Konkurrenz zur *cis-trans*-Isomerisierung von Stilbenen auftreten und wurde bei einigen heterocyclischen und nichtheterocyclischen Arenen nachgewiesen, die durch eine C=C-Bindung miteinander verknüpft sind. Die Methylgruppen verhindern die irreversible Abspaltung von H₂ unter Bildung tricyclischer Arene, die Substituenten an der Doppelbindung eine *cis*→*trans*-Isomerisierung. d) Die reversible photochemische Elektrocyclisierung eines Fulgids.^[148] Auch hier werden unterschiedliche Substituenten toleriert; eine *cis-trans*-Isomerisierung an einer der Doppelbindungen ist möglich, aber unerwünscht. e) Photochemische, reversible Umwandlung von Spiropyranen in die offenkettigen zwitterionischen Merocyanine.^[149] Spirooxazine, in denen das benzyliche Kohlenstoffatom der Doppelbindung gegen ein Stickstoffatom ausgetauscht ist, reagieren ähnlich.

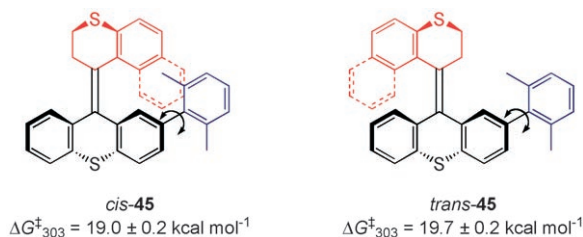


Schema 20. a) Bei der „molekularen Schere“ **43** führt die Photoisomerisierung einer Azogruppe zu einer 49°-Rotation um ein Metallocen-Ku-gellager.^[155] b) Beim „molekularen Scharnier“ **44** resultiert eine Än-derung des Winkels zwischen den planaren Xantheneinheiten von etwa 90° aus der konzertierten Konfigurationsänderung der beiden Azogrup-pen.^[157]

ändert sich der Scherenwinkel von ungefähr 9° auf über 58°.

Das konzertierte Umschalten der Konfiguration zweier Azogruppen^[156] wurde zur Winkeländerung zwischen zwei planaren Molekülteilen eines „molekularen Scharniers“ **44** eingesetzt.^[157] In *trans,trans*-**44** sind die beiden Xanthenein-heiten nahezu coplanar angeordnet. Bei Bestrahlung mit 366 nm tritt die Photoisomerisierung zum *cis,cis*-Isomer ein, in dem der Winkel zwischen den beiden Arenringsystemen beinahe 90° beträgt. Wegen der hohen Energie des gespann-ten *trans,cis*-Isomers ist *cis,cis*-**44** thermisch bemerkenswert stabil, die Bestrahlung mit 436 nm führt aber zur Rückiso-merisierung.

Bei ihrer Untersuchung sterisch befrachteter Alkene als chiroptische molekulare Schalter^[150] erhielten Feringa und Mitarbeiter die „molekulare Bremse“ **45**, bei der die Rotationsgeschwindigkeit um eine Aren-Aren-Einfachbindung durch eine Änderung der Doppelbindungskonfiguration variiert werden kann (Schema 21).^[158] Entgegen dem ersten Anschein beim Betrachten der zweidimensionalen Darstel-lung ist die Rotationsgeschwindigkeit um die gekennzeich-nete Bindung in *cis*-**45** höher als in *trans*-**45**. Der Beweis dafür wurde ¹H-NMR-spektroskopisch erbracht; die flexible Naphthalineinheit kann dem Phenyl-Rotator ausweichen, während die Methylenprotonen auf der anderen Seite der Doppelbindung starr in äquatorialer und axialer Position



Schema 21. Unerwartete Änderung der kinetischen Rotationsbarriere an einer Aryl-Aryl-Bindung durch Isomerisierung der Doppelbindung in einem sterisch beanspruchten Alken.^[158] Angegeben sind die Werte für die freie Aktivierungsenergie (ΔG^\ddagger) der Rotation in beiden Isomeren.

festgehalten werden und den Rotator behindern. Die photo-chemische *cis-trans*-Isomerisierung verläuft bei dieser Ver-bindung nicht glatt, dennoch belegt das System, dass sich bei einer Konfigurationsänderung nicht nur die optischen Ei-genschaften oder die Orientierung einer makroskopischen Stoffmenge ändern können, sondern auch submolekulare Bewegungen mit großer Amplitude steuern lassen (siehe auch die Rotaxane **87–89** in Schema 51).

In helical-chiralen Verbindungen wie **45** verläuft die photochemische *trans-cis*-Isomerisierung unidirektional und entsprechend der Händigkeit der Helix. **45** weist einige Merkmale eines unidirektionalen Rotors auf; durch den Einbau eines weiteren Chiralitätselements^[159] wurde der erste synthetische molekulare Rotor erhalten, der wiederholt uni-direktionale 360°-Drehungen ausführen kann (Abbil-dung 18a).^[160,161] Bei der Bestrahlung der außergewöhnlichen Verbindung (*3R,3'R*)-(P,P)-*trans*-**46** mit $\lambda > 280$ nm dreht sich, gesteuert durch die Chiralität der Helix, die obere Hälfte im Uhrzeigersinn relativ zum unteren Teil. Dabei wird

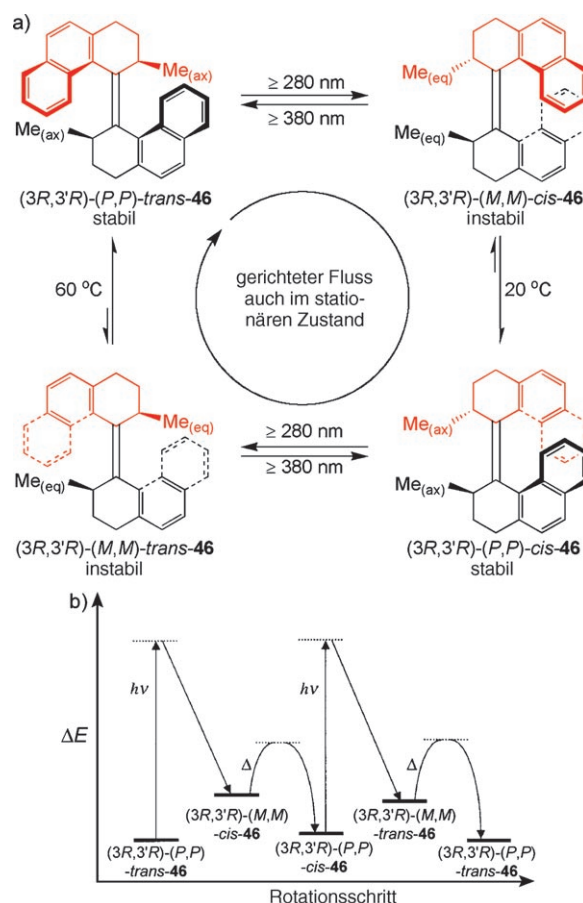


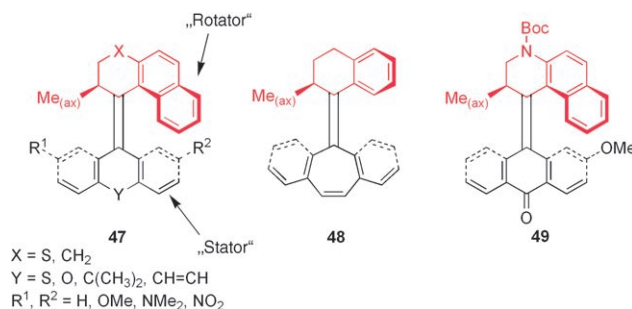
Abbildung 18. a) Ein Arbeitszyklus und b) das Profil der potentiellen Energie des ersten durch Licht angetriebenen unidirektionalen moleku-laren 360°-Rotationsmotors (*3R,3'R*)-**46**.^[160] Die Prädikate „stabil“ und „instabil“ in (a) beziehen sich auf die thermodynamische Stabilität, die Reaktionskoordinate in (b) entspricht nicht direkt dem Rotationswinkel um die zentrale Bindung. Sogar im stationären Zustand (> 280 nm und $> 60^\circ\text{C}$) gibt es bei jeder Isomerisierung des Zyklus einen Netto-fluss. Das Energieprofil wurde mit freundlicher Genehmigung Lit. [161b] entnommen und angepasst.

gleichzeitig die Konfiguration der Doppelbindung umgeschaltet und die Chiralität der Helix invertiert, sodass (3*R*,3'*R*)-(M,M)-*cis*-**46** entsteht. Dieses Isomer ist oberhalb -55°C allerdings nicht stabil, weil die Methylgruppen am Cyclohexanring ungünstig äquatorial angeordnet sind. Bei Raumtemperatur relaxiert das System daher binnen einer Sekunde; diese thermische Helixinversion liefert (3*R*,3'*R*)-(P,P)-*cis*-**46**, weil sich die Substituenten an beiden Enden der Doppelbindung in der gleichen Richtung weiterdrehen. Die Bestrahlung von (3*R*,3'*R*)-(P,P)-*cis*-**46** ($\lambda > 280\text{ nm}$) führt zu einer zweiten Photoisomerisierung und Helixinversion, es bildet sich (3*R*,3'*R*)-(M,M)-*trans*-**46**. Die Methylgruppen gelangen dadurch erneut in einer energetisch ungünstigen Position und eine weitere thermische Relaxation (die jetzt Temperaturen über 60°C erfordert^[162]) vervollständigt die 360° -Drehung, und (3*R*,3'*R*)-(P,P)-*trans*-**46** wird zurückgebildet. Da sich bei jedem Teilschritt die Helicität ändert, kann die gerichtete Drehung durch die Messung des Circular Dichroismus auf jeder Stufe nachgewiesen werden. Die vier Isomere können je nach Temperatur und Wellenlänge in unterschiedlicher Konzentration vorliegen, bei einer Bestrahlung mit 280 nm oberhalb 60°C verläuft die 360° -Drehung aber kontinuierlich.^[160] Abbildung 18b zeigt den Verlauf der potentiellen Energie bei einer vollen Umdrehung. Mechanistisch gesehen wird bei diesen Reaktionen zwischen den beiden asymmetrischen Potentialflächen (je eine für die *cis*- und *trans*-Diastereomere) umgeschaltet, die bezüglich der Reaktionskoordinate für die Rotation um die zentrale Bindung räumlich getrennt sind. Der Schaltvorgang ist gerichtet, dieses System weist also viele der Merkmale einer dichotomen Wanderwellenratsche auf (Abschnitt 1.4.2). Die Minima und Maxima der potentiellen Energie auf jeder Hyperfläche (*cis* und *trans*) unterscheiden sich natürlich geringfügig, daher enthält dieses System auch Elemente einer Blitzratsche. Solche Mischformen sind konsistent mit der Theorie Brown'scher Ratschen.^[39f]

Bei der Bestrahlung von **46** mit $\lambda > 280\text{ nm}$ und bei Temperaturen oberhalb von 60°C stellt sich ein stationärer Zustand mit konstanten Konzentrationen der Diastereomere ein. Dieser stationäre Zustand ist nicht im adiabatischen Gleichgewicht! Der Zustand wird durch einen Prozess aufrechterhalten (Abbildung 18) bei dem, in Form gerichteter Drehungen einer Komponente relativ zur anderen, Flüsse zwischen den Diastereomerenpaaren auftreten. In anderen Worten wird der stationäre Zustand durch den Kreisprozess $A \rightarrow B \rightarrow C \rightarrow D \rightarrow A$ aufrechterhalten, solange eine Licht- und Wärmequelle vorhanden ist (siehe Abschnitt 1.4.1). Die Pfeile zeigen dabei die Nettoflüsse an. Sogar im stationären Zustand verhalten sich **46** und ähnliche Moleküle wie gerichtete Rotationsmotoren.

Da die Photoisomerisierung in diesen Systemen extrem schnell verläuft ($< 300\text{ ps}$),^[163] ist die langsamste der thermischen Isomerisierungen der geschwindigkeitsbestimmende Schritt beim Betrieb von **46**. Der Einfluss der Molekülstruktur auf diese Geschwindigkeit wurde anhand einer Reihe von Derivaten untersucht. Ethylgruppen an den beiden stereogenen Zentren führen zu einer mäßigen Zunahme der thermischen Relaxationsgeschwindigkeiten. Der Grund dafür ist wahrscheinlich die größere sterische Hinderung, wenn diese

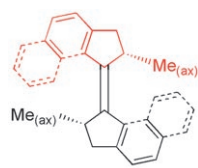
Gruppen die äquatorialen Positionen einnehmen.^[164] Bei der homologen Isopropylverbindung verläuft die thermische Reaktion zwischen den *cis*-Diastereomeren noch schneller (und sogar bei -60°C noch schnell), die Isomerisierung zwischen den *trans*-Diastereomeren aber wesentlich langsamer. Dadurch konnte das „meso“-Isomer (P,M)-*trans*-**46** isoliert werden. In Einklang mit einer theoretischen Vorhersage^[162b] laufen bei der thermischen Relaxation nacheinander zwei Helixinversionen ab.^[164] Bei einer zweiten Generation von Motoren (**47–49**, Schema 22) unterscheiden sich die Mole-



Schema 22. Die Struktur der lichtgetriebenen unidirektionalen Rotatoren der zweiten Generation **47**, **48** und **49**; die Rotation ist in **49** am schnellsten.^[165]

külfragmente von „Rotator“ und „Stator“ (Ausblick auf zukünftige Anwendungen in Abschnitt 8.1), und ein stereogenes Zentrum reicht aus, um die Drehung zu lenken.^[165] In diesen Motoren ist die Barriere für die langsamste thermische Isomerisierung niedriger als in **46**; die Aktivierungsenergie war generell am niedrigsten bei Verbindungen mit kleineren verbrückenden Gruppen Y und besonders X. Nicht alle Auswirkungen der Strukturänderungen auf die Kinetik entsprachen den Erwartungen. So ist der obere Molekülteil im Motor **48** noch kleiner, die freie Aktivierungsenergie für die thermische Isomerisierung aber höher als beim analogen Phenanthren **47** (X = CH₂, Y = CH=CH, R¹ = R² = H).^[165c] Die geringere sterische Hinderung in **48** senkt die Energie des „instabilen“ Isomers im Grundzustand stärker als diejenige des Übergangszustands für die thermische Isomerisierung. Umgekehrt ähnelten die Geschwindigkeiten der thermischen Reaktion bei einem Derivat mit Donor- und Acceptorgruppen (**47**; X = S, Y = S, R¹ = NMe₂, R² = NO₂) stärker denen sterisch weniger beanspruchter Verbindungen.^[165d] Ferner nimmt dieser Motor schon bei Bestrahlung mit sichtbarem Licht seinen Betrieb auf, wobei die Protonierung der Aminogruppe zu geringfügig höheren Mengenverhältnissen im photostationären Zustand führte, der nach kürzerer Bestrahlungsdauer erreicht wurde. Die anschließenden thermischen Reaktionen verliefen dann langsamer. Anscheinend haben elektronische Effekte also einen großen Einfluss auf den Mechanismus. Diese Vermutung wurde gestützt durch die Befunde zu **49**, in dem eine Aminogruppe in der oberen Molekülhälfte direkt mit einer Ketogruppe in der Unterhälfte konjugiert ist. Die zentrale Doppelbindung hat folglich einen stärkeren Einfachbindungscharakter, und dies führt zu einer sehr viel schnelleren thermischen Reaktion.^[165e]

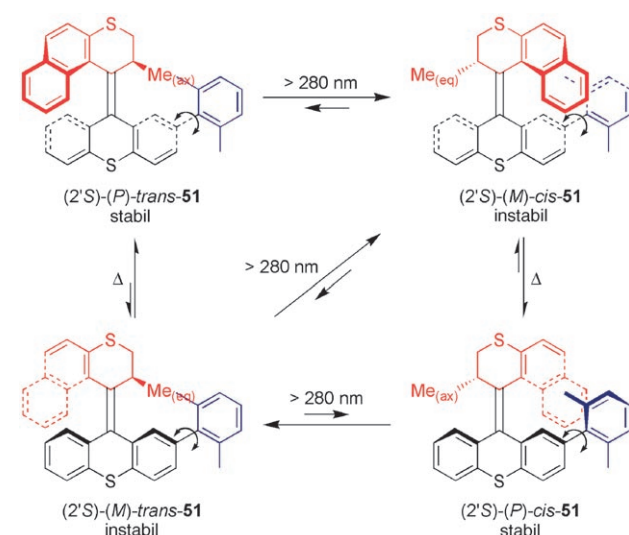
Hohe Rotationsgeschwindigkeiten wurden auch für das Cyclopentananalogon **50** nachgewiesen, das in höheren Ausbeuten zugänglich ist als die Verbindungen mit sechsgliedrigen Ringen (Schema 23).^[166] Trotz der flexibleren Konformation des fünfgliedrigen Rings unterscheiden sich die Konformere mit pseudoäquatorialer und pseudoaxialer Stellung der Methylgruppen energetisch immer noch deutlich, und die Rotation verläuft unidirektional. Sowohl bei **49** als auch bei **50** sind die Mengenverhältnisse im photostationären Zustand sehr niedrig,^[167] und bei der thermischen Relaxation von **49** tritt in geringem Umfang eine Rückisomerisierung ein.^[165e, 166a] Da in allen Fällen die thermische Relaxation aber vollständig unidirektional verläuft, wird der Gesamtprozess nicht beeinträchtigt und die Bewegung verläuft wie bei einer Ratsche. Nur die Gesamtphotoneneffizienz der Rotation (eine Kombination



Schema 23. Ein unidirektionaler Rotor der dritten Generation, **50**.^[166] „ax“ bezeichnet hier die pseudoaxiale Stellung der Substituenten am Cyclopentylring.

aus der Quantenausbeute der Isomerisierung und dem Mengenverhältnis im photostationären Zustand) nimmt ab.

Der Arbeitskreis um Feringa hat kürzlich mit dem Motor **51** einen neuerlichen Versuch unternommen, Isomerisierungen um die zentrale Doppelbindung zur Steuerung der Rotationsgeschwindigkeit einer Arylgruppe einzusetzen (Schema 24).^[168] Die photochemische Reaktivität von **51** ist komplexer als diejenige der obigen Verbindungen, doch auch hier findet eine unidirektionale Drehung um die Doppelbindung statt. Die Rotationsgeschwindigkeit um die Aryl-Aryl-Einfachbindung wurde für jedes Diastereomer experimentell bestimmt; es gilt die Reihenfolge $cis_{\text{stabil}} > cis_{\text{instabil}} > trans_{\text{stabil}} > trans_{\text{instabil}}$. Ähnlich wie beim Schalter **45** (Schema 21) ist



Schema 24. Schema der Rotationen um die zentrale Doppelbindung im molekularen Motor **51**, bei dem jedes Diastereomer eine andere Barriere für die Drehung um die Aryl-Aryl-Bindung hat.^[168] Die Angaben „stabil“ und „instabil“ beziehen sich auf die thermodynamische Stabilität der Isomere.

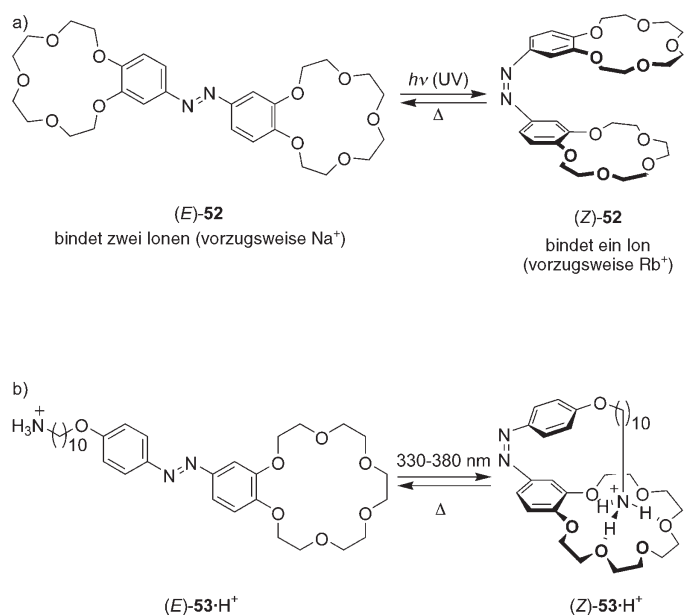
die sterische Hinderung des Arylrotators durch die sp^3 -hybridisierte Seite des Dihydronaphthothiopyran-Teils größer, besonders wenn die Methylgruppe in der ungünstigeren äquatorialen Position angeordnet ist. Dass die Umwandlungen zwischen den vier Isomeren in nur eine Richtung verlaufen, ist ohne Belang für die Umschalten der Rotationsgeschwindigkeiten.

3. Steuerung von Bewegungen in Übermolekülen

Molekulare Erkennungsprozesse lassen sich am einfachsten durch externe Stimuli steuern, die die Bindungsaffinität einer Wirtspezies für ein Gastmolekül regulieren.^[169] Mit zahlreichen Stimuli können die Konfiguration, aber auch die Elektronenanordnung und die Umgebung beeinflusst und so nichtkovalente Wechselwirkungen moduliert werden. An schaltbaren Wirt-Gast-Systemen wurden zahlreiche Erkenntnisse über nichtkovalente Wechselwirkungen und die Möglichkeit ihrer Beeinflussung gewonnen. Allerdings schließt die notwendige kinetische Assoziation der Komponenten einer molekularen Maschine solche einfachen Wirt-Gast-Komplexe aus, bei denen die Bindung nicht in einer Konformationsänderung mindestens eines der beiden Partner resultiert oder bei denen der Transport des Gasts zwischen Bindungsstellen innerhalb des Wirts, verglichen mit dem Austausch mit dem umgebenden Medium, langsam verläuft. So können Myosinmoleküle nur dann eine Muskelkontraktion auslösen, wenn sie sich durch eine Reihe aufeinander folgender Bindungsschritte eine Schiene entlang bewegen, mit der sie kinetisch assoziiert sind. Bei einer einfachen Bindung von Myosinmolekülen aus dem Medium an die Schiene und ihre Ablösung wird noch keine mechanische Arbeit verrichtet.^[170] Anders ausgedrückt können einfache supramolekulare Wirt-Gast-Systeme nicht als mechanische Nanomaschinen fungieren, wenn die Beweglichkeit der ungebundenen Spezies nicht eingeschränkt wird oder die Bindung eine mechanische Änderung, d. h. eine Konformationsänderung in einer der Komponenten verursacht. Die stimulierte molekulare Erkennung ist also weder eine hinreichende noch eine notwendige Voraussetzung für die Synthese molekularer Maschinen.

3.1. Schaltbare Wirt-Gast-Systeme

Die Bedingung einer kinetischen Assoziation schließt zwar zahlreiche schaltbare Wirt-Gast-Komplexe als mechanische Maschinen aus, viele weitere haben aber das Potenzial dazu. Wie wir bereits gesehen haben, kommunizieren bestimmte synthetische allosterische Systeme eine Bindung an einer Stelle über induzierte Konformationsänderungen an einen entfernten Rezeptor (Abschnitte 2.1.3 und 2.1.4). In anderen molekularen Maschinen mit umschaltbarer Konformation sind intermolekulare Bindungsschritte gleichzeitig der Stimulus und das Ergebnis molekularer Bewegung. Eines der ersten schaltbaren Wirt-Gast-Systeme, das Charakteristika einer molekularen Maschine aufweist, ist die von Shinkai et al. entwickelte Verbindung (E)/(Z)-**52** (Schema 25 a).^[171]



Schema 25. Zwei frühe molekulare Maschinen: a) die lichtgesteuerten molekularen Pinzetten (E)/(Z)-52;^[171] b) der Kronenether (E)/(Z)-53, der einen eigenen, entfernten Molekülteil bindet.^[172]

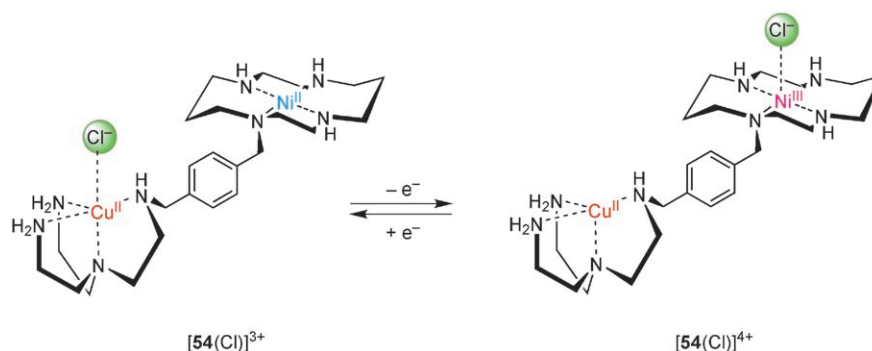
Diese photoreaktive „molekulare Pinzette“ bindet in der *cis*-Form hoch selektiv große Kationen wie Rb⁺ und in der *trans*-Form selektiv kleine Kationen wie Na⁺. In Gegenwart von Rb⁺-Ionen nimmt der Anteil von (Z)-52 im photostationären Zustand in Lösung zu und die Geschwindigkeit der thermischen Z → E-Isomerisierung ab. Später entwickelte die gleiche Gruppe den schaltbaren Rezeptor (E)/(Z)-53-H⁺ (Schema 25b).^[172] Bei (Z)-53-H⁺ verhindert die intramolekulare Komplexierung des Ammoniumions durch den Kronenether die Erkennung anderer Kationen im Medium. Der Kronenetherteil von (E)-53-H⁺, das durch eine thermische Isomerisierung zugänglich ist, komplexiert Alkalimetallkationen dagegen. Die Z → E-Isomerisierung verläuft bei (Z)-53-H⁺ 1.6–2.2fach langsamer als bei der deprotonierten Verbindung (Z)-53. Die Geschwindigkeit dieser Reaktion steigt mit zunehmender Konzentration der K⁺-Ionen in Lösung. Beide Systeme können daher als primitive molekulare Maschinen angesehen werden, bei denen ein Bindungsvorgang an einer oder beiden Kronenethereinheiten die Isomerisierung der damit kinetisch assoziierten Azobenzoleinheit beeinflusst.

3.2. Ionenverschiebung in molekularen Maschinen

Die Bindung von Liganden in Komplexen ist häufig kinetisch recht stabil. Es wurden gezielt Verbindungen entworfen und synthetisiert, bei denen die intramolekularen

Bewegungen deutlich gegenüber intermolekularen Austauschprozessen begünstigt sind.^[173] Das Kation 54⁴⁺ (Schema 26) enthält ein koordinativ ungesättigtes Cu^{II}-Zentrum, das kovalent mit einer redoxaktiven Ni^{II}-Cyclam-Einheit verknüpft ist.^[174] Das Kupferkation bindet Chloridionen stark an seine freie Koordinationsstelle ([54(Cl)]³⁺). Nach einer elektrochemischen Oxidation des Nickelzentrums zu Ni^{III} nimmt dessen Anionenaffinität drastisch zu, und die Chloridionen bewegen sich zu dieser neu entstandenen, energetisch günstigeren Koordinationsstelle. Der Vorgang ist reversibel: Bei einer Reduktion des Nickelions wandert das Chloridion wieder zurück zum Kupfer. Dieses „Umschalten“ der Anionenposition könnte prinzipiell auch intermolekular verlaufen, wenn entweder freie Anionen in Lösung oder mehr als ein Molekül 54 beteiligt wären. Experimentell wurde aber nachgewiesen, dass die Anionenverschiebung nicht konzentrationsabhängig ist, wie es für das analoge Dreikomponentensystem aus Cu-Rezeptor, Ni-Rezeptor und Cl[−]-Ion beobachtet wurde. Die Untersuchung der Thermodynamik beider Systeme deutet darauf hin, dass der vorherrschende Mechanismus in 54 eine intramolekulare, durch die Faltung des di-topen Rezeptors ausgelöste Verschiebung ist.^[175]

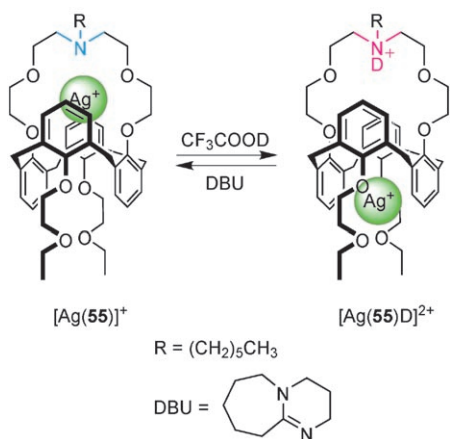
Beim Calix[4]aren 55 bewirkt die Protonierung des tertiären Stickstoffatoms eine reversible Verschiebung von Me-



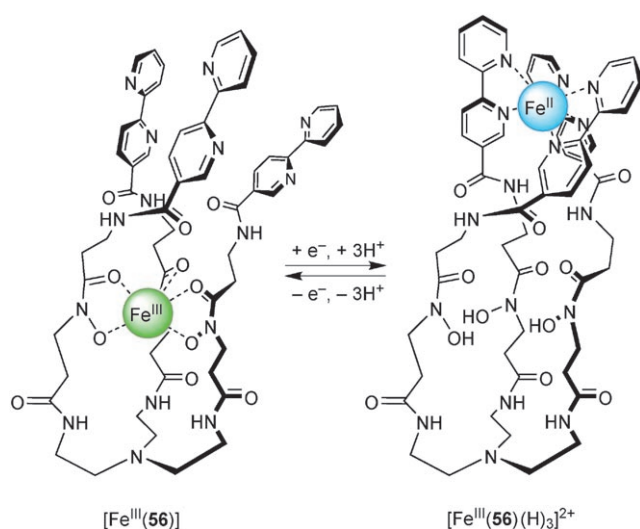
Schema 26. Durch Redoxvorgänge angetriebene intramolekulare Anionenwanderung.^[174]

tallkationen (Schema 27).^[176] Die Ergebnisse dynamischer ¹H-NMR-Experimente lassen auf eine hohe kinetische Barriere für die Dissoziation des Kations und des neutralen Rezeptors schließen. Dies legt bei der Protonierung eine intramolekulare Verschiebung durch den Hohlraum nahe, der von den Arenringen gebildet wird (ähnlich der Funktionsweise einer Spritze). Der Kationenaustausch mit dem Medium geht beim protonierten Ion viel rascher vonstatten, daher verläuft die stimulierte Rückholbewegung wahrscheinlich weniger glatt.^[176]

Shanzer et al. berichteten über das erste redoxgetriebene Kationentransportsystem, den helicalen Komplex [Fe^{III}(56)], bei dem es starke Indizien für einen vollständig intramolekularen Vorgang gibt (Schema 28).^[177] Bei dieser Verbindung wird die bevorzugte Komplexierung von Fe^{III}- und Fe^{II}-Ionen durch harte bzw. weiche Liganden genutzt. Die Reduktion von [Fe^{III}(56)] mit Ascorbinsäure liefert [Fe^{II}(56)(H)₃]²⁺, das die für [Fe^{II}(bipyridyl)₃]-Komplexe charakteristischen spek-



Schema 27. Wanderung eines Silberkations zwischen zwei Positionen im Hohlraum eines Calix[4]arens: eine „molekulare Spritze“.^[176]



Schema 28. Redoxschaltbare intramolekulare Kationenwanderung in einem dreisträngigen helicalen Komplex.^[177] Reduktionsmittel: Ascorbinsäure; Oxidationsmittel: $(NH_4)_2S_2O_8$.

tralen Eigenschaften aufweist. Durch die anschließende Oxidation mit $(NH_4)_2S_2O_8$ wird die Ausgangsverbindung zurückgebildet. Unter den gleichen Bedingungen läuft zwischen zwei monotopen Liganden kein analoger intermolekularer Prozess ab. Die Kationenverschiebung in **56** ist relativ langsam, auch dies deutet auf einen intramolekularen Vorgang hin.^[178]

Pseudorotaxane sind supramolekulare Komplexe, bei denen eine makrocyclische Wirtstruktur ein gestrecktes, fadenartiges Gastmolekül umschließt. Für die kinetische Stabilität von Pseudorotaxanen gilt das gleiche wie für andere Wirt-Gast-Komplexe.^[179–181] Diese Komplexe dienen als Modellsysteme für kinetisch stabilisierte Analoga (Rotaxane,^[182] siehe Abschnitt 4), ihre dynamischen Eigenschaften ähneln aber denen anderer Übermoleküle. Zahlreiche interessante funktionelle Pseudorotaxane sind synthetisiert worden.^[183] Zu den Funktionen gehören die reversible Bildung und Entfädelung unter Einwirkung von Stimuli,^[122, 123d, 184] das Um-

schalten zwischen unterschiedlichen bevorzugten Gästen,^[185] das Hin- und Herpendeln zwischen zwei Bindungsstellen auf dem gleichen Gast^[186] und die Steuerung von Elektronentransferreaktionen innerhalb des Komplexes.^[187] Allerdings ist nur bei kinetisch stabilen Pseudorotaxanen, bei denen während des Betriebs kein Austausch von Komponenten mit dem Medium stattfindet, die Beweglichkeit der nicht kovalent verknüpften Bestandteile so stark eingeschränkt, dass das mechanische Verhalten steuerbar wird. Instabile Pseudorotaxane sollten als supramolekulare Aggregate, aber nicht als mechanische Maschinen eingestuft werden.^[188]

4. Die Steuerung der Bewegung in mechanisch verknüpften Molekülsystemen

4.1. Hauptmerkmale

Catenane sind Verbindungen, bei denen zwei oder mehr Makrocyclen wie Kettenglieder ineinandergreifen. Bei Rotaxanen dagegen verhindern voluminöse „Stopper“ an den Enden eines linearen Moleküls das Abrutschen aufgefädelter Makrocyclen (Abbildung 19).^[189] Obwohl ihre Komponenten

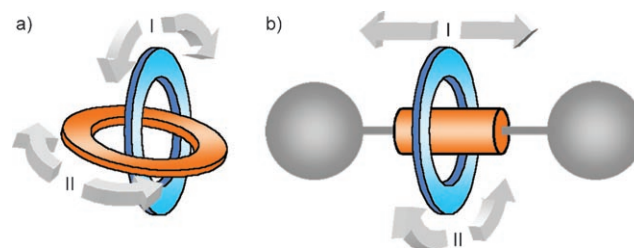


Abbildung 19. a) Ein [2]Catenan und b) ein [2]Rotaxan in schematischer Darstellung.^[192] Die Pfeile weisen auf mögliche Bewegungen großer Amplitude einer Komponente relativ zur anderen hin. In einem [2]Rotaxan (b) sind diese definiert als I: Translation und II: Pirouette. In einem [2]Catenan (a) kann die Bewegung I als Pirouette des blauen Rings um den orangefarbenen betrachtet werden, oder aber als Translation des orangefarbenen Rings um den blauen.

nicht kovalent miteinander verbunden sind, handelt es sich bei Catenanen und Rotaxanen um Moleküle und nicht um supramolekulare Komplexe, weil kovalente Bindungen gebrochen werden müssen, um die Komponenten zu trennen. Bei diesen Verbindungen^[190] schränkt die mechanische Verknüpfung die unabhängige Bewegung der Bestandteile in mehreren Raumrichtungen ein, während in einer „erlaubten“ Richtung häufig Bewegungen mit ausnehmend großer Amplitude möglich sind. Die Situation ähnelt in vieler Hinsicht der Einschränkung der Beweglichkeit biologischer Motoren durch eine Schiene.^[170] Dies ist ein Grund für die zentrale Rolle, die ineinandergreifende Verbindungen für die Entwicklung synthetischer molekularer Maschinen spielen.^[191]

Die submolekularen Bewegungen großer Amplitude in Catenanen und Rotaxanen lassen sich in zwei Klassen einteilen (Abbildung 19): eine Rotation des Makrocyclen um die Achse (bei Rotaxanen) oder den anderen Ring (bei Catenanen) und eine Translation des Makrocyclen entlang der Achse

(bei Rotaxanen) oder des anderen Rings (bei Catenanen). Analog zum stereochemischen Begriff „Konformation“, der geometrische Strukturen von Molekülen meint, die formal durch eine Drehung um kovalente Bindungen ineinander überführt werden können, wird die relative Anordnung der Komponenten in ineinandergreifenden Molekülen (und supramolekularen Komplexen) häufig als „Cokonformation“ bezeichnet.^[142]

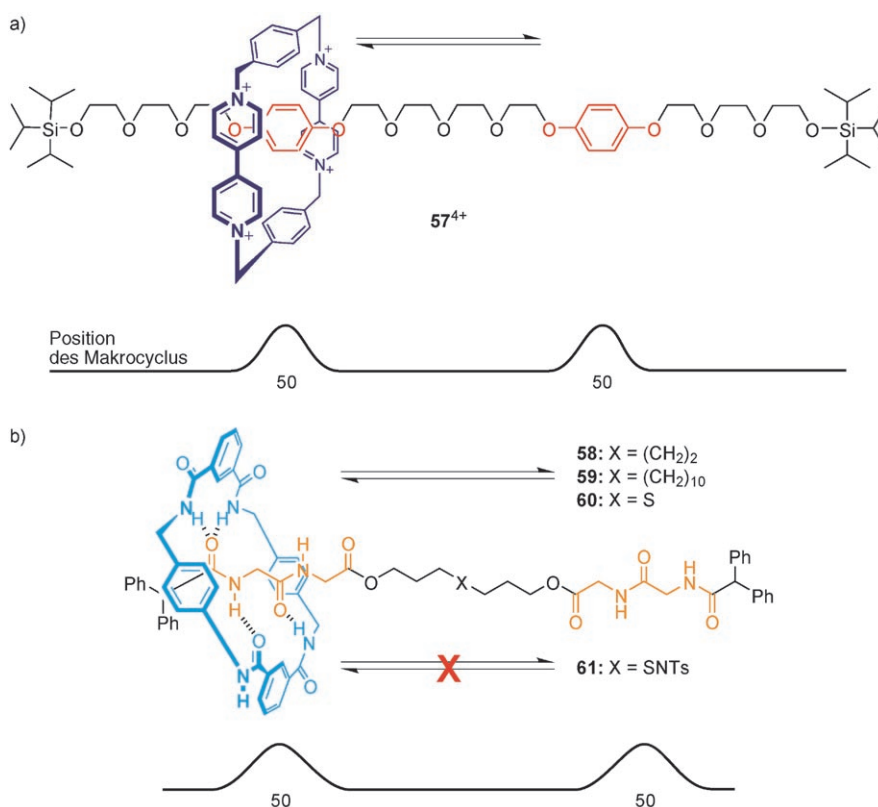
Für die Synthese solcher mechanisch verknüpfter Verbindungen wurden lange Zeit statistische Ansätze oder langwierige Routen über die Bildung kovalenter Bindungen verfolgt.^[193] Fortschritte in der supramolekularen Chemie ermöglichten dann die Anwendung nichtkovalenter Wechselwirkungen in der Synthese von Catenanen und Rotaxanen, und zahlreiche Templatverfahren wurden entwickelt (so das „Clipping“, bei dem eine Achse mit Stoppergruppen als Templat für die Ringbildung dient, und das „Threading“, das Auffädern auf eine Achse mit nachträglichem Anbringen der Stopper).^[194,195] Die bindenden nichtkovalenten Wechselwirkungen zwischen den Komponenten, die bei den Synthesen genutzt wurden, bestehen häufig in den verknüpften Produkten fort und lassen sich zur Verschiebung einer Komponente relativ zur anderen nutzen. Die in diesen Verbindungen im Gleichgewicht auftretenden submolekularen Bewegungen wurden intensiv untersucht. Wir werden kurz auf Bewegungen mit großer Amplitude in Rotaxanen eingehen, weil dies interessante Einblicke in die stimulierte Steuerung von Bewegungen gibt (siehe Abschnitte 4.3–4.6).

4.2. Pendelbewegungen in Rotaxanen: inhärente Dynamik

Makrocyclen können die Achse eines Rotaxans entlang pendeln. Diese „Shuttle“-Bewegung wird durch die Brown'sche Molekularbewegung angetrieben und verläuft zufällig, in einer durch die Achse vorgegebenen Raumrichtung und in einer Laufweite, die durch die Stopper an den Achsenden begrenzt wird. Da zur Synthese ineinandergreifender Verbindungen Templatverfahren eingesetzt werden,^[195] gibt es nur wenige Rotaxane ohne Zentren, von denen eine Anziehung zwischen Makrocyclus und Achse ausgeht.^[196] Häufiger weist die Achse einen oder mehrere „Haltepunkte“ auf, die den Makrocyclus oder die Makrocyclen erkennen. Das Pendeln wird damit zu einer Bewegung zwischen diesen Haltepunkten, deren Geschwindigkeit von der Stärke der Wechselwirkungen zwischen den Komponenten abhängt.

4.2.1. Pendelbewegungen in molekularen Shuttles mit zwei entarteten Bindungsstellen

Stoddart und Mitarbeiter synthetisierten **57**⁴⁺, das erste [2]Rotaxan mit zwei definierten nichtkovalenten Bindungsstellen, bei dem eine Pendelbewegung auftritt (Schema 29a).^[197] ¹H-NMR-spektroskopische Befunde sind in Einklang mit einer temperaturabhängigen Bewegung des



Schema 29. a) Das erste „molekulare Shuttle“ **57**⁴⁺.^[197] b) Die entarteten peptidhaltigen molekularen Shuttles **58**–**61**.^[199] Ts = Tosyl.

Makrocyclus zwischen den beiden Hydrochinol-Haltepunkten. Zahlreiche weitere Rotaxane mit den gleichen oder ähnlichen Makrocyclen und mehreren elektronenreichen Arenringen auf der Achse verhalten sich ebenso.^[198]

Bei anderen Rotaxanen mit mehreren Haltepunkten treten ähnliche Effekte auf. Die Dynamik des Pendelns wurde systematisch an einer Reihe peptidhaltiger molekularer Shuttles untersucht, bei denen zwei Glycylglycin-Haltepunkte über aliphatische Linker miteinander verbunden sind.^[199] In CDCl₃ pendeln die Makrocyclen in **58**–**60** bei Raumtemperatur schnell zwischen den beiden entarteten Peptidhaltepunkten hin und her (Schema 29b). Der Mechanismus, dessen Energieprofil vereinfacht in Abbildung 20 gezeigt ist, erfordert eine Abschwächung der Wechselwirkungen zwischen den Komponenten an einem Haltepunkt, bevor der Makrocyclus in Wechselwirkung mit dem zweiten Haltepunkt treten kann. Ist die zur Überwindung der Energiebarriere erforderliche kinetische Energie wesentlich größer als die verfügbare Wärmeenergie, kommt die Pen-

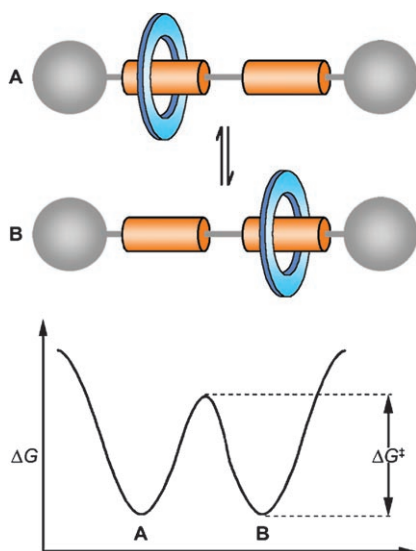


Abbildung 20. Idealisiertes Profil der freien Energie bei der Bewegung eines entarteten molekularen Shuttles zwischen zwei gleichartigen Haltepunkten. Die Höhe der Barriere ΔG^\ddagger hängt von zwei Parametern ab: der Energie, die erforderlich ist, um die nichtkovalenten Wechselwirkungen, die den Makrocyclen an einem Haltepunkt festhalten, zu brechen, und einem abstandsabhängigen, diffusiven Beitrag.

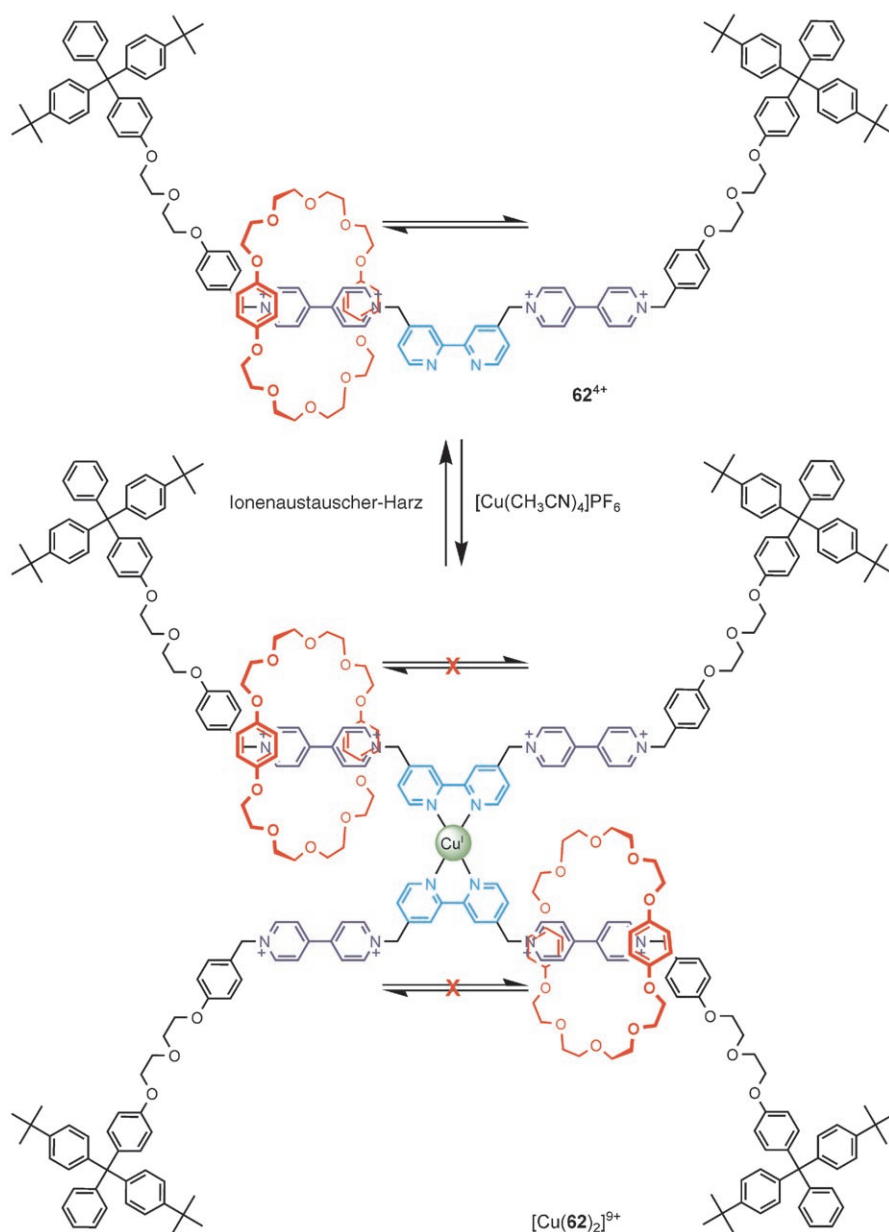
delbewegung zum Stillstand. Bei **60** gelang das durch Einführen eines sperrigen *N*-Tosyl-Rests unter Bildung von **61** (Schema 29b). Nach Abspaltung der *N*-Tosyl-Gruppe setzt das Pendeln wieder ein. Bei Rotaxanen mit nur einer Bindungsstelle heben Lösungsmittel wie $[D_6]DMSO$, die Wasserstoffbrücken aufbrechen können, die Wechselwirkungen zwischen dem Benzylamid-Makrocyclen und den Peptidgruppen auf.^[200] Daher hat die Lösungsmittelzusammensetzung großen Einfluss auf die Geschwindigkeit des Hin- und Herpendelns in **58–60**. Schon bei einer Beimischung von nur 5 % $[D_4]$ Methanol zu halogenierten Lösungsmitteln nimmt die Pendelgeschwindigkeit um mehr als zwei Größenordnungen zu.^[199,201] Bei einem anderen System mit Wasserstoffbrücken ist die Pendelgeschwindigkeit durch die Deprotonierung eines zwischen zwei Haltepunkten angeordneten Phenolrests steuerbar.^[202] Nichtkovalente Wechselwirkungen zwischen dem Phenolat und dem Gegenion verlangsamen das Pendeln, ohne es vollständig zu verhindern; durch eine Variation der Lösungsmittelzusammensetzung konnte die Pendelgeschwindigkeit auch hier genau eingestellt werden.

Die reversible Einführung von Spezies, die hohe kinetische Barrieren für die Pendelbewegung errichten, ist auch ohne Bildung kovalenter Bindungen möglich.^[203] Im Rota-

xan **62** pendelt der Kronenether normalerweise zwischen den beiden Bipyridinium-Haltepunkten hin und her (Schema 30). Bei Zugabe von Cu^I -Ionen entsteht ein kinetisch stabiler dimerer Komplex und die Bewegung des Rings wird blockiert. Mit Ionenaustauscherharzen können die Metallionen aus dem System entfernt werden; die Pendelbewegung kommt dann wieder in Gang.^[204]

4.2.2. Ein physikalisches Modell molekularer Shuttles mit zwei entarteten Bindungsstellen

Bei der Verlängerung der Brücke in entarteten molekularen Shuttles tritt ein interessanter Effekt auf. Obwohl die Alkylkette scheinbar nicht mit dem Makrocyclen wechselwirkt, verringert sich die Geschwindigkeit des Shuttles beim



Schema 30. Schaltbares entartetes Pendeln durch die reversible Bildung kinetisch stabiler dimerer Komplexe.^[204a]

Übergang von **58** zu **59** mit einer längeren Kette (Schema 29b). Allein wegen der größeren Wegstrecke, die der Makrocyclus zurücklegen muss, nimmt die Aktivierungsenergie um $1.2 \text{ kcal mol}^{-1}$ zu.^[199] Der Effekt lässt sich am einfachsten verstehen, wenn man den Makrocyclus als Teilchen auffasst, das sich auf einem eindimensionalen Profil potentieller (und nicht freier) Energie bewegt (Abbildung 21). An jedem Punkt der Potential-„Fläche“ gibt die Steigung die Kraft an, die die Achse auf den Makrocyclus ausübt. Befindet sich der Makrocyclus in der Nähe eines Haltepunkts, wirken Wasserstoffbrücken und/oder andere anziehende nichtkovalente Wechselwirkungen stark auf den Makrocyclus und hemmen seine Bewegung. (Die Größe

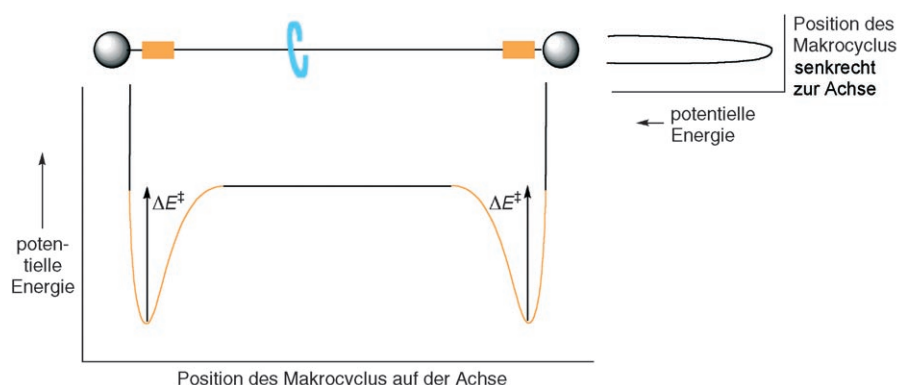


Abbildung 21. Idealisiertes Profil der potentiellen Energie des Makrocyclus in einem entarteten molekularen Shuttle mit zwei Haltepunkten. Die Potentialfläche ist geprägt durch die Wechselwirkung zwischen dem Makrocyclus und der Achse (Faktoren wie Faltungen, die das System komplexer machen, wurden vernachlässigt). Die chemische potentielle Energie ΔE folgt im Allgemeinen ähnlichen Trends wie die freie Energie ΔG (Abbildung 20), es gibt aber wichtige Unterschiede. Beispielsweise entspricht die freie Aktivierungsenergie des Pendelns, ΔG^\ddagger , der Energie, die erforderlich ist, um den Makrocyclus ganz zur neuen Bindungsstelle zu verschieben, sie schließt also einen Beitrag für die Strecke ein, die der Ring entlang der Schiene bis zum anderen Haltepunkt zurücklegen muss. Die vorliegende Abbildung zeigt ΔE^\ddagger dagegen als den Energieaufwand zur Überwindung der nichtkovalenten bindenden Wechselwirkungen an einem Haltepunkt. Die große Abbildung gibt den Verlauf von ΔE als Funktion der Position des Makrocyclus entlang des Achsvektors wieder; die kleine Grafik beschreibt ΔE als Funktion der Position des Makrocyclus orthogonal zum Achsvektor. Daraus wird deutlich, dass die Achse sich tatsächlich wie eine eindimensionale Potentialfläche für den Makrocyclus verhält.

dieser Wechselwirkungen hängt meist vom Kehrwert einer hohen Potenz des Abstands – r^{-n} – ab.) Befindet sich der Makrocyclus zwischen den Haltepunkten, so sind diese Wechselwirkungen aufgehoben, und die Achse übt keine Kraft mehr auf den Makrocyclus aus (die Steigung ist null). Die Geschwindigkeit, mit der die Makrocyclen einen Haltepunkt verlassen, ist gegeben durch eine Standard-Arrhenius-Gleichung und wird durch die Tiefe des Potentialtopfs und die Temperatur bestimmt. Daneben muss es aber noch einen weiteren, entfernungsabhängigen, diffusiven Faktor geben, der die Geschwindigkeit des Makrocyclus mitbestimmt (Abbildung 21).

Die experimentell ermittelten ΔG^\ddagger -Werte für **58** und **59** sind auch mit quantenmechanischen Überlegungen zum Pendeln in Einklang.^[205] Berechnungen der Wellenfunktionen des Systems zeigen, dass sich mit zunehmendem Abstand zwischen den Haltepunkten die Aktivierungsenergie für den

Bruch der Wasserstoffbrücken erwartungsgemäß nicht ändert, der Potentialtopf der freien Energie sich aber verbreitert (Abbildung 20). Dadurch nimmt die Zustandsdichte pro Energieeinheit zu (wie beim einfachen Modell des „Teilchens im Kasten“). Je geringer der Abstand zwischen den Niveaus aber ist, desto leichter können sie thermisch besetzt werden, desto größer ist also auch die Verteilungsfunktion und damit ΔG^\ddagger .

Das Aussehen der Wellenfunktionen bei Energien nahe der Oberkante der Barriere ist interessant, denn der wahrscheinlichste Aufenthaltsort des Makrocyclus ist der Bereich der aliphatischen Brücke! Solange bedacht wird, dass die Höhe ΔG^\ddagger der Barriere sowohl von der Bindungsstärke als auch dem Abstand zwischen den Haltepunkten abhängt, lässt sich der Pendelvorgang als eine Funktion der freien Energie ansehen (Abbildung 20). Der Makrocyclus verhält sich dann ähnlich wie ein Wagen auf einer Achterbahn mit dem Verlauf des Doppelminimumpotentials in Abbildung 20. Bei tiefen Temperaturen befindet sich der Wagen meist an den Haltepunkten und oszilliert mit kleiner Amplitude in den Potentialtöpfen. Nimmt die Energie bis auf die Höhe der Barriere zu, verbringt der Wagen den größten Teil der Zeit mit dem Passieren der Barriere und nimmt dabei Cokonformationen an, die dem Übergangszustand für eine Bewegung zwischen den Haltepunkten ähneln. Bei noch höheren Energien hält sich der Wagen am wahrscheinlichsten an den Endpunkten der Translationsbewegung auf (und nimmt auch dabei an den Haltepunkten Cokonformationen des Grundzustands an).

4.3. Stimulierbare molekulare Shuttles: molekulare Translationsschalter

Die Geschwindigkeit, mit der sich Makrocyclen in molekularen Shuttles, angetrieben durch die Brown'sche Molekularbewegung, zwischen den Haltepunkten hin- und herbewegen, wird also von der Temperatur und, in manchen Fällen, von der Lösungsmittelzusammensetzung oder Bindungsvorgängen vorgegeben. Gemäß dem Prinzip des detaillierten Gleichgewichts (Abschnitt 1.4.1) kann ein solcher Vorgang keine nützliche Arbeit verrichten, selbst wenn die beiden Haltepunkte sich unterscheiden. Daher wurde nach Möglichkeiten gesucht, die Position des Makrocyclus von außen zu beeinflussen. Das detaillierte Gleichgewicht würde dann durchbrochen und der Makrocyclus könnte während der Relaxation zurück zum Gleichgewichtszustand mechanische Arbeit verrichten.^[206]

4.3.1. Stimulierbare molekulare Shuttles mit einer Bindungsstelle

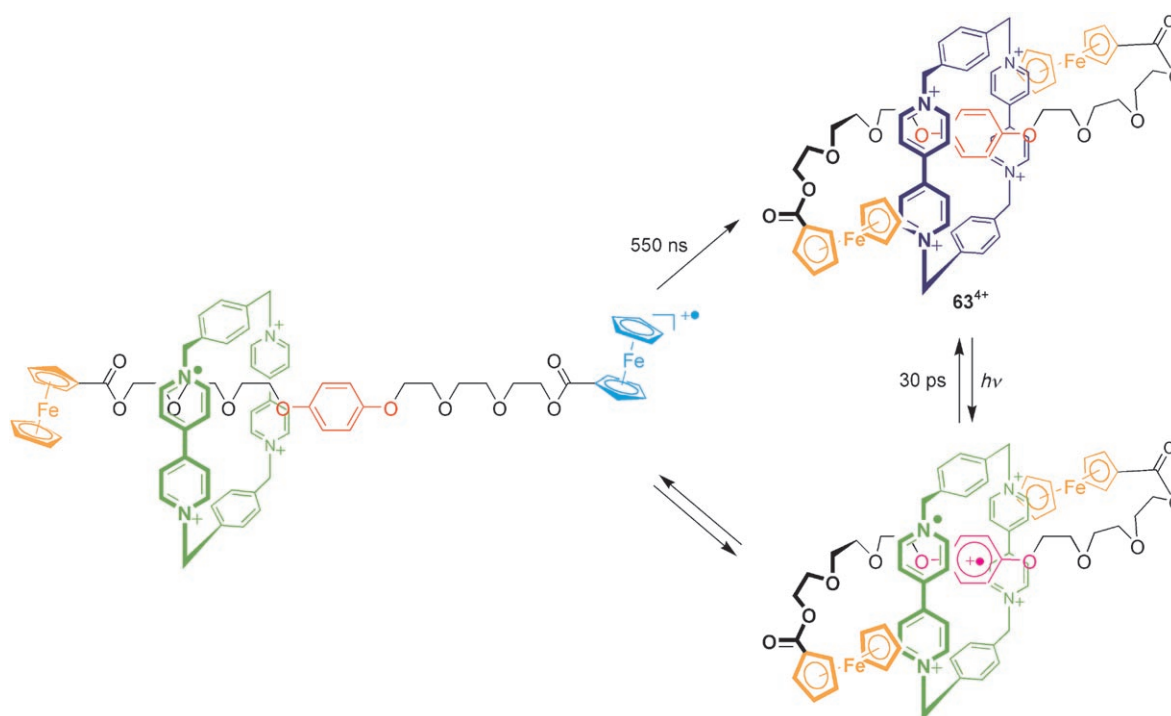
Bei Rotaxanen mit nur einer Bindungsstelle kann die Position des Makrocyclus in gewissem Maße gesteuert

werden, wenn die Bindungsaffinität durch einen Stimulus beeinflusst werden kann. Ein erster Schritt hin zu photochemisch schaltbaren molekularen Shuttles war das [2]Rotaxan **63**⁴⁺ (Schema 31).^[207] **63**⁴⁺ ist nahe verwandt mit **57**⁴⁺, weist aber nur einen elektronenreichen Haltepunkt für den Makrocyclen auf, und bei den voluminösen Stoppern handelt es sich um redoxaktive Ferrocenylgruppen. Die Einstrahlung eines Laserphotolysepulses in die Charge-Transfer-Bande von **63**⁴⁺ löst eine Elektronenübertragung vom Dioxyaren zum Cyclophan aus, und ein enges Radikalenpaar entsteht. Normalerweise ist der Ladungsausgleich schneller als alle konkurrierenden Prozesse wie die Lösungsmittelleinschiebung oder die räumliche Trennung der Radikationen. In diesem Fall ermöglicht die flexible Achse aber einen engen Kontakt und sekundäre π -Stapel-Wechselwirkungen zwischen den elektronenreichen Ferrocenyl-Stoppern und dem Cyclophan (die auch im Festkörper auftreten). Etwa 25 % der so elektronisch gekoppelten Radikalenpaare gehen einen sekundären Elektronentransfer ein, bei dem das Elektronenloch auf eine der Ferrocenyl-Endgruppen übertragen wird. Die Wechselwirkungen zwischen dem Cyclophan und dem Stopper werden dabei abgeschaltet und die Komponenten können sich etwas voneinander lösen. Dieser räumlich separierte und ladungsgetrennte Zustand ist relativ langlebig, und angetrieben durch die elektrostatische Abstoßung kann das Cyclophan etwas vom oxidierten Stopper wegleiten. Es gibt allerdings keine Beweise für dieses vorübergehende Abgleiten und auch keine Möglichkeit, die Position des Cyclophans im räumlich separierten und ladungsgetrennten Zustand zu steuern.

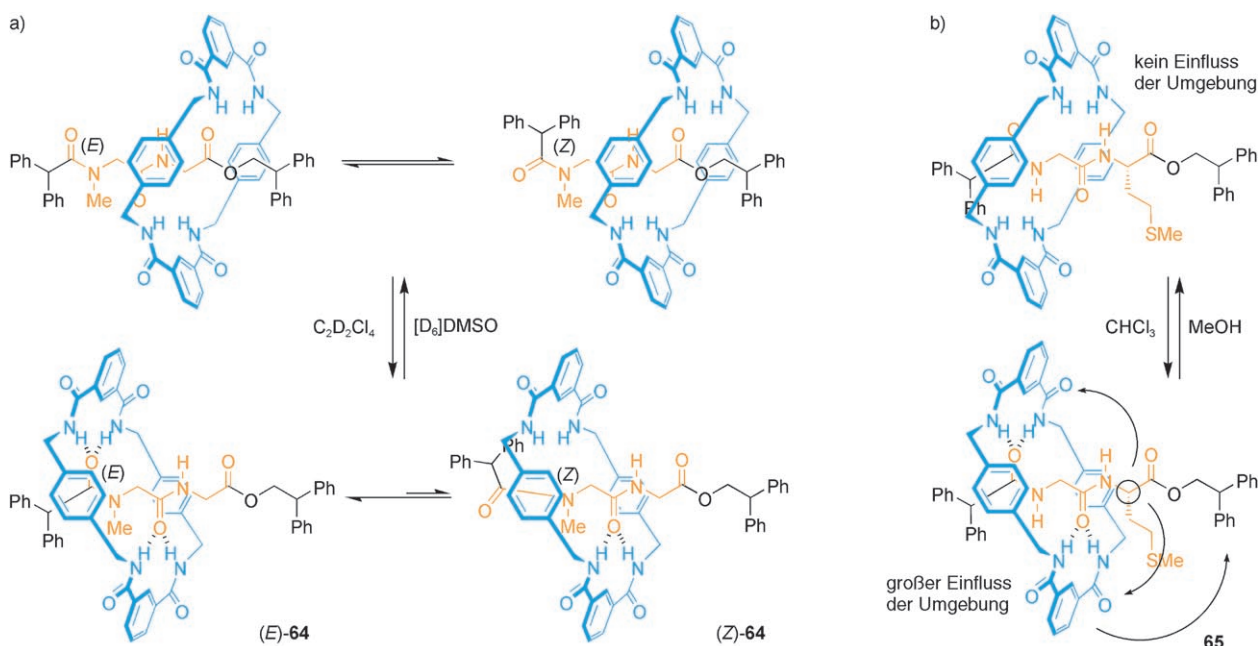
Die Wasserstoffbrücken zwischen den Komponenten von Peptid[2]rotaxanen reagieren empfindlich auf die Umgebung.

Dies kann zur Steuerung der Wechselwirkungen zwischen Achse und Makrocyclen genutzt werden (Schema 32a). Anders als bei der Achse in freiem Sarcoglycin tritt beim Rotaxan **64** in unpolaren Lösungsmitteln nur das Rotamer mit *E*-konfigurierter tertiärer Amidgruppe auf, weil die Zahl günstiger Wasserstoffbrücken zwischen den Komponenten beim *Z*-Rotamer geringer ist (Schema 32a). In Lösungsmitteln, die selbst Wasserstoffbrücken bilden und die Bindungsstellen blockieren können, werden die Wechselwirkungen zwischen Achse und Makrocyclen dagegen „abgeschaltet“ und beide Rotamere sind nachweisbar.^[208] Im chiralen Dipeptid[2]rotaxan **65** lässt sich auf ähnliche Weise der induzierte Circular dichroismus (ICD) zwischen dem achiralen Benzylamid-Makrocyclen und dem Chiralitätszentrum in der Achse an- und abschalten (Schema 32b).^[209]

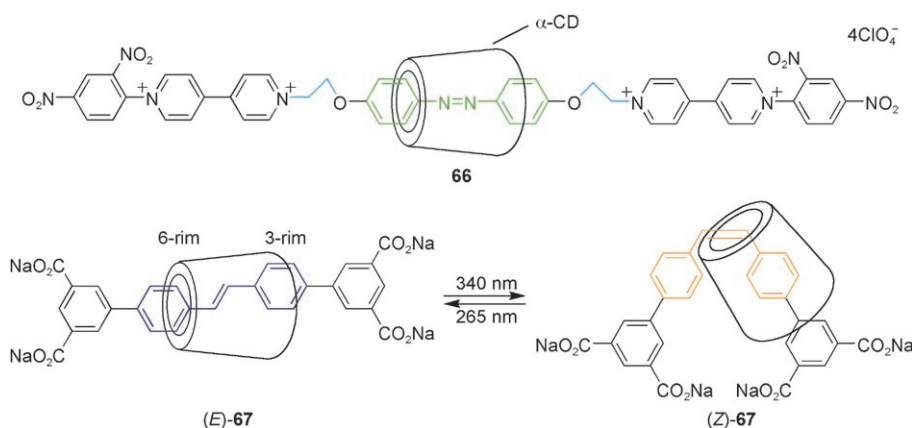
In zwei verwandten Verbindungen gelang es, die Position eines Cyclodextrin-Makrocyclen auf Achsen aus Azobenzol- und Stilbeneinheiten zu steuern (Schema 33).^[210,211] In den *E*-Isomeren der [2]Rotaxane **66** und **67** hält sich der Cyclodextrinring in wässrigem Medium vorrangig über den zentralen Arenringen auf. Die Bestrahlung bei geeigneten Wellenlängen führt zur Photoisomerisierung der N-N- und C-C-Doppelbindungen von **66** bzw. **67** zu den *Z*-Isomeren. Durch die Änderung der sterischen Verhältnisse an der nun gewinkelten Achse wird das Cyclodextrin aus der Mitte verdrängt. Auch bei den *E*-Isomeren hält sich das Cyclodextrin nicht ausschließlich in der Achsmittel auf, und nur deswegen kann überhaupt eine Photoisomerisierung eintreten: Bei einem Analogon von **66** ohne Ethylenbrücke (hellblau) zwischen den Azobenzol- und Viologeneinheiten unterbleibt sie, weil der *trans*-Chromophor vollständig vom Ring umschlossen wird.^[210b,212] Trotz der symmetrischen Achse verläuft die



Schema 31. Konformationsdynamik und Elektronentransferprozesse im [2]Rotaxan **63**⁴⁺, einem molekularen Shuttle mit einem „Haltepunkt“.^[207]



Schema 32. Umgebungsabhängige Kommunikation zwischen ineinandergreifenden Komponenten in Dipeptid-[2]Rotaxanen mit einem Haltepunkt. a) In $C_2D_2Cl_4$ stabilisieren Wasserstoffbrücken zwischen der Achse und dem Makrocyclus das *E*-Rotamer so stark, dass nur dieses NMR-spektroskopisch nachweisbar ist. In $[D_6]DMSO$ werden die Wasserstoffbrücken getrennt und beide Rotamere treten auf, ebenso wie für die freie Achse in allen Lösungsmitteln.^[208] b) In $CHCl_3$ wird der achirale Makrocyclus nahe am Chiralitätszentrum festgehalten, und seine Konformation wird durch die Chiralität beeinflusst. Dies wiederum beeinflusst die Konformation der C-terminalen Diphenylmethyleinheit und führt zu einer ICD-Reaktion. In MeOH werden die Wasserstoffbrücken getrennt, und die Kommunikation zwischen den Komponenten wird beendet.^[209]



Schema 33. 66^[210] und 67^[211], zwei lichtgesteuerte Shuttles mit nur einem Haltepunkt, enthalten Azobenzol- bzw. Stilbeneinheiten.

Verschiebung in **67** interessanterweise unidirektional, wobei der engere 6-Rand des Cyclodextrins stets der *Z*-konfigurierten Doppelbindung am nächsten steht.^[211,213] Zahlreiche Untersuchungen ergaben, dass die Asymmetrie von Cyclodextrinen bei der Synthese von Pseudorotaxanen oder Rotaxanen zur selektiven Bildung von Orientierungsisomeren führen kann.^[214] Der Nachweis dieser Isomere setzt unsymmetrische Achsteile voraus. Dennoch sollte schon ein unsymmetrisches Substrat allein, wie ein Cyclodextrinring, für den notwendigen Symmetriebruch hinreichend sein und selbst mit einer symmetrischen Schiene eine Ratsche bilden können (siehe Abschnitt 1.4.2).

4.3.2. Ein physikalisches Modell für stimulierbare molekulare Shuttles mit zwei Bindungsstellen

Bei Rotaxanen, deren Makrocyclus als Reaktion auf ein externes Signal zwischen zwei oder mehr Haltepunkten hin- und herpendeln kann, sollte eine Positionssteuerung prinzipiell leichter möglich sein. Wie in Abschnitt 4.2.2 geschildert, verteilen sich die Makrocyclen in Rotaxanen je nach Bindungsenergien und Temperatur auf die verfügbaren Bindungsstellen. Ist der Affinitätsunterschied eines Makrocyclus für zwei Haltepunkte ausreichend groß, verharrt der Makrocyclus überwiegend in einer Position oder Cokonformation.^[142] Stimulierbare molekulare Shuttles können durch den Stimulus chemisch modifiziert werden. Die nichtkovalenten Wechselwirkungen zwischen den Komponenten werden dabei so verändert, dass die zweite Bindungsstelle für den Makrocyclus energetisch begünstigt wird. Der Makrocyclus wird sich dann entlang der Achse zu diesem Haltepunkt bewegen (Abbildung 22). Dies kann entweder durch eine Destabilisierung der ursprünglich bevorzugten Stelle oder eine Steigerung der Bindungsaffinität der anderen Stelle erreicht werden. Durch eine zweite chemische Veränderung kann die ursprüngliche energetische Reihenfolge der Bindungsaffinitäten wiederhergestellt werden. Werden beiden Schritte nacheinander

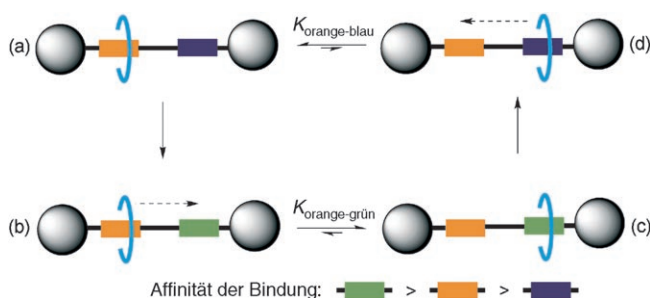


Abbildung 22. Submolekulare Translationsbewegung in einem stimulierbaren molekularen Shuttle: Zunächst hält sich der Makrocyclus am bevorzugten Haltepunkt auf (a; orange). Eine Reaktion (b; blau → grün) verändert die Abfolge der Bindungspräferenzen der beiden Haltepunkte so, dass sich der Makrocyclus zum jetzt bevorzugten Haltepunkt bewegt (c; grün). Nach der Rückreaktion (grün → blau) kehrt das System in den Ausgangszustand zurück (d).

ausgeführt, durchläuft die Maschine einen vollständigen Pendelvorgang.

Die physikalischen Grundlagen dieser Bewegung lassen sich wieder am einfachsten verstehen, wenn man die potentielle Energie des Makrocyclus als Funktion seiner Position auf der Achse betrachtet (Abbildung 23). Dabei ist zu beachten, dass der externe Stimulus nicht per se eine gerichtete Bewegung des Makrocyclus induziert. Vielmehr wird die Bindungsstärke des weniger stark besetzten Haltepunkts erhöht und/oder die anfänglich bevorzugte Bindungsstelle destabilisiert. Das System gerät dadurch aus dem cokonformativen Gleichgewicht.^[215] Durch die thermische Bewegung der Komponenten (die Brown'sche Molekularbewegung in eine Vorzugsrichtung) relaxieren die Moleküle dann zum neuen globalen Energieminimum. Dies lässt sich als gerichteter Nettotransport (als gerichteter Fluss) von Makrocyclen zum jetzt bevorzugten Haltepunkt ansehen.

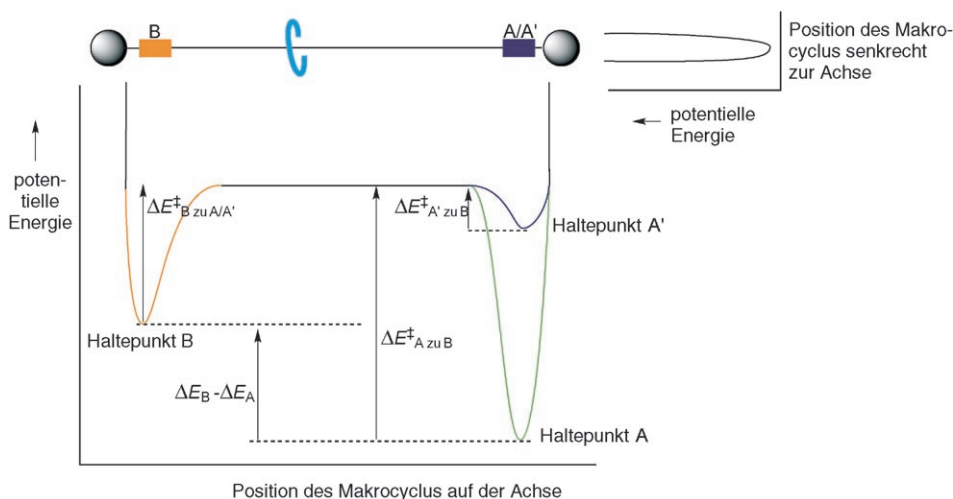


Abbildung 23. Idealisierter Verlauf der potentiellen Energie des Makrocyclus in einem stimulierbaren molekularen Shuttle, bei dem sich ein Haltepunkt als Reaktion auf den Stimulus verändert ($A' \rightarrow A$). Faktoren wie die Faltung des Moleküls wurden vernachlässigt. Wie bei Abbildung 21 wird die Potentialfläche durch die Wechselwirkung zwischen Makrocyclus und Achse beeinflusst. In der Hauptabbildung ist ΔE als Funktion der Position des Makrocyclus entlang des Achsvektors aufgetragen; die kleine Abbildung gibt ΔE als Funktion der Position des Makrocyclus senkrecht zum Achsvektor wieder.

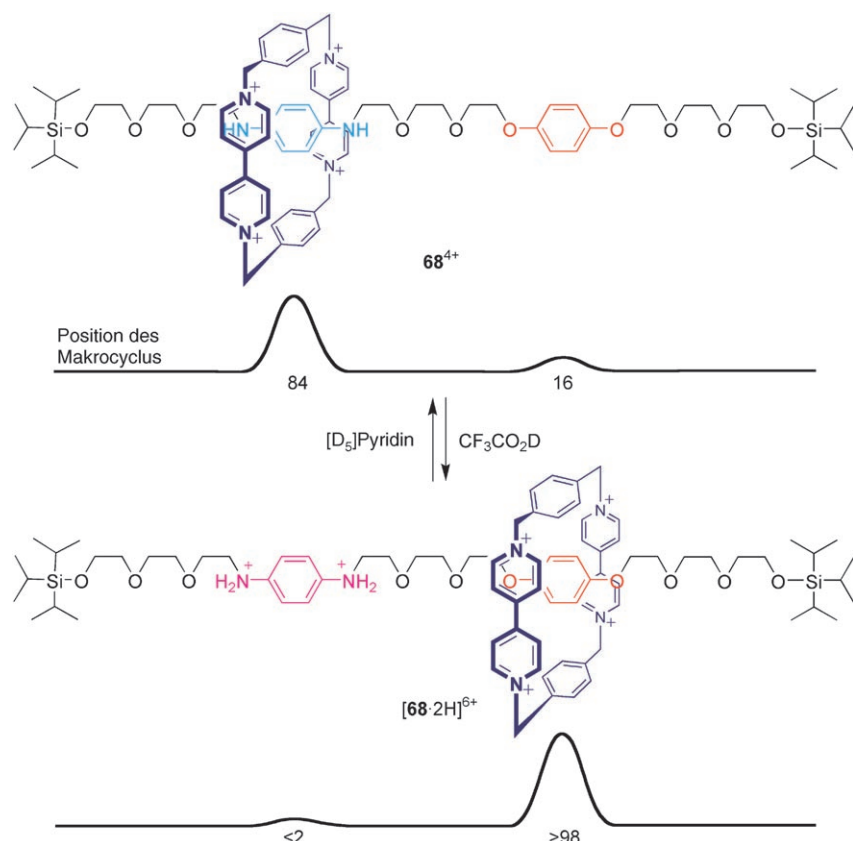
Am wichtigsten ist daher die Erzeugung hinreichend großer Bindungsenergieunterschieden zwischen Paaren von Positionsisomeren; die betreffenden Zustände müssen auch langlebig sein. Bei einer Boltzmann-Verteilung bei 298 K ist für einen Besetzungsgrad eines Haltepunkts von 95 % ein $\Delta\Delta E$ (oder $\Delta\Delta G$) zwischen den Translationscokonformeren von ungefähr 2 kcal mol^{-1} erforderlich. Die Herbeiführung so großer Unterschiede in zwei Zuständen zum Erhalt eines in beiden Haltepunkten stabilen Shuttles (d.h. $\Delta\Delta E_{A'-B}$ und $\Delta\Delta E_{B-A} \geq 2 \text{ kcal mol}^{-1}$) durch die Modifikation grundsätzlich schwacher, nichtkovalenter Bindungen ist nicht ganz einfach.

4.3.3. Positionsänderungen durch Anlagerung und Abspaltung von Protonen

Über ein bistabiles, schaltbares molekulares Shuttle, das zu Recht als die erste durch die Brown'sche Molekularbewegung angetriebene Maschine angesehen wird, berichteten Stoddart, Kaifer und Mitarbeiter im Jahr 1994. Diese Verbindung weist zwei Haltepunkte auf (Schema 34).^[216] Die Biphenol- und Benzidin-Haltepunkte auf der Achse von [2]Rotaxan **68**⁴⁺ sind potenzielle π -Elektronendonoren für das CBPQT⁴⁺-Cyclophan (CBPQT = Cyclobis(paraquat-*p*-phenylen)). Bei Raumtemperatur pendelt der Makrocyclus, wie in verwandten entarteten Shuttles (Abschnitt 4.2.1), rasch hin und her. Nach Abkühlen auf 229 K waren die beiden Translationsisomere NMR- und UV/Vis-spektroskopisch nachweisbar, sie lagen im Verhältnis 21:4 zu Gunsten des Benzidin-Haltepunkts vor. Eine Protonierung der Benzidin-Gruppe mit $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{D}$ schwächt die Wechselwirkung mit dem Makrocyclus, und dieser hält sich danach überwiegend am Biphenol-Haltepunkt auf. Durch Neutralisieren mit $[\text{D}_5]\text{Pyridin}$ kann der Ausgangszustand wieder hergestellt werden.^[217]

Bei diesem System handelt es sich zwar um ein steuer-

bares molekulares Shuttle, die Positionstreuung im nichtprotonierten Zustand ist aber nur mäßig. Der Bindungsenergieunterschied zwischen den beiden Haltepunkten muss also deutlich vergrößert werden. Angeregt durch die Komplexbildung von Ammoniumionen durch Kronenether, wurde eine Reihe von Rotaxanen entwickelt, die Achsen mit sekundären Alkylammoniumgruppen und Kronenether als Makrocyclen enthalten.^[218] Das [2]Rotaxan **[69-H]**³⁺ (Schema 35) war das erste schaltbare molekulare Shuttle dieses Typs.^[219] Der Dibenzokronenether bildet $\text{N}^+-\text{H}\cdots\text{O}$ -Wasserstoffbrücken zum Ammoniumion und schwächere $\text{C}-\text{H}\cdots\text{O}$ -Bindungen zu Methylengruppen in α -Stellung zum Stick-



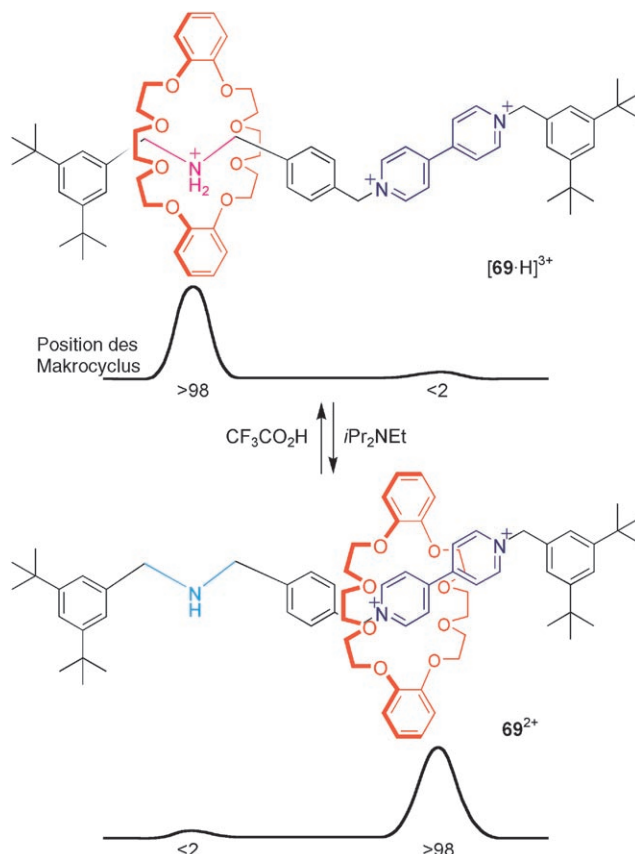
Schema 34. Das erste schaltbare molekulare Shuttle $68^{4+}/[68-2H]^{6+}$.^[216] Die Verteilung des Makrocyclus in 68^{4+} wurde 1H -NMR-spektroskopisch bei 229 K in CD_3CN bestimmt. Die Verteilung des Makrocyclus in $[68-2H]^{6+}$ ergibt sich daraus, dass das andere Translationsisomer in 1H -NMR-Spektren zwischen 193 und 304 K in $[D_6]$ Aceton nicht nachweisbar ist.

stoffatom. 1H -NMR-spektroskopisch wurde bei Raumtemperatur in $[D_6]$ Aceton nachgewiesen, dass der Kronenether sich hauptsächlich, aber nicht ausschließlich^[220] am Ammoniumion aufhält, das andere Isomer war gerade noch nachweisbar. Durch eine Deprotonierung des Ammoniums mit Diisopropylethylamin wurden die bindenden Wechselwirkungen mit dem Makrocyclus abgeschaltet, und dieser bewegte sich darauf zum Bipyridinium-Haltepunkt (69^{2+}).^[221] Eine kinetische Untersuchung des Pendelns in einem nahe verwandten Rotaxan ergab für den baseninduzierten Schritt eine deutlich geringere Geschwindigkeit als für die Rückreaktion, obwohl die Aktivierungsenthalpie der Hinreaktion niedriger ist. Die Gründe dafür sind Entropieänderungen bei der Umlagerung von Gegenionen im Übergangszustand.^[219c, 222]

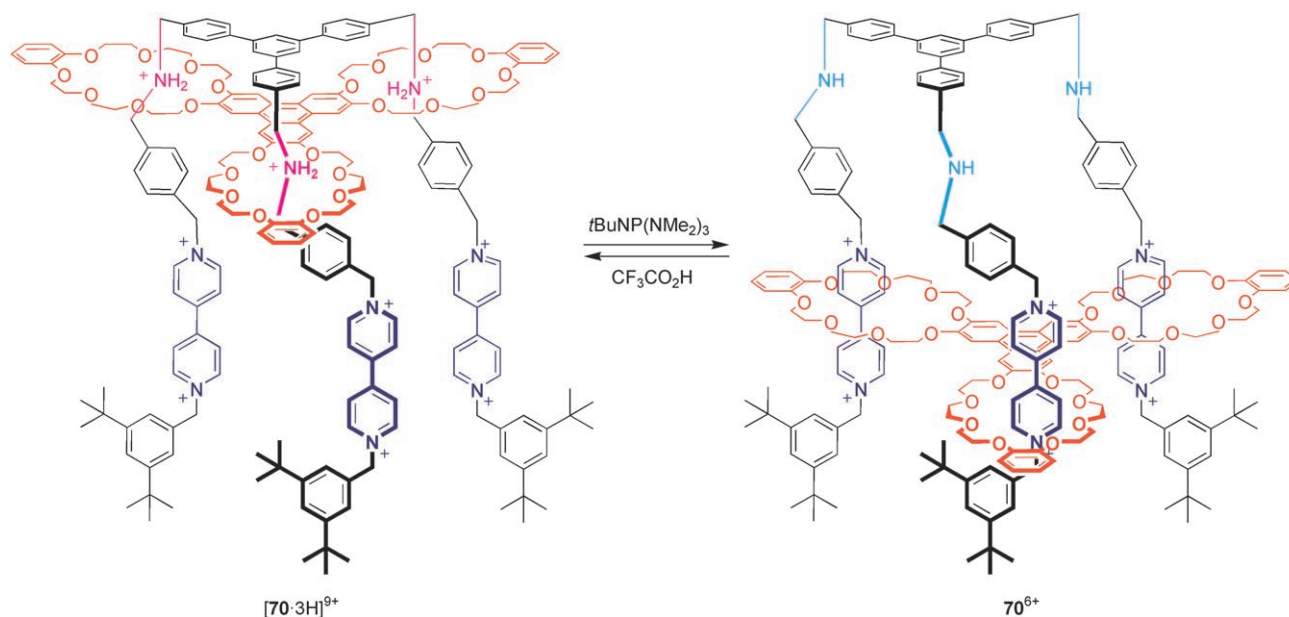
Die Positionstreue des Makrocyclus ist in dieser Verbindung in beiden chemischen Zuständen gut, die niedrige Bindungskonstante zwischen dem Kronenether und der Bipyridiniumeinheit im deprotonierten Zustand könnte in komplexeren Systemen aber hinderlich sein, besonders wenn der Makrocyclus mehr Translationsfreiheitsgrade erhält (der Abstand zwischen den Haltepunkten im vorliegenden System beträgt etwa 7 Å). Stoddart und Balzani erweiterten diesen Ansatz und synthetisierten die Verbindung ($[70-3H]^{9+}$,

Schema 36) die drei plattformartig miteinander verbundene 1,2-Dihydroxybenzol-Polyether-Shuttles und drei an einem Ende miteinander verbundene Achsen enthält.^[223] Die Pendelbewegung verläuft analog zu **69**, es sind aber drei Äquivalente Base erforderlich, um die Plattform von den Ammoniumionen zu den Bipyridiniumeinheiten zu verschieben. Titrationsexperimente und Molecular-Modeling-Rechnungen deuten auf einen stufenweisen Prozess hin, bei dem sich jeder Polyethermakrocyclus einzeln von einem Haltepunkt zum anderen bewegt. Die Kombination dreier Bindungsstellen führt zu einer ausgezeichneten Positionstreue im vollständig protonierten wie auch im deprotonierten Zustand. Bei einem anderen Analogon mit einer Plattform aus drei Makrocyclen mit Dioxynaphthaleneinheiten sind die Wechselwirkungen am Bipyridyl-Haltepunkt sogar noch stärker.^[223b]

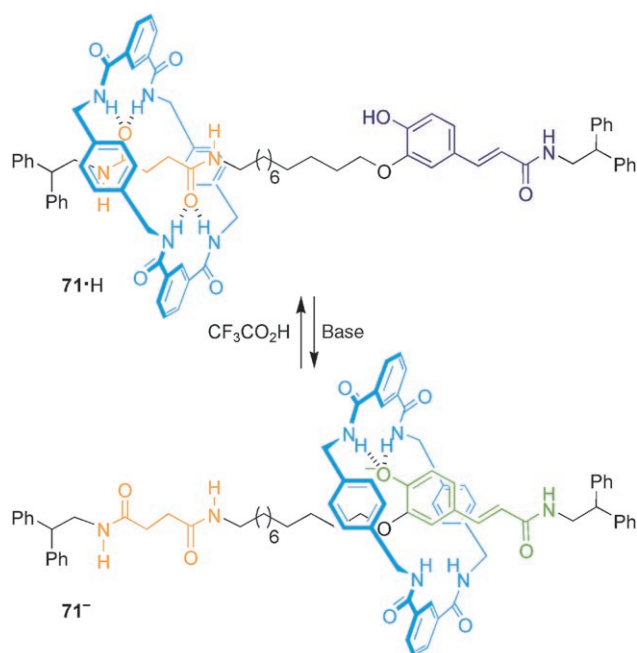
Kürzlich wurde über das erste pH-schaltbare Shuttle berichtet, bei dem Wasserstoffbrücken zu Anionen genutzt werden.^[224] Im [2]Rotaxan **71-H** (Schema 37) dient der Succinamid-Haltepunkt auf der Achse als Templat für den Aufbau des Benzylamid-Makrocyclus. Daneben enthält die Achse



Schema 35. Ein pH-empfindliches bistabiles molekulares Shuttle mit guter Positionstreue in beiden chemischen Zuständen.^[219] Die statistische Verteilung des Makrocyclus wurde bei mehreren Temperaturen zwischen 193 und 304 K in $[D_6]$ Aceton bestimmt.



Schema 36. Struktur des „molekularen Aufzugs“ $[70-3H]^{9+}/70^{6+}$.^[223]



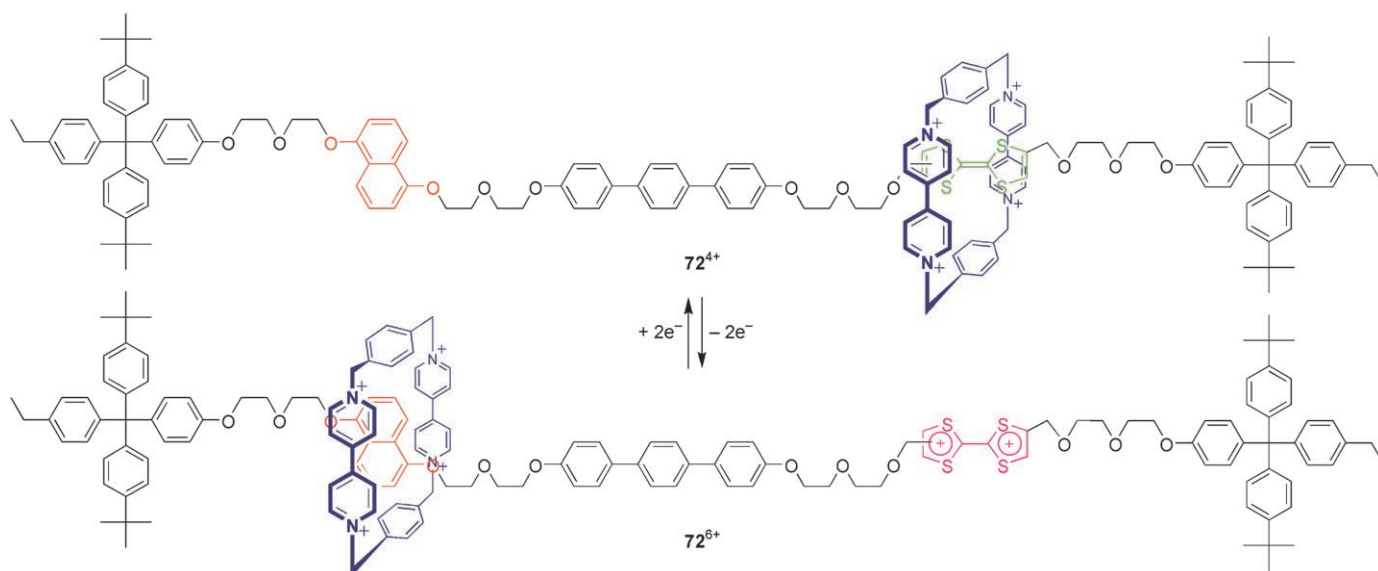
Schema 37. Das pH-schaltbare, anioneninduzierte Pendeln im wasserstoffverbrückten [2]Rotaxan $71-H/71^-$ in $[D_7]DMF$ bei Raumtemperatur.^[224] Zu den wirksamen Basen gehören LiOH, NaOH, KOH, CsOH, Bu_4NOH , $tBuOK$, DBU und die Schwesinger-Phosphazenenbase P_1 ; das Begleitkation beeinflusst die Pendelbewegung also nicht.

ein Zimtsäurederivat. Im Neutramolekül hält sich der Makrocyclus über 95 % der Zeit am Succinamid-Haltepunkt auf, weil der Phenolrest nur schwache Wasserstoffbrücken bildet. Nach einer Deprotonierung zu 71^- in $[D_7]DMF$ ändert der Makrocyclus seine Position und wandert zum basischen, starke Wasserstoffbrücken bildenden Phenolat. Durch eine Protonierung wird die Verbindung wieder in den Ausgangszustand überführt. Die Pendelbewegung ist sehr stark

lösungsmittelabhängig. Bei molekularen Shuttles, die Wasserstoffbrücken eingehen, werden die besten Ergebnisse gewöhnlich in nicht konkurrierenden Lösungsmitteln erhalten. Erfolgt die Deprotonierung von $71-H$ in $CDCl_3$ oder CD_2Cl_2 , ändert sich die Position des Makrocyclus allerdings nicht. Vielmehr faltet sich das Molekül so, dass das Phenolat Wasserstoffbrücken zum Makrocyclus eingehen kann, während dieser am Succinamid-Haltepunkt verbleibt. Diese Lösungs-mittelabhängigkeit wurde damit erklärt, dass das Phenolat nur die Bindungsneigung einer Isophthalamideinheit des Makrocyclus absättigen kann. DMF bildet Wasserstoffbrücken zu den verbleibenden Amidgruppen des Makrocyclus und erleichtert dadurch das Hin- und Herpendeln. Ein Wechsel des Kations oder der Zusatz von 10 Äquivalenten anderer Anionen beeinflussen die Pendelbewegung nicht.

4.3.4. Induktion von Positionsänderungen durch Elektronenübertragung

Beim schaltbaren Shuttle 68^{4+} (Schema 34) gelang die Positionsänderung auch ohne Reagens durch die elektrochemische Oxidation des Benzidin-Haltepunkts: Nach einer Oxidation zum Radikalkation wanderte der Makrocyclus von diesem Haltepunkt ab.^[216] Versuche, redoxschaltbare Shuttles mit größerer Positionstreuung zu synthetisieren, lieferten keine Verbindungen mit einseitigerer Verteilung von Translationsisomeren im Grundzustand.^[225,226] Durch den Einbau redoxaktiver Haltepunkte auf Tetrathiafulvalen(TTF)-Basis wurden zahlreiche redoxaktive Shuttles zugänglich. Ein typisches Beispiel, $72^{4+}/72^{6+}$, ist in Schema 38 wiedergegeben.^[227] Das Umschalten des Cyclophans CBPQT $^{4+}$ zwischen TTF (oder verwandten Derivaten) und Dioxyareneinheiten in Rotaxanen und Catenanen sowie einer Reihe anderer Modellsysteme ist seither intensiv untersucht worden (Abschnitt 4.6.1). Das Ziel war dabei ein besseres Verständnis der Beziehung zwischen Struktur und Leistungsmerkmalen im



Schema 38. Das redoxschaltbare molekulare Shuttle $72^{4+}/72^{6+}$.^[227] Die Redoxreaktionen können chemisch oder elektrochemisch ausgeführt werden.

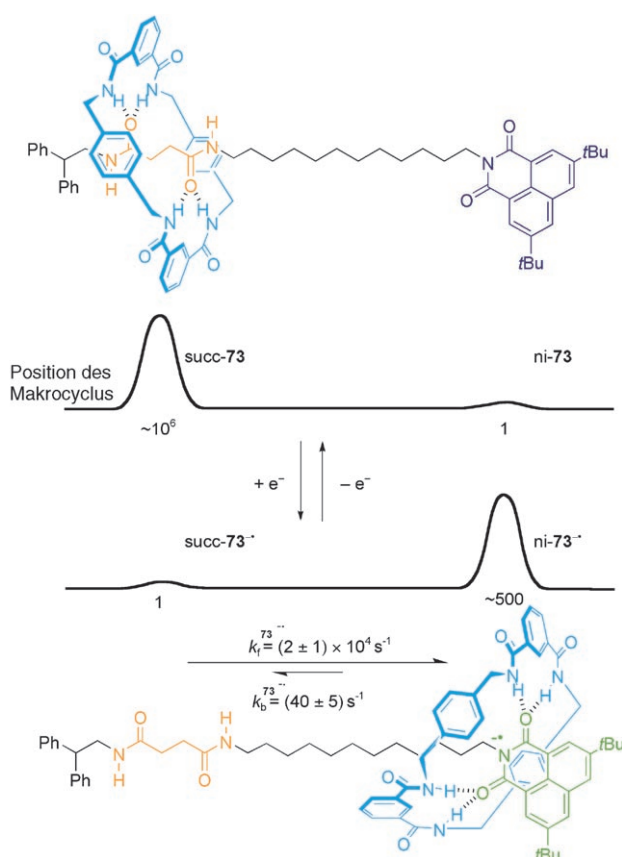
Hinblick auf die Eingliederung solcher Shuttles in Funktionseinheiten (Abschnitt 8.3).^[180c, 184l, u, 186c, 227, 228] Eines der wichtigsten Ergebnisse dieser Arbeiten war die Entdeckung einer erheblichen Aktivierungsbarriere für die Pendelbewegung des Rings zurück zur TTF-Einheit nach der Rückreduktion. Dagegen war die kinetische Barriere bei einer Bewegung weg vom gerade oxidierten TTF wegen der Abstoßung zwischen den beiden positiv geladenen Komponenten sehr niedrig. In Lösung ist der metastabile Zustand bei tiefen Temperaturen nachweisbar,^[228f] und seine Charakterisierung war von entscheidender Bedeutung für die Aufklärung des Mechanismus von elektronischen Funktionseinheiten, die aus Verbindungen dieses Typs im Festkörper aufgebaut wurden (Abschnitt 8.3.1).

Ein elektrochemischer Schalter mit einem der höchsten Werte für die Positionstreue (ungefähr $10^6:1$ im einen Zustand und $1:500$ im anderen) ist das [2]Rotaxan **73**.^[229] Die Verbindung enthält einen Succinamid(succ)- und einen redoxaktiven 3,6-Di-*tert*-butyl-1,8-naphthalimid(ni)-Haltepunkt, die potenziell Wasserstoffbrücken zu den Benzylamidgruppen des Makrocyclus ausbilden können. Beide Haltepunkte sind durch eine aliphatische C_{12} -Kette verbunden (Schema 39).^[229]

Die Eignung des succ-Haltepunkts zur Templatbildung mit dem Makrocyclus ist gut abgesichert, die neutrale Naphthalimideinheit ist dagegen ein schlechter Acceptor für Wasserstoffbrücken. Der Unterschied der Bindungsaffinitäten für den Makrocyclus ist sogar so groß, dass succ-**73** als einziges Translationsisomer $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch in CDCl_3 , $[\text{D}_3]\text{Acetonitril}$ und $[\text{D}_8]\text{THF}$ nachweisbar ist (elektrochemisch wurde in $\text{THF}/\text{Bu}_4\text{NPF}_6$ eine Gleichgewichtskonstante von $(1.2 \pm 1) \times 10^{-6}$ für die beiden Isomere ermittelt). Sogar in einem Lösungsmittel wie $[\text{D}_6]\text{DMSO}$, das Wasserstoffbrücken aufbrechen kann, hält sich der Makrocyclus etwa die Hälfte der Zeit über dem succ-Haltepunkt auf. Die Einelektronenreduktion von Naphthalimid zum ent-

sprechenden Radikalanion erhöht die Ladungsdichte an den Imidcarbonylgruppen deutlich und verbessert die Wasserstoffbrücken-Acceptoreigenschaften. Die Fähigkeit zur Bildung von Wasserstoffbrücken durch die beiden Haltepunkte kehrt sich in **73** dadurch um, und das Verhältnis der Cokonformationen ni-**73**⁻/succ-**73**⁻ beträgt nun ungefähr $500:1$. Bei der anschließenden Rückoxidation zur neutralen Verbindung nehmen die Bindungsaffinitäten wieder die ursprünglichen Werte an, und das Shuttle kehrt in den Ausgangszustand zurück. Der Vorgang kann cyclovoltammetrisch verfolgt werden.^[229b] Alternativ kann das Radikalanion auch photochemisch (durch Anregung der Naphthalimidgruppe mit einem Nanosekundenlaserpuls bei $\lambda = 355 \text{ nm}$ und anschließenden Elektronentransfer von einem externen Elektronendonator) erhalten und durch Transienten-Absorptionsspektroskopie nachgewiesen werden.^[229a] Durch eine Reihe von Kontrollexperimenten wurde eindeutig bewiesen, dass sich der Makrocyclus in diesem Rotaxan reversibel zwischen den Haltepunkten verschiebt, und nicht nur eine wie auch immer geartete (Co-)Konformationsänderung eintritt. So wurden sterische Barrieren eingebaut, die die Verschiebung des Makrocyclus verhindern.^[229b, 230]

Viele Metall-Ligand-Wechselwirkungen sind kinetisch recht stabil. Die Bevorzugung unterschiedlicher Koordinationsphären durch Metallionen in anderen Oxidationsstufen kann aber zum redoxinduzierten Pendeln in Übergangsmetallverbindungen genutzt werden. Cu^{I} -Ionen bevorzugen eine tetraedrische Koordination; dies wurde häufig zur Synthese von Verbindungen mit ineinandergreifenden Komponenten genutzt.^[189g, 195a, e–g, j, af] Weil dadurch zwei zweizählige Liganden orthogonal zueinander angeordnet werden, ist diese Koordinationsart von Vorteil bei der Synthese von Rotaxanen und Catenanen. In $[\text{Cu}^{\text{I}}(\mathbf{74})]$ (Schema 40) umschließt ein Makrocyclus, der eine zweizählige 2,9-Diphenyl-1,10-phenanthrolin(dpp)-Einheit enthält, eine Achse mit einer zweizähligen Phenanthrolin(phen)- und einer dreizähligen



Schema 39. Das photo- und elektrochemisch schaltbare, wasserstoff-verbrückte molekulare Shuttle **73**.^[229] Im Neutralzustand herrscht die Translationscokonformation succ-**73** vor, weil der ni-Haltepunkt ein schlechter Wasserstoffbrückenacceptor ist ($K_n = (1.2 \pm 1) \times 10^{-6}$). Bei der Reduktion verschiebt sich das Gleichgewicht zwischen succ-**73**^{•-} und ni-**73**^{•-} ($K_{red} = (5 \pm 1) \times 10^2$), weil ni^{•-} ein starker Wasserstoffbrückenacceptor ist und der Makrocyclus sich durch die zielgerichtete Brown'sche Molekularbewegung bewegt. Bei der Reoxidation pendelt der Makrocyclus zurück zum Succinamid-Haltepunkt. Bei wiederholten Reduktionen und Oxidationen pendelt der Makrocyclus zwischen den beiden Haltepunkten hin und her. Alle Werte beziehen sich auf cyclovoltammetrische Experimente in wasserfreiem THF bei 298 K mit Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat als Hilfselektrolyt. Ähnliche Werte wurden bei der photochemischen Anregung und Reduktion des angeregten Triplettzustands mit einem externen Elektronendonoren gemessen.

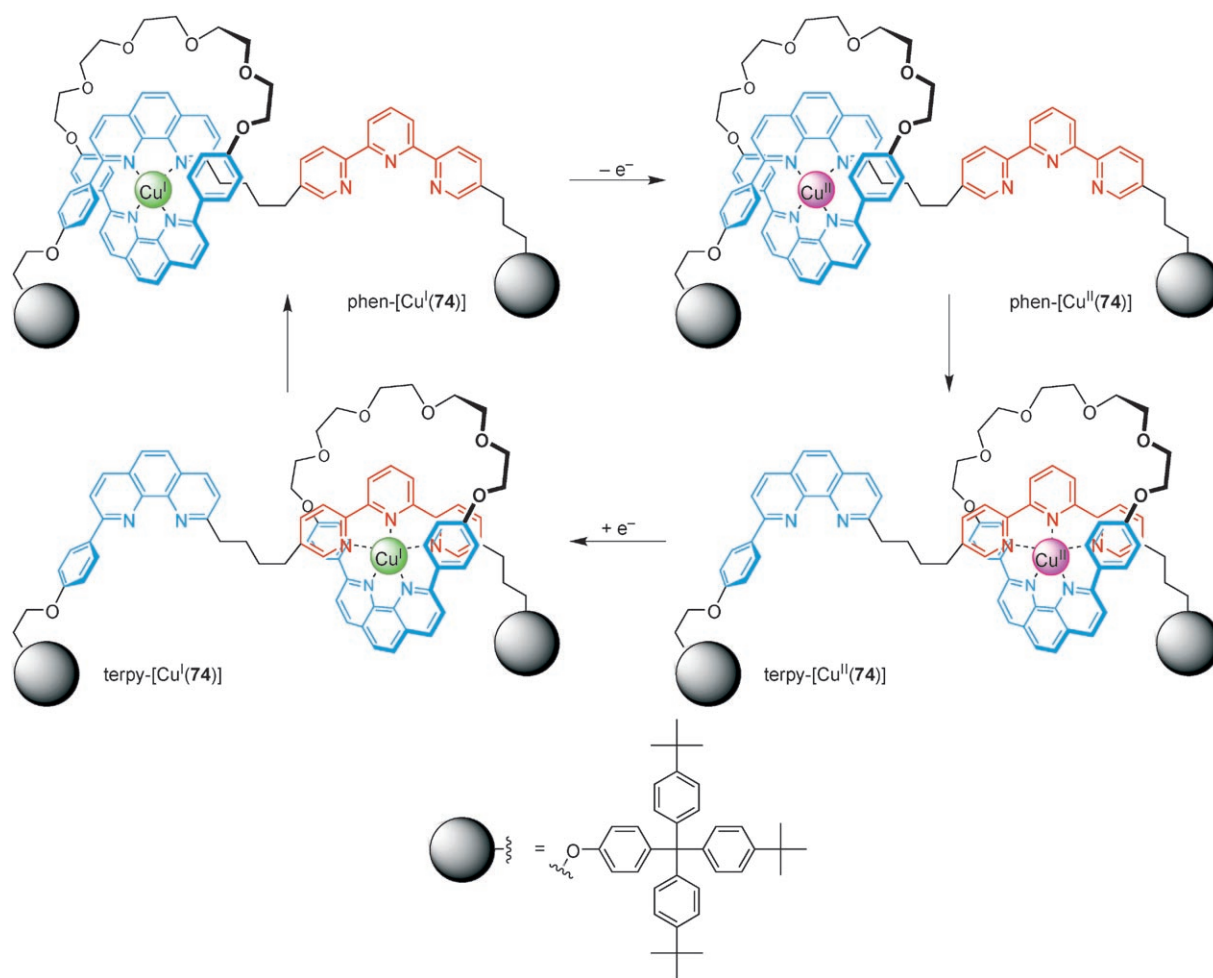
2,2':6',2''-Terpyridin(terpy)-Einheit.^[231] Durch die Chelatisierung der Cu^I-Ionen wird der Makrocyclus über dem Phenanthrolin-Haltepunkt festgehalten und das Isomer phen-[Cu^I(**74**)] liegt vor. Bei der elektrochemischen Oxidation entsteht zunächst phen-[Cu^{II}(**74**)]. Da Cu^{II}-Ionen aber höhere Koordinationszahlen bevorzugen, tritt eine thermische Relaxation zum thermodynamisch stabileren terpy-[Cu^{II}(**74**)] ein; phen-[Cu^{II}(**74**)] ist metastabil, kinetisch aber recht stabil, und der Pendelvorgang dauert bei Raumtemperatur mehrere Stunden ($k = 1.5 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$). Die elektrochemische Reduktion der zweiwertigen Verbindung liefert terpy-[Cu^I(**74**)], aus dem dann langsam (aber wegen der kleineren Ladung am Metallzentrum etwas schneller als im ersten Teilschritt, $10^{-4} \leq k \leq 10^{-2} \text{ s}^{-1}$) das ursprüngliche Translationsisomer phen-

[Cu^I(**74**)] zurückgebildet wird. Die gleiche intramolekulare Verschiebung tritt auch nach einer photochemisch ausgelösten Oxidation ein. Die photochemische Rückreduktion gelang nicht, eine chemische Reduktion mit Ascorbinsäure war aber erfolgreich.^[232]

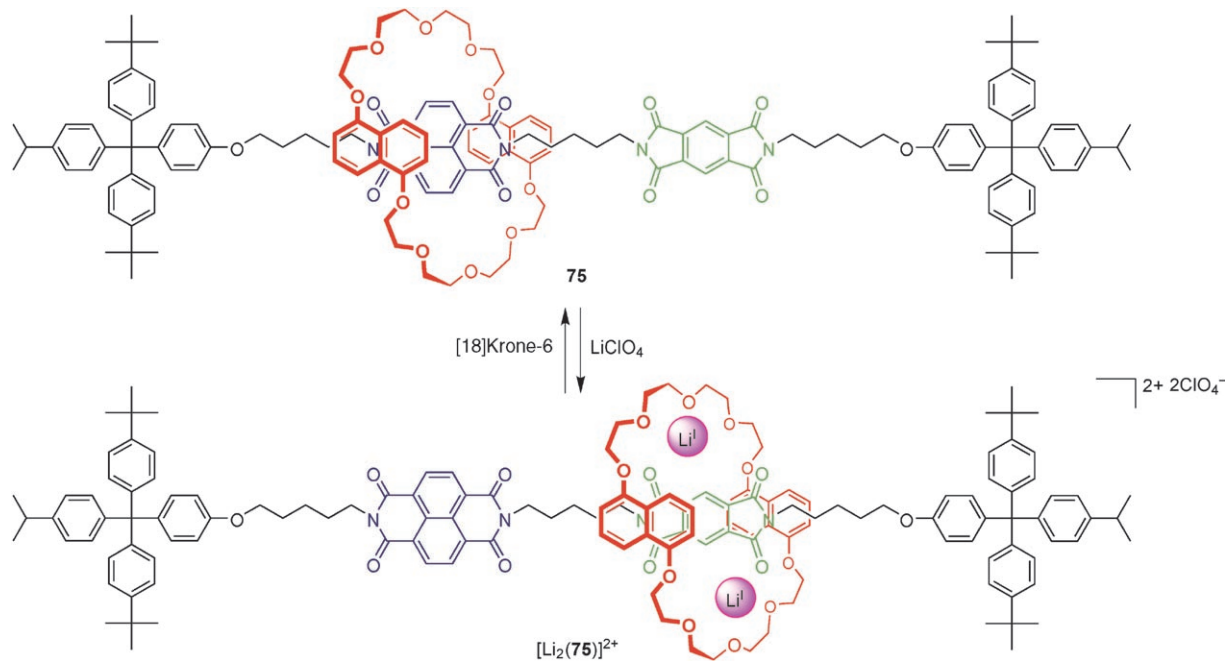
4.3.5. Induzierte Positionsänderungen durch Anlagern und Abspalten von Metallionen

Die Arbeitskreise von Sanders und Stoddart entwickelten in Zusammenarbeit eine andere Klasse molekularer Shuttles, die auf mehrere Arten umgeschaltet werden können (Schema 41). Das kinetisch stabile [2]Pseudorotaxan **75** liegt im Grundzustand nach ¹H-NMR-spektroskopischen Befunden hauptsächlich in der Cokonformation vor, in der sich der Makrocyclus am Naphthalendiimid-Haltepunkt aufhält (dunkelblau). Eine Einelektronenreduktion dieses Haltepunkts (der ein geringeres Reduktionspotential hat) führt zur Verschiebung des makrocyclischen Rings zum Pyromellitdiimid-Haltepunkt (grün). Unerwarteterweise kann die Positionsänderung auch durch die Zugabe von Lithiumionen induziert werden. Zwei dieser kleinen Metallionen können durch den Kronenether und die Carbonylgruppen der Diimideinheiten koordiniert werden, und diese Wechselwirkung ist deutlich stärker als die am Pyromellit-Haltepunkt (Schema 41). Bei der Zugabe von [18]Krone-6 in großem Überschuss werden die Lithiumionen herausgelöst, und das System kehrt in den Ausgangszustand zurück.^[233]

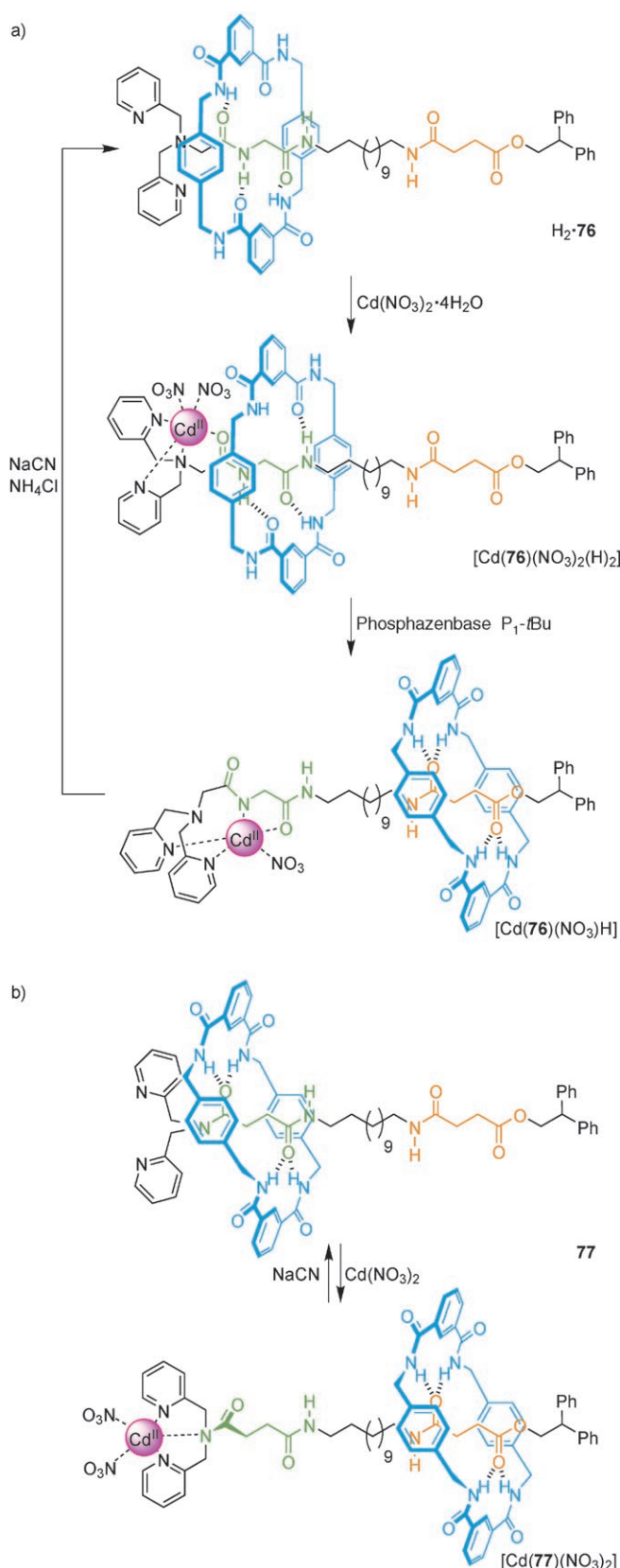
Metallionen können aber nicht nur die Wechselwirkungen zwischen Komponenten an einem bestimmten Haltepunkt verstärken, sondern auch die Bindung des Makrocyclus an einem Zentrum destabilisieren und so eine Verschiebung auslösen. Diese Verschiebung kann nach zwei unterschiedlichen Mechanismen verlaufen (Schema 42).^[234, 235] Im [2]Rotaxan **76** hält sich der Makrocyclus bevorzugt über dem Bis(2-picolyl)amino(BPA)-derivatisierten Glycylglycin-Haltepunkt auf. Bei Zugabe eines Äquivalents Cd(NO₃)₂·4H₂O entsteht ein Komplex, in dem das Metallion an das erste Carboxamid-Carbonylsauerstoffatom und die drei Stickstoffdonoratome des BPA-Liganden gebunden ist. Die Position des Makrocyclus bleibt dabei nahezu unverändert. Nach einer Deprotonierung der ersten Carboxamideinheit^[236] werden dann das anionische Stickstoffzentrum und das Carbonylsauerstoffatom der zweiten Carboxamidgruppe koordiniert. Das Cadmiumion hüllt sich dabei regelrecht in den deprotonierten Glycylglycinrest ein und schaltet alle Wechselwirkungen mit dem Makrocyclus ab, der daraufhin zum Succinamidester-Haltepunkt wandert. Diese Verschiebung ist vollständig reversibel: Nach der Abspaltung der Cd^{II}-Ionen mit Cyanid im Überschuss und der Reprotonierung des Amidstickstoffatoms mit NH₄Cl wird **76** quantitativ zurückgebildet.^[234] Auch im [2]Rotaxan **77** hält sich der Makrocyclus hauptsächlich am Carboxamid-Haltepunkt neben dem BPA-Liganden auf. Zwertwertige Metallionen wie Cd^{II} können in diesem Zustand nur an die drei BPA-Stickstoffatome koordinieren, und das auch nur, wenn die beiden Pyridyl-„Arme“ eine coplanare Konformation einnehmen. Die Bindung des Makrocyclus an den Haltepunkt wird dadurch sterisch destabilisiert, und der Ring wandert zur vorher schwächer koordinierenden Suc-



Schema 40. Redoxschaltbares Pendeln in **74**, einem [2]Rotaxan mit Metalltemplat.^[231]



Schema 41. Kationeninduziertes Pendeln durch Komplexbildung und Freisetzung von Lithiumionen.^[233]

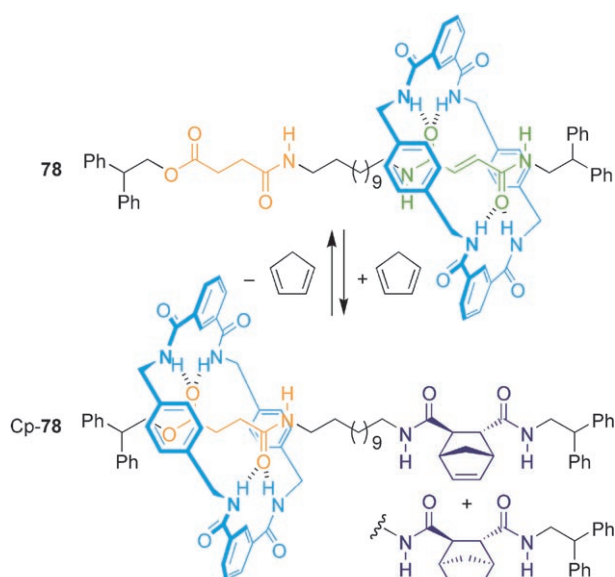


Schema 42. a) Pendelbewegung durch schrittweise konkurrierende Bindung.^[234] Ein ähnlicher Pendelmechanismus tritt mit Cu^{II}-Ionen auf, wobei die Deprotonierung zu einer Farbänderung führt. b) Ein allosterisch reguliertes molekulares Shuttle.^[235]

cinamidestereinheit. Anders als in **76** konkurrieren das Metallion und der Makrocyclus in **77** also nicht um die gleichen Donoratome, sondern um den gleichen Raumbereich. Mechanistisch ist dies ein negativ heterotropes allosterisches Bindungsereignis. Bei einer Demetallierung von **77**·Cd(NO₃)₂ mit Cyanid ist die Verschiebung des Makrocyclus vollständig reversibel.^[235]

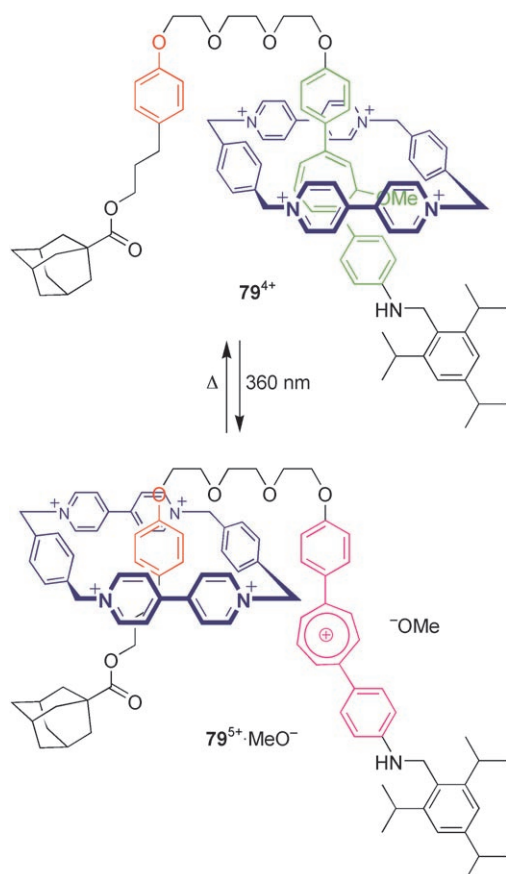
4.3.6. Induktion von Positionsänderungen durch Bildung und Bruch kovalenter Bindungen

Der Aufbau kovalenter Bindungen ist bislang, was überraschen mag, im Hinblick auf Positionsänderungen in molekularen Shuttles nicht intensiv untersucht worden. Berichtet wurde aber über das Rotaxan **78** (Schema 43), bei dem die Verschiebung des Makrocyclus durch die Bildung (und den Bruch) von C-C-Bindungen in Diels-Alder- und Retro-Diels-Alder-Reaktionen hervorragend gesteuert werden kann. Das sperrige Diels-Alder-Addukt verschiebt den Ring verlässlich zum Succinamidester-Haltepunkt von Cp-**78**.^[237]



Schema 43. Pendelbewegung durch reversible Knüpfung kovalenter Bindungen.^[237] Die Absolutkonfiguration von Cp-78 wurde willkürlich gewählt.

Kürzlich wurde auch über ein intermediäres Shuttle berichtet, bei dem photoinduziert kovalente Bindungen gebrochen wurden, die sich dann wieder neu bildeten. Diarylcycloheptatriene können in Rotaxanen mit CBPQT⁴⁺-Makrocyclen als π -Elektronendonozentren wirken.^[180b,d] Im [2]Rotaxan **79**⁴⁺ hält sich das kationische Cyclophan über dem Diarylcycloheptatrien-Haltepunkt auf (grün); der Ring tritt zusätzlich längsseits in Wechselwirkung mit der Anisolgruppe (rot). Die Heterolyse der C-OMe-Bindung durch Blitzphotolyse bei $\lambda = 360$ nm liefert das Diaryltropyliumkation. Dabei wird der Ring zum Anisol-Haltepunkt verschoben (Schema 44). Die Lebensdauer dieser Verbindung bei Raumtemperatur beträgt 15 s, dann tritt die thermische Rückreaktion zu **79**⁴⁺ ein (oder zu einem Regioisomer, das

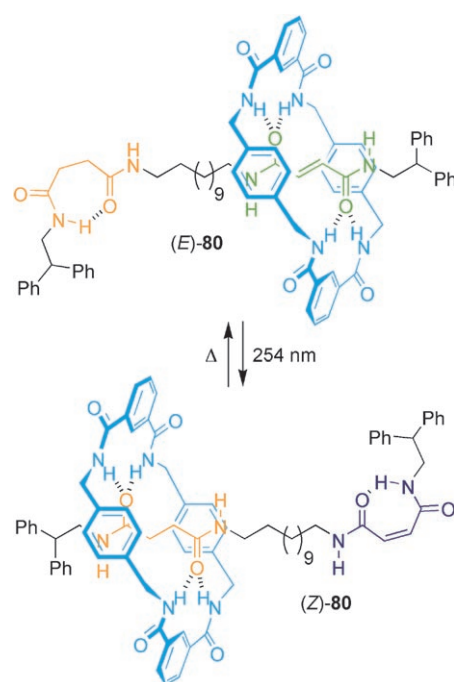


Schema 44. Durch eine photochemische Heterolyse unter Bildung eines Tropyliumkations ausgelöstes reversibles Pendeln.^[238]

aus dem nucleophilen Angriff des Methoxidions auf eine andere Stelle des siebengliedrigen Rings resultiert). Auf die Pendelbewegung wurde nach einem Vergleich des Transientenabsorptionsspektrums von $79^{5+} \cdot \text{MeO}^-$ mit Spektren von 79^{5+} geschlossen, das durch elektrochemische Oxidation erzeugt wurde.^[238] Kürzlich wurden inaktive Achsbestandteile dieser Verbindung modifiziert, um ein Rotaxan zu erhalten, das im Grundzustand eine gestreckte Konformation einnimmt und bei dem das Tropyliumkation durch Reaktion mit Säuren, aber auch durch eine photochemische Heterolyse entsteht.^[239]

4.3.7. Induktion von Positionsänderungen durch Konfigurationsänderungen

Außer zur Steuerung von Bewegungen in Verbindungen mit kovalenten Bindungen eignen sich Isomerisierungen, und besonders Photoisomerisierungen, gut zur Induktion von Verschiebungen in Rotaxanen. So wird beim Shuttle $(E)/(Z)$ -**80** (Schema 45) die wechselseitige Überführung der Fumaramid(*trans*)- und Maleinamid(*cis*)-Isomere genutzt.^[240] Fumaramidgruppen sind hervorragende Bindungsstellen für Benzylamid-Makrocyclen.^[241] Im *trans*-Olefin sind die beiden starke Wasserstoffbrücken bildenden Amidcarbonylgruppen nahezu ideal für eine Wechselwirkung mit den Amidgruppen des Makrocyclen angeordnet. Obwohl das Wasserstoffbrücken-



Schema 45. Bei dem bistabilen molekularen Shuttle $(E)/(Z)$ -**80** ist die Eigenkomplexierung des Haltepunkts mit niedrigerer Affinität in beiden Zuständen der Hauptgrund für die ausgezeichnete Positionstreu.^[240] Mit einem Succinamidester als Haltepunkt mittlerer Affinität (orange) wurden ähnliche Ergebnisse erhalten.

muster in (E) -**80** ähnlich ist, würde eine Bindung des Makrocyclen an den Succinamid-Haltepunkt hier zum Entropieverlust führen (da die Rotation um die Bindung in der Succinamidgruppe verhindert wird). Außerdem würde eine innere Wasserstoffbrücke weniger vorliegen als im Isomer mit komplexierter Fumaramidgruppe. Daher ist bei Raumtemperatur in CDCl_3 nur ein Positionsisomer von (E) -**80** nachweisbar (Schema 45). Durch die Photoisomerisierung bei $\lambda = 254 \text{ nm}$ verringert sich die Zahl möglicher Wasserstoffbrücken zwischen den Komponenten am olefinischen Haltepunkt von vier auf zwei, daher wandert der Makrocyclen zum Succinamid-Haltepunkt ((Z) -**80**, Schema 45). Anders als bei zahlreichen anderen photochemisch schaltbaren Shuttles ist der resultierende Zustand nahezu unbegrenzt stabil, solange nicht ein weiterer Stimulus die Rückisomerisierung der Doppelbindung auslöst.

4.3.8. Pendeln über angeregte Zustände

Bei der Bestrahlung des [2]Rotaxans **73** (Abschnitt 4.3.4) tritt eine Elektronenübertragung ein. Diese verläuft über einen photochemisch angeregten Zustand, der stark oxidierend wirkt, und führt zur Verschiebung des Makrocyclen. Nach etwa $100 \mu\text{s}$ rekombiniert das reduzierte Rotaxan mit dem Radikalkation des externen Elektronendonors unter Rückbildung der Ausgangsverbindung. Solange die Bestrahlung andauert, setzt sich dieser Prozess unbegrenzt fort, daher kann er als autonomer photochemischer Vorgang aufgefasst werden. Das gleiche gilt für das Shuttle **79** (Abschnitt 4.3.6). Versuche, durch intramolekulare Elektronentransfers aus

photochemisch angeregten Zuständen eine Pendelbewegung zu induzieren, wurden bislang dadurch erschwert, dass die Elektronenrückübertragung schneller ablief als die Verschiebung der Atomkerne.^[207, 232b] Kürzlich wurde aber berichtet,^[232b] dass der Makrocyclus in dem bereits bekannten [2]Rotaxan **81**⁶⁺ nach einer intramolekularen Ladungstrennung wandert (Abbildung 24).^[242, 3] Die Bestrahlung versetzt den Rutheniumtris(bipyridin)-Komplex (grün) in einen stark reduzierend wirkenden angeregten Zustand. Anschließend tritt ein intramolekularer Elektronentransfer zwischen dem angeregten Metallzentrum und dem äußerst leicht reduzierbaren Bipyridinium-Haltepunkt (dunkelblau) ein, an dem sich der makrocyclische Ring bevorzugt aufhält. Dieser Prozess schwächt die Wechselwirkungen des Makrocyclus mit dem Haltepunkt, und der andere Haltepunkt (rosa) wird bevorzugt. In dieser Verbindung ist die Elektronenrückübertragung langsam genug, um in ungefähr 10% der Moleküle eine Wanderung des Rings zu ermöglichen. Durch eine Ladungsrekombination stellt sich schnell der Ausgangszustand wieder ein, bei kontinuierlicher Bestrahlung wird der Kreislauf aber unbegrenzt in Gang gehalten.

Im [2]Rotaxan **82** tritt eine Verschiebung wegen der geänderten Elektronendichte im photochemisch angeregten Zustand ein; es laufen anschließend keinerlei Elektronentransferprozesse ab. Weil die Anthracen-9-carboxamid-Einheit nicht planar ist, kann der Makrocyclus nur mit einer der Amidcarbonylgruppen Wasserstoffbrücken eingehen (Schema 46).^[243] Bei photochemischer Anregung nimmt das Anthracen eine planare Konformation ein, und eine Partialladung wird auf die benachbarte Carbonylgruppe übertragen, deren Basizität für Wasserstoffbrücken dadurch zunimmt. In weniger als einer Mikrosekunde verschiebt sich der Makrocyclus, was an der Veränderung des Fluoreszenzspektrums von Anthracen erkennbar ist. Der angeregte Zustand zerfällt dann wieder, und die ursprüngliche Cokonformation wird zurückgebildet.

Diese Shuttles kommen ohne chemische Treibstoffe aus, Abfallstoffe werden nicht gebildet, und der Anfangszustand stellt sich automatisch wieder ein: Sie arbeiten also autonom. Bei kontinuierlicher Bestrahlung würde die Verteilung der Makrocyclen auf die beiden Haltepunkte allerdings binnen weniger Millisekunden einen stationären Zustand erreichen,

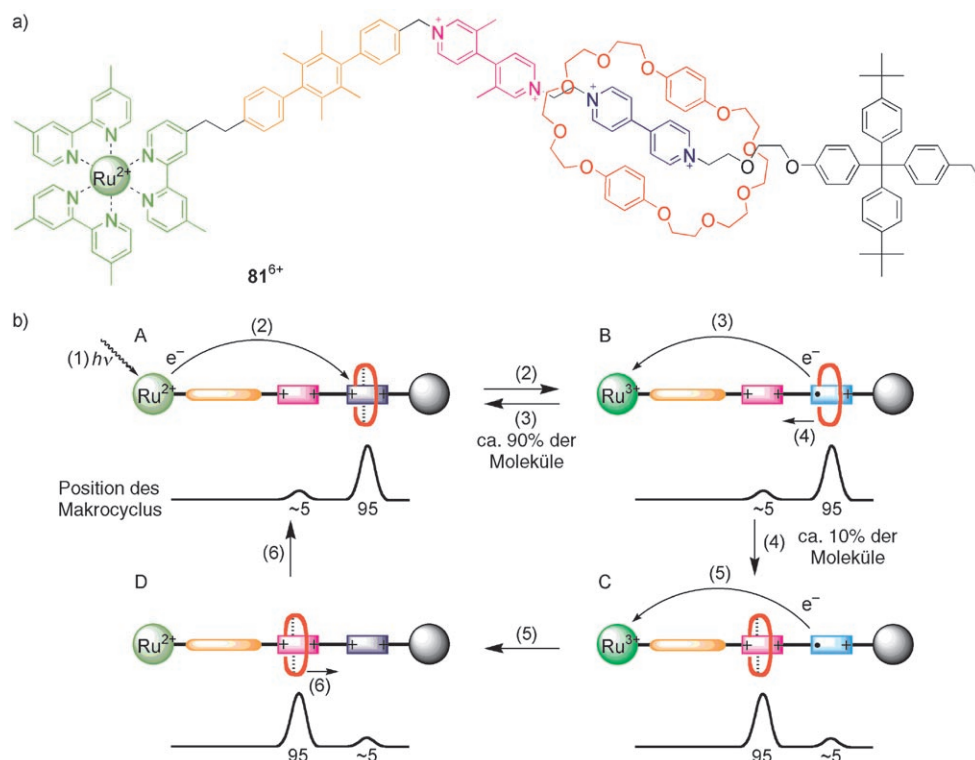
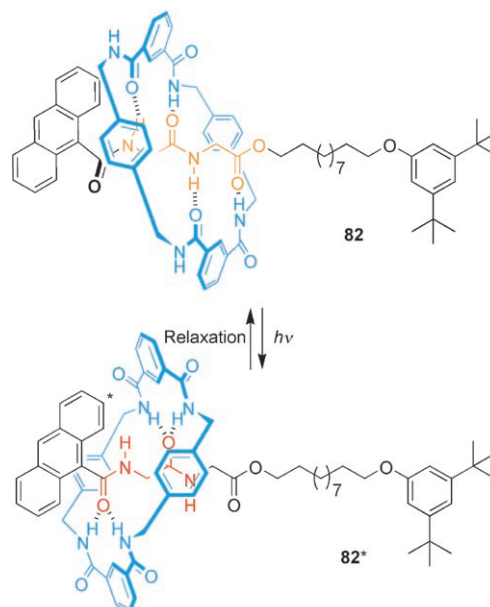


Abbildung 24. a) Struktur und b) Arbeitszyklus des molekularen Shuttles **81**⁶⁺; beim Betrieb tritt photoinduziert eine intramolekulare Elektronenübertragung ein.^[242, 3] Im Grundzustand im Gleichgewicht (A) hält sich der Ring den größten Teil der Zeit über dem unsubstituierten Bipyridinium-Haltepunkt auf (dunkelblau). Die Bestrahlung (1) des Rutheniumkomplexes (hellgrün) liefert einen stark reduzierend wirkenden angeregten Zustand, in dem ein Elektronentransfer (2) zum blauen Haltepunkt eintritt, wodurch die Stärke der elektrostatischen Wechselwirkungen mit dem Ring abnimmt (B). Normalerweise sind Ladungsrekombinationsprozesse wie (3) schnell gegenüber Kernverschiebungen, hier ist dieser Schritt aber so langsam, dass ca. 10% der Moleküle eine deutliche Brown'sche Molekularbewegung ausführen (4). Dadurch ändert sich die statistische Verteilung, und der Dimethylbipyridinium-Haltepunkt ist nun begünstigt (rosa, C). Nach einer Ladungsrekombination (5) erreicht die Bindungsaffinität des blauen Haltepunkts wieder den Anfangswert (D). Das System relaxiert dann (6) wieder zum Ausgangszustand (A).



Schema 46. Photoinduziertes Pendeln im angeregten Singulettzustand des Benzylamid-[2]Rotaxans **82**.^[243] Die Amplitude der Bewegung beträgt etwa 3 Å und die Lebensdauer von **82*** 4.3 ns.

wobei das genaue Zahlenverhältnis von der Lichtintensität abhängt. Bei autonomen molekularen Motoren wie **46** (Abschnitt 2.2) ist auch im stationären Zustand der Isomerenverteilung ein Nettofluss in einer bestimmten Richtung möglich, in Schaltern wie diesen Shuttles dagegen gibt es nach Erreichen des stationären Zustands zu keiner Zeit eine Nettoverschiebung von Ringen zwischen den beiden Haltepunkten. Der einzige Weg, um hier einen Nettofluss an Makrocyclen zwischen den Haltepunkten zu erzielen, ist das schnelle An- und Abschalten der Lichtquelle.^[3]

4.3.9. Entropisch angetriebene Verschiebungen

Die meisten Shuttles, bei denen der Makrocyclen klar zwischen den beiden Haltepunkten unterscheiden kann, werden durch Stimuli geschaltet, die die Enthalpie der Bindung des Makrocyclen an einen oder beide Haltepunkte beeinflussen. Im Allgemeinen wirkt sich die Temperatur nur auf die Verteilung aus, nicht darauf, welcher Haltepunkt jeweils bevorzugt ist.^[244] Beim [2]Rotaxan **83**, einem tristabilen molekularen Shuttle (mit drei Haltepunkten), kann der Makrocyclen aber einfach durch Temperaturänderungen zwischen den Haltepunkten hin- und herbewegt werden (Schema 47).^[245]

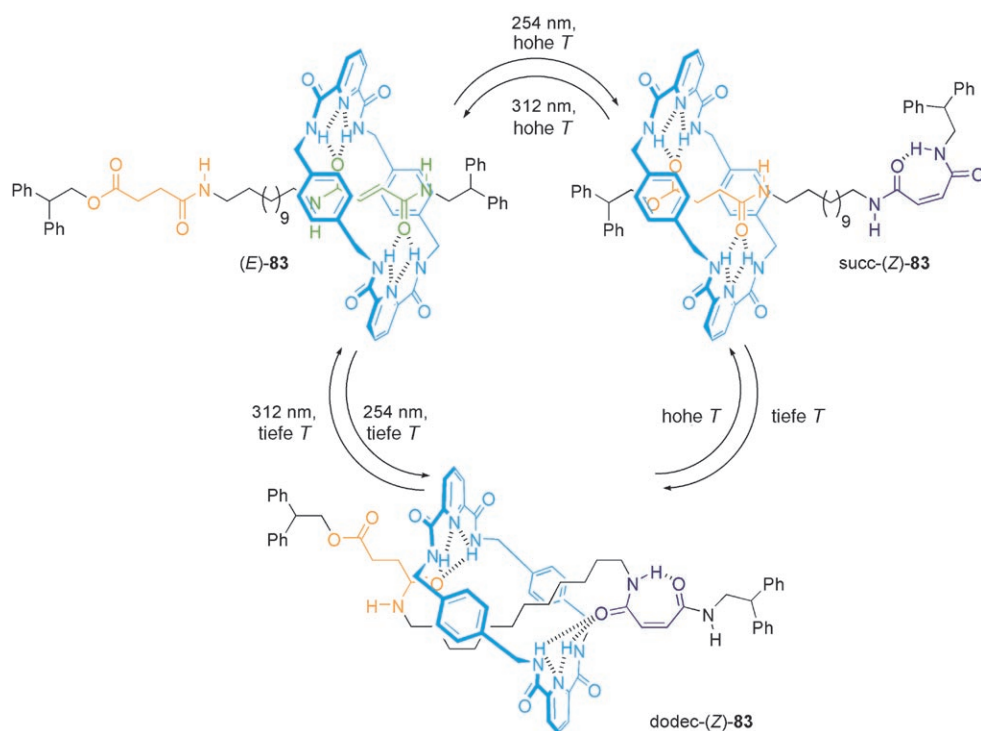
Strukturell ist **83** nahe verwandt mit **80**, es enthält aber Pyridin-2,6-dicarbonyl-Gruppen im Makrocyclen (statt der Isophthaloyleinheit) und einen Succinamidester- anstelle des Succinamid-Haltepunkts. In (*E*)-**83** hält sich der Makrocyclen in CDCl₃ bei allen untersuchten Temperaturen über dem Fumaramid-Haltepunkt auf. Das ¹H-NMR-Spektrum von (*Z*)-**83** in CDCl₃ zeigt, dass der Makrocyclen sich in diesem Isomer nicht mehr am olefinischen Haltepunkt befindet, das

Spektrum war aber stark temperaturabhängig. Bei erhöhten Temperaturen (308 K) wurde erwartungsgemäß succ-(*Z*)-**83** nachgewiesen, bei tieferen Temperaturen verschieben sich die Signale der Alkylkette in einer Weise, die auf einen Einschluss durch den Makrocyclen hindeutet (dodec-(*Z*)-**83**, Schema 47). Die Ursache dieser thermischen Schaltbarkeit ist der große Entropieunterschied bei der Bindung ($\Delta S_{\text{Bindung}}$) an den Succinamid- und den Alkylhaltepunkt, weswegen der Term $T\Delta S_{\text{Bindung}}$ den Wert von $\Delta G_{\text{Bindung}}$ deutlich mitbestimmt.^[246] In der Cokonformation succ-(*Z*)-**83** bildet der Makrocyclen zwei starke Wasserstoffbrücken mit einer Amidcarbonyl- und zwei wesentlich schwächere mit der Estercarbonylgruppe. Bei dodec-(*Z*)-**83** treten vier starke Wasserstoffbrücken zu Amidcarbonylgruppen auf, und diese Cokonformation ist daher enthalpisch um ungefähr 2 kcal mol⁻¹ begünstigt. Bei tiefen Temperaturen, bei denen entropische Faktoren weniger bedeutend sind, nimmt das Molekül daher die Cokonformation dodec-(*Z*)-**83** ein. Bei höheren Temperaturen begünstigt der größere Beitrag des Terms $T\Delta S_{\text{Bindung}}$ die entropisch bevorzugte Cokonformation succ-(*Z*)-**83**.^[247]

4.3.10. Verschiebungen durch Veränderungen im umgebenden Medium

Ein Vorteil bei der Steuerung der Position des Makrocyclen in einem molekularen Shuttle über die Temperatur^[248] besteht darin, dass keine chemische Reaktion beteiligt ist und alle Eigenschaftsänderungen, die mit dem Erreichen des neuen Zustands verknüpft sind, nicht in einer Änderung von kovalenten Bindungen begründet liegen können. Das gleiche gilt auch für Schaltvorgänge, die durch eine Änderung der Solvation oder der Polarität des Mediums um das Shuttle induziert werden. Der Benzylamid-Makrocyclen amphiphiler Rotaxane (einschließlich derer in Abschnitt 4.2.1) kann zwischen mehreren Haltepunkten, zu denen Wasserstoffbrücken gebildet werden (in CDCl₃ und den meisten unpolaren Lösungsmitteln) und einer Alkylkette umgeschaltet werden ([D₆]DMSO, H₂NCHO).^[199,249] Ein ähnliches Verhalten wurde auch für Poly(urethan-kronenetherrotaxane) nachgewiesen.^[250]

Die Position von Molekülteilen und ihre Dynamik lässt sich bei vielen der in den Abschnitten 4.3.1–4.3.9 erwähnten Verbindungen bemerkenswert gut durch Stimuli steuern. Unterschiedliche Prozesse können Positionsänderungen der Makrocyclen über große Entfernungen (bis zu 15 Å für **71**, **73** und **80**) und auf unterschiedlichen Zeitskalen auflösen (**73** führt einen ganzen Schaltzyklus in ca. 100 µs aus, während bei **80**



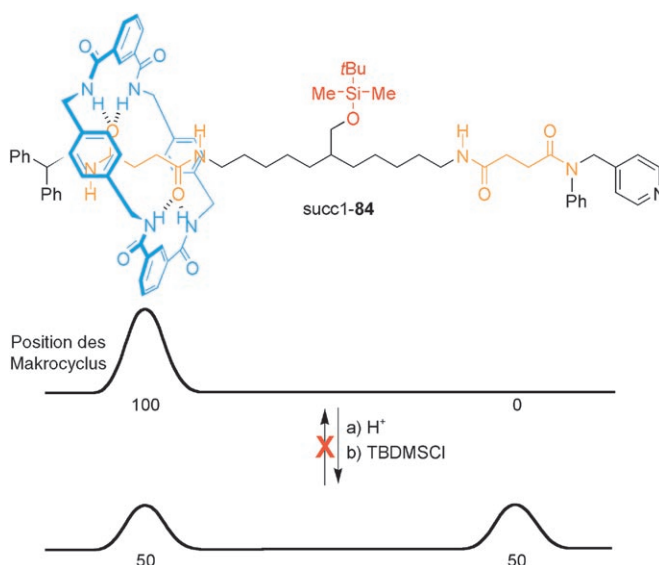
Schema 47. Das tristabile molekulare Shuttle **83**.^[245]

beide Zustände unbegrenzt stabil sind). All diese Shuttles liegen dabei allerdings als Gleichgewicht von Cokonformeren vor und es ist nur die Gleichgewichtslage, die sich ändert.^[220] Dabei wird das detaillierte Gleichgewicht aufgehoben und erst dann kann mit der Brown'schen Molekularbewegung des Makrocyclus Arbeit verrichtet werden.

4.4. Unterteilte molekulare Maschinen

Wie wir in Abschnitt 4.3.2 gesehen haben, können stimulierbare molekulare Shuttles als Maschinen aufgefasst werden (die Achse), die ein Teilchen (den darum herum greifenden Makrocyclus) auf einem eindimensionalen Potentialverlauf zwischen zwei Zentren (Kammern) transportieren. Mit diesen Systemen lassen sich daher einige der Konzepte zur Herstellung, Steuerung, Abstufung und Manipulation von Ungleichgewichtskonformationen und Cokonformationen untersuchen, auf die wir am Ende von Abschnitt 1.4.2 eingegangen sind. In allen Beispielen des Abschnitts 4.3 verändert ein externer Stimulus die relativen Bindungsaffinitäten der Haltepunkte des Makrocyclus und bringt das System momentan aus dem cokonformativen Gleichgewicht. Das detaillierte Gleichgewicht wird durchbrochen und stellt sich durch die beeinflusste Brown'sche Molekularbewegung der Makrocyclen hin zum neuen globalen Minimum wieder ein. Man kann sich das detaillierte Gleichgewicht dabei als aus zwei Eigenschaften des Systems zusammengesetzt denken (Abschnitt 1.4.1): aus der statistischen Verteilung einer Größe (also einer Unausgewogenheit, aus der der thermodynamische Impuls für die Transportbewegung resultiert) und der Fähigkeit dieser Größe zum dynamischen Austausch (die die zum Transport erforderliche Kommunikation ermöglicht).^[51] Bei den schaltbaren Shuttles aus Abschnitt 4.3 steht dem Makrocyclus zu jeder Zeit die gesamte Länge der Achse zur Verfügung, entlang derer der Ring seine statistische Gleichgewichtsverteilung einnehmen kann. Die Position des Substrats wird dabei stets durch den Zustand der Maschine angezeigt. Der Entwurf künstlicher Brown'scher Maschinen, die komplexer sind als einfache Positionsumschalter, setzt die Steuerung der Kinetik des Substrataustauschs zwischen den beiden Zentren der Maschine voraus.

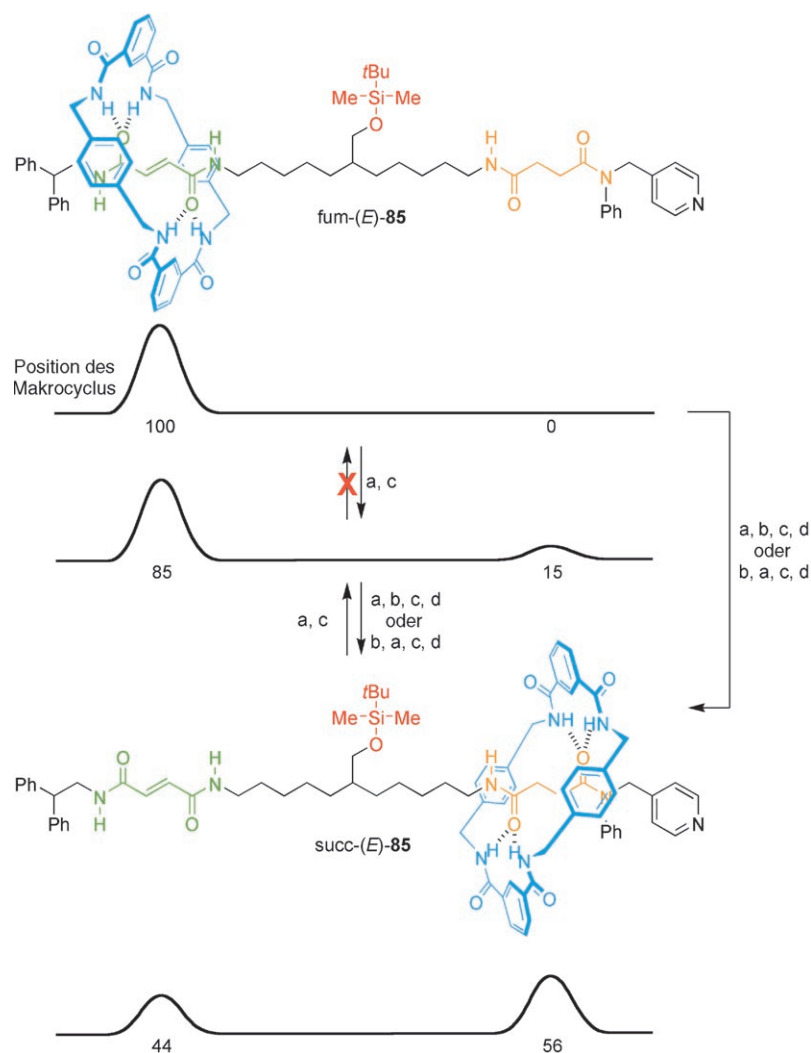
Beim Rotaxan **84** kann die mittlere Position des Makrocyclus irreversibel durch einen Mechanismus verändert werden, der sich grundlegend von demjenigen der obigen Shuttles unterscheidet (Schema 48).^[32] In **84** sind die beiden Haltepunkte von gleichartiger Struktur (aber anhand der unterschiedlichen Stopper unterscheidbar), und ein sperriger Silylether verhindert als Barriere die Wanderung des Rings vom einen zum anderen. Am Anfang ist das System, infolge des Syntheseweges, statistisch nicht ausgewogen (succ1-**84**). Der Stimulus, der zu einer Nettoänderung der Position des Makrocyclus führt, löst eine Vereinigungsoperation aus (die Abspaltung des Silylethers), die den dynamischen Austausch des Makrocyclus zwischen den beiden Haltepunkten anschaltet. Dadurch bewegt sich das System auf das Gleichgewicht zu, und der Makrocyclus wird verschoben, im Mittel um den halben Abstand zwischen den Haltepunkten. Dies ist eine



Schema 48. Eine unterteilte Brown'sche molekulare Maschine, die als irreversibler Schalter fungiert.^[32] Da die Verteilung des Makrocyclus auf der Achse festgelegt wird, wenn die beiden Kammern getrennt sind, ist sie unabhängig von Faktoren wie der Temperatur oder dem Lösungsmittel.

molekulare Art der „Hemmung“, des Mechanismus, der die Freisetzung potentieller Energie zum Antrieb mechanischer Bewegungen in Uhren und anderen makroskopischen Geräten steuert. Durch die Erhöhung der Barriere durch einen „Segmentierungsstimulus“ wird die Maschine – die Achse – wieder segmentiert, ohne die geleistete Arbeit zu egalisieren. Wird danach erneut das Vereinigungsstimulus eingesetzt, verändert sich die mittlere Position der Makrocyclen kein zweites Mal, weil das System jetzt statistisch im Gleichgewicht ist. Bei dieser Verbindung handelt es sich um eine neue Art molekularer Shuttles: Die induzierte Positionsänderung des Makrocyclus ist irreversibel, und die Position des Substrats kann aus dem Zustand der Maschine nicht abgelesen werden.

Mit **85** wurde ein weiterer Typ einfacher molekularer Maschinen zugänglich, bei dem die Steuerung des Austauschs zwischen den Haltepunkten (die Kinetik) und die (thermodynamische) Beeinflussung der relativen Bindungsaffinitäten kombiniert wurden (Schema 49).^[32] Die Maschine wird statistisch ausbalanciert (85% der Makrocyclen halten sich am Fumaramid- (grün) und 15% am Succinamid-Haltepunkt (orange) auf) und die Haltepunkte segmentiert, indem die Silylgruppe abgespalten und wieder angelagert wird (dann ist die Maschine nicht mehr im Gleichgewicht; Schema 49, Schritte a und c). Die erlangte Ausgewogenheit wird dann durch einen Stimulus gestört: Bestrahlen ($\lambda = 312 \text{ nm}$) führt zu einem photostationären Zustand mit einem *E/Z*-Diastereomerenverhältnis von 49:51 ($\pm 2\%$). Anschließend wird die kinetische Barriere abgespalten, und die Ausgewogenheit stellt sich durch die gezielte Brown'sche Molekularbewegung hin zur neuen Gleichgewichtsverteilung wieder ein. Die Wiedereinführung der Barriere hebt die Verknüpfung der Haltepunkte auf, das System ist dann nicht im Gleichgewicht,



Schema 49. Die unterteilte molekulare Maschine **85** entspricht einem Brown'schen Flip-Flop mit zwei Zuständen.^[32] Arbeitsschritte: a) Desilylierung (80% wässrige Essigsäure); b) $E \rightarrow Z$ -Photoisomerisierung ($h\nu$, $\lambda = 312$ nm); c) Resilylierung (TBDMSCl); d) thermische $Z \rightarrow E$ -Isomerisierung (kat. Piperidin). Da die Verteilung des Makrocyclus auf der Achse festgelegt wird, wenn die beiden Kammern getrennt sind, ist sie unabhängig von Faktoren wie der Temperatur oder dem Lösungsmittel. TBDMSCl = *tert*-Butyldimethylchlorsilan.

aber statistisch ausgewogen. Durch das Zurücksetzen mit einem anderen die Balance störenden Stimulus zur Begünstigung der $Z \rightarrow E$ -Isomerisierung der Doppelbindung gerät das System statistisch aus der Balance und aus dem Gleichgewicht und wird segmentiert. Nach einem Maschinenzklus halten sich ca. 56% der Makrocyclen am Succinamid-Haltepunkt auf. Die Verschiebung des Makrocyclus in **85** zwischen den beiden Zuständen (statistisch ausgewogen mit einem Verhältnis zwischen fum-(*E*)-**85** und succ-(*E*)-**85** von 85:15 und statistisch nicht ausgewogen im

Verhältnis 44:56) ist reversibel und kann mehrfach wiederholt werden.

In diesem Rotaxan bewirkt die Achse eine zielgerichtete Positionsänderung des Makrocyclus. Da der Ring am Succinamid-Haltepunkt nicht so fest gebunden wird wie am Fumaramid-Haltepunkt, verschiebt die Achse den Makrocyclus zu einer energiereicheren Position und kehrt dabei selbst in den Ausgangszustand zurück. Dies ist genau das Verhalten einer Ratsche und charakteristisch für den Wirkmechanismus zahlreicher biologischer molekularer Maschinen. Das Ergebnis ist ein thermodynamisch ungünstiger Konzentrationsgradient des Makrocyclus zwischen den beiden Molekülhälften – es wird also exakt die Funktion des erdachten Druckdämons aus Abschnitt 1.2.1 wahrgenommen. Anders als im Gedankenexperiment spielt die Position des Brown'schen Teilchens in **85** mechanistisch keine Rolle.^[251] Vielmehr führt das Rotaxan, unabhängig von der Position des Teilchens, eine Folge von vier Schritten aus, die durch die Thermodynamik und Kinetik des Transports festgelegt sind (Abbildung 25): erste Aufhebung der Balance, Vereinigung, Segmentierung und zweite Störung der Balance (mit Zurücksetzen der Maschine, aber nicht des Substrats).

Eine Untersuchung des Zustands der Maschine (der Achse) in **85** liefert also keine Informationen über den Zustand (die Verteilung) des Substrats, und nur aus der Betriebshistorie der Maschine lässt sich die Substratverteilung ermitteln. Die Position des Makrocyclus in **85** ist mit anderen Worten die Folge einer Art sequenzieller Logik.^[252] Das Verhalten von **85** ist charakteristisch für ein Speicherelement mit zwei Zuständen (einem Bit) oder „Flip-Flop“-Komponen-

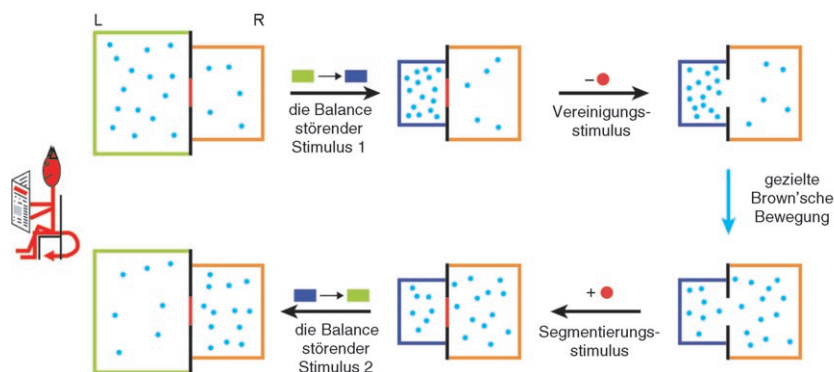


Abbildung 25. Die Arbeitsweise^[32] der molekularen Maschine **85** in Schema 49 ist die (allerdings nichtadiabatische) Umsetzung der Transportvorgänge der Falltür von Smoluchowski^[16] (Abbildung 4 a) und des Maxwell'schen Druckdämons (Abbildung 2 b).^[15c] Diese mechanistische Darstellung ist äquivalent zu den Bildfolgen in Abschnitt 1.4.2, und die Farben der Kammern, der Teilchen und der Tür entsprechen denen der Elemente von **85**. Die anfänglich ausbalancierte Verteilung der Brown'schen Teilchen (bezogen auf die Größe der beiden Kammern) zwischen der rechten (R) und der linken Kammer (L) gerät statistisch durch eine Volumenänderung auf der linken Seite aus der Balance. Nach Öffnen der Tür verteilen sich die Partikel entsprechend den neuen Volumenverhältnissen. Beim Schließen der Tür rastet die neue Verteilung ein. Die Wiederherstellung der ursprünglichen Größenverhältnisse führt dann zu einem Konzentrationsgradienten der Brown'schen Teilchen zwischen beiden Kammern. Dieser Mechanismus kommt ohne Informationen sammelnden Dämon aus.

ten in der Elektronik.^[253] Das Rotaxan **85** ist daher der erste Vertreter einer neuen Klasse molekularer Maschinen, der Brown'schen Flip-Flops mit zwei Zuständen. Flip-Flops beeinflussen ein System so lange, bis ein Eingabepuls sie nach festgelegten Regeln in einen neuen, wieder dauerhaft stabilen Zustand überführt und das Ausgangssignal sich dadurch ändert.^[254]

Nach den Erkenntnissen über diese Rotaxane und fluktuationsgetriebene Transportmechanismen (Abschnitt 1.4.2) sind phänomenologisch vier Faktoren zu unterscheiden (Einrasten der Ratsche, Freisetzung, Balance und Vereinigung), die für die Steuerung der Ungleichgewichtsverteilung Brown'scher Substrate in segmentierten molekularen Maschinen entscheidend sind:

- 1) „Einrasten“^[32] ist ein in der Chemie häufig verwendeter, früher aber ungenau definierter Begriff. So wurde dieser Begriff manchmal für Phänomene eingesetzt, die nichts mit Brown'schen Ratschen zu tun haben. Das Einrasten ist das Fixieren der Positionsänderung eines Substrats durch Errichten einer kinetischen Barriere, die eine Bewegungsumkehr verhindert, sollte die thermodynamische Triebkraft wegfallen. Das Hauptmerkmal des Einrastens ist, dass der einrastende Teil des Systems von dem Teil getrennt ist, aus dem das Substrat stammt (also das Substrat nicht mit diesem austauschen darf). Das Vorhandensein einer Ratsche ist eine Grundvoraussetzung, um Brown'sche Maschinen zurücksetzen zu können, ohne die geleistete Arbeit wieder rückgängig zu machen.
- 2) Die „Freisetzung“^[32] ist das Gegenstück zum Einrasten, sie umfasst eine (gerichtete) Freigabe eines durch eine Ratsche festgehaltenen Substrats in einem statistisch nicht balancierten System durch Senken einer kinetischen Energiebarriere (d.h. durch eine Vereinigung). Das Schlüsselmerkmal der Freisetzung ist die Vereinigung zweier zuvor segmentierter, nicht ausbalancierter Teile des Systems. Auf einen Freisetzungsschritt muss ein Einrastschritt folgen, damit die Maschine wiederholt Arbeit an einem Substrat verrichten kann.
- 3) „Balance“^[32,51] ist die thermodynamisch günstigste Verteilung eines Substrats auf eine Maschine oder deren Teile. Den Impuls für den Transport eines Substrats zwischen zwei Teilen einer Maschine liefert die Störung der Balance. Eine Störung der Balance ist dabei nicht das gleiche wie ein Durchbrechen des detaillierten Gleichgewichts, sondern die Balance ist die thermodynamische Triebkraft für das detaillierte Gleichgewicht.
- 4) Die „Vereinigung“^[32,51] ist der Schritt, der zum Transport eines Substrats zwischen Maschinenteilen erforderlich ist. Die Verschiebbarkeit des Substrats zwischen vereinigten Teilen reicht zum Abarbeiten eines Auftrags allerdings nicht aus, sondern es muss auch eine Triebkraft vorhanden sein. Die Vereinigung und die Segmentierung sind rein kinetische Vorgänge, die einfach durch eine Änderung der Reaktionsgeschwindigkeiten herbeigeführt werden können; die Einführung oder Abspaltung physikalischer Barrieren ist nicht erforderlich.

Ob eine Maschine nutzbringend Arbeit verrichten kann, hängt hauptsächlich von zwei Faktoren ab: der statistischen

Balance des dynamischen Substrats und der Möglichkeit des Substrataustauschs zwischen den darauf einwirkenden Maschinenteilen. Anscheinend kann das Verhalten einer molekularen Maschine gegenüber einem Substrat durch die sich ändernde Beziehung (vereinigt/segmentiert; ausgewogen/nicht ausgewogen) zwischen den Maschinenteilen definiert werden, die mit dem Substrat wechselwirken.

Es gibt drei Grundtypen Brown'scher Maschinen, die sich in ihrer Kombination balancestörender, vereinigender und segmentierender, einrastender und freisetzender Schritte unterscheiden: Brown'sche Schalter (wie die schaltbaren molekularen Shuttles in Abschnitt 4.3), Brown'sche Flip-Flops (wie das Rotaxan **85**) und Brown'sche Motoren (**17** oder **46** in den Abschnitten 2.1.2 und 2.2). Durch Kombination dieser einfachen Typen mit anderen seriellen und/oder sequenziellen Operationen der Boole'schen Logik werden komplexere Maschinen denkbar (Abbildung 28).

- 1) Ein „Brown'scher Doppel(oder Vielfach)-Schalter“^[32] ist eine Maschine, die reversibel je nach Zustand die Verteilung oder die Position eines Brown'schen Substrats zwischen zwei (oder mehr) unterscheidbaren Zentren ändern kann. Dies geschieht durch eine Lenkung der Brown'schen Molekularbewegung des Substrats (Abbildung 26a). Klassische stimulierbare molekulare Shuttles wie die in Abschnitt 4.3 erwähnten sind Beispiele für solche Doppelschalter (oder Dreifachschalter, siehe Abschnitt 4.3.9). Ein „irreversibler Brown'scher Schalter“ wie succ1-**84** (Schema 48) ist eine Einwegmaschine, die irreversibel die Verteilung oder Position eines Brown'schen Substrats verändert (Abbildung 26b).
- 2) „Brown'sche Doppel(oder Vielfach)-Flip-Flops“^[32] sind Maschinen, die die Verteilung oder Position eines Brown'schen Substrats zwischen zwei (oder mehr) unterscheidbaren Zentren verändern und ohne Wiederherstellung der ursprünglichen Substratverteilung zurückgesetzt werden können (Abbildung 26c). Aus dem Zustand des

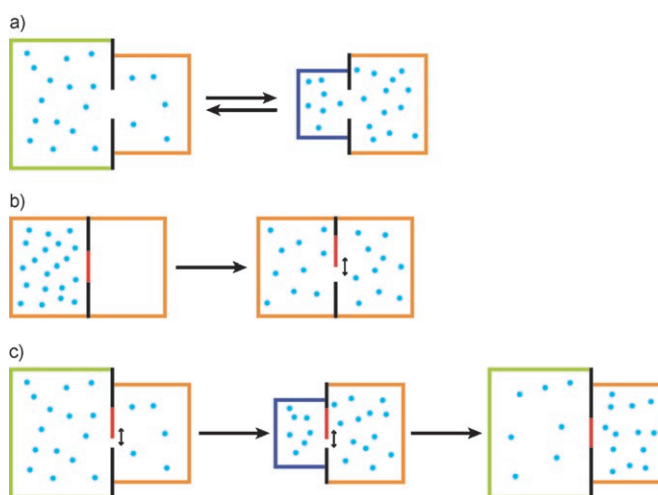


Abbildung 26. Einfache unterteilte molekulare Maschinen. a) Brown'scher Schalter mit zwei Zuständen. b) Irreversibler Brown'scher Schalter. c) Brown'scher Flip-Flop mit zwei Zuständen (hier in der Betriebsart als partielle Energieratsche gezeigt; mit anderen Mechanismen können die gleichen Funktionen realisiert werden).^[32]

Flip-Flops lässt sich die statistische Verteilung des Substrats nicht ermitteln, diese wird vielmehr durch die Betriebshistorie der Maschine festgelegt. Das Rotaxan **85** ist ein Beispiel für einen Brown'schen Doppel-Flip-Flop.

- 3) Ein „Brown'scher Motor“^[32,255] ist eine Maschine, die wiederholt und schrittweise die Verteilung oder Position eines Brown'schen Substrats ändern kann. Dabei wird die Maschine zurückgesetzt, ohne die ursprüngliche Substratverteilung oder -position wiederherzustellen (Abbildung 27). Wie bei Flip-Flops hängt die Wirkung eines

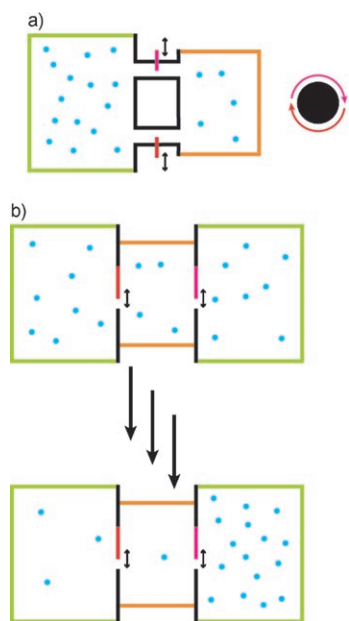


Abbildung 27. Zwei Arten Brown'scher Motoren: a) ein Zweitaktrotationsmotor; b) ein Translationsmotor (oder eine Pumpe) mit drei Kammern.^[32]

Brown'schen Motors auf ein System von der Vorgeschichte, aber nicht vom Zustand ab.^[6] Sogar im stationären Zustand kann die Maschine einen Nettofluss eines Substrats in einer Richtung bewirken. Die Rotationsmotoren von Feringa (Abschnitt 2.2) sind Beispiele dafür. Über einen zweistufigen Brown'schen Rotationsmotor auf Catenan-Basis, bei dem das Substrat wiederholt (auf zwei unterschiedlichen Wegen) zwischen zwei Zentren transportiert wird, berichten wir in Abschnitt 4.6.3.

- 4) Neben Schaltern, Flip-Flops und Motoren sind andere Maschinen vorstellbar, die Brown'sche Einheiten (Teile der molekularen Maschine oder ein Substrat) weit vom Gleichgewicht weg selektiv und gesteuert manipulieren. Durch die Kombination der Balancestörung und der Vereinigungs-/Segmentierungsschritte mit Funktionen der Boole'schen Logik könnten Maschinen zugänglich werden, die ein Substrat (oder sich selbst) in unterschiedliche Richtungen bewegen (Abbildung 28a) oder Ionen sortieren und trennen können (Abbildung 28b). Für die Zukunft sind zahlreiche weitere Maschinen zu erwarten, die Ungleichgewichtsverteilungen von Konformationen und Cokonformationen nutzen und steuern.

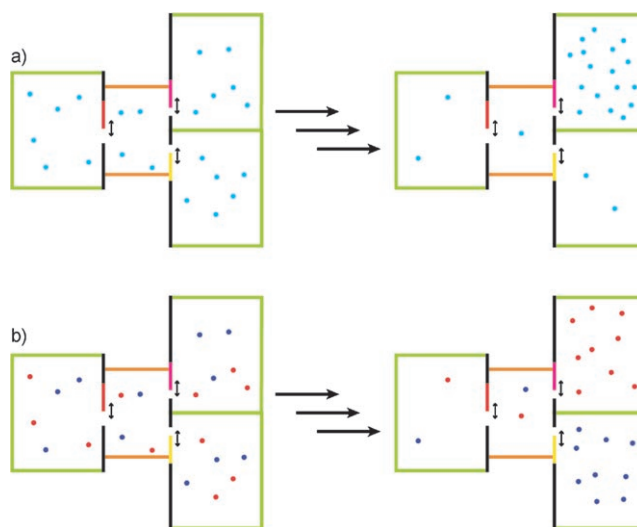


Abbildung 28. Unterteilte molekulare Maschinen, bei denen Einrast- und Freisetzungsschritte mit Operationen der Boole'schen Logik kombiniert wurden: a) Eine Brown'sche Maschine mit vier Kammern, die ein Substrat in eine vorgegebene, aber variable Richtung pumpen. Welches Gatter einrastet (das rote oder das orangefarbene), bestimmt darüber, in welche Kammer das Substrat transportiert wird (oben oder unten). b) Eine Brown'sche Maschine mit vier Kammern, die Ionen sortiert und trennt (z.B. rot = Na^+ ; blau = K^+). Eine logische Operation, die für eine selektive Passage des roten oder orangefarbenen Gatters sorgt, stellt sicher, dass jede Ionensorte in eine andere Kammer gelangt.^[32]

Die Voraussetzungen eines Anbindens und Lösen können auch erfüllt werden, wenn sich ein Substrat mit mehr als zwei Bindungsstellen entlang eines Laufwegs bewegt. Der einfachste derartige „Läufer“ benötigt zwei „Füße“ (ähnlich wie der biologische molekulare Motor Kinesin). Dann kann eine gerichtete Bewegung entlang des Laufwegs mehrere unterschiedliche Energieratschenmechanismen erfolgen – etwa durch „Schreiten“ (Abbildung 29a) und „Raupe“-Bewegung (Abbildung 29b). Nach dem oben und in Abschnitt 1.4.3 beschriebenen Modell scheinen diese Mechanismen jeweils für unterschiedliche Anordnungen der Bindungsstellen auf dem (aktiven oder passiven) Laufweg und den (aktiven oder passiven) „Füßen“ des Läufers möglich zu sein, wobei die mechanistischen Hauptmerkmale aber dieselben bleiben. Eine Unterteilung in Kammern gelingt, wenn zu jeder Zeit wenigstens ein Fuß kinetisch mit einer bestimmten Stelle des Laufwegs assoziiert ist, während ein freier Fuß in Brown'scher Bewegung nach der besten Bindungsstelle sucht. Die Laufrichtung ergibt sich aus der relativen Anordnung der Haltepunkte in der Region, die vom freien Fuß erreicht werden kann. Diese ist definiert durch die Fortbewegungsweise (Schreiten oder Raupengang) und die Länge der Brücke zwischen den Füßen (die bei einigen Mechanismen auch variiert werden kann). In Abschnitt 4.6.2 werden wir zeigen, dass eine Raupenbewegung auf einer Kreisbahn in einem [3]Catenan beobachtet wird, dessen „laufende“ Ringe nicht verknüpft sind, während eine entsprechende Bewegung auf einem sich wiederholenden linearen Laufweg nicht möglich wäre. Systeme, bei denen ausschließlich im Läufer Änderungen auftreten, können als

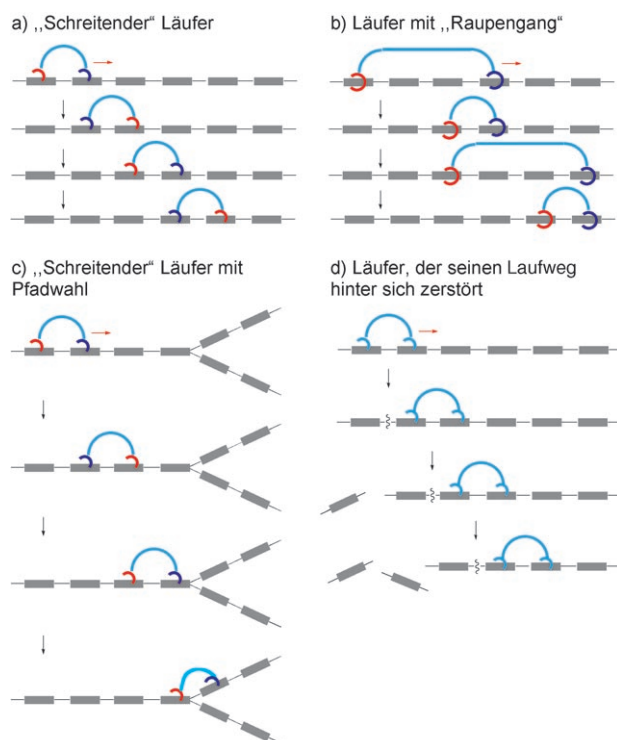


Abbildung 29. Unterteilte molekulare Maschinen, in denen das Substrat an einen Laufweg gebunden wird, um zu verhindern, dass es eine Brown'sche Gleichgewichtsverteilung einnimmt. a) Ein schreitender Läufer wird mit dem Vorderfuß am Laufweg verankert, während der hintere Fuß nach vorne schwingt und an einer Bindungsstelle in Richtung der Bewegung festmacht. b) Bei einem Läufer, der sich im Raupegang fortbewegt, bleibt die Reihenfolge der Füße unverändert (im Beispiel sind sie zu diesem Zweck durch Ringe mechanisch am Laufweg befestigt). Zunächst wird der Hinterfuß am Laufweg eingerastet, während sich der Vorderfuß bewegt; dann wird dieser Fuß fixiert, und der hintere Fuß wird nachgezogen. c) Diese Mechanismen können mit komplexen Funktionen wie Operationen der Boole'schen Logik verbunden werden: So kann ein schreitender Läufer zwischen verschiedenen Wegen auswählen. d) Der Mechanismus der Informationsratsche kann auch mit unterteilten Läufern kombiniert werden. Beispielsweise kann ein Läufer den Laufweg hinter sich zerstören, während er sich in eine Richtung fortbewegt.

Läufer mit Eigenantrieb betrachtet werden (siehe Abschnitt 6.2).

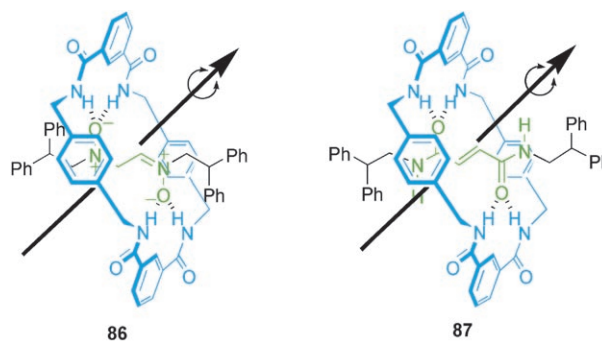
Ebenso wie unterteilte molekulare Maschinen, in denen das Anbinden und Lösen durch Änderungen des Laufwegs bewirkt wird (Abbildungen 26–28), sind auch Läufer denkbar, die komplexe Funktionen ausführen können (etwa Operationen der Boole'schen Logik, um an einer Kreuzung einen Weg auszuwählen; Abbildung 29c). Auch ein Informationsratschenmechanismus kann die Richtung eines Läufers steuern: Ein Läufer, der seinen Weg hinter sich zerstört, kann sich nur in eine Richtung bewegen (Abbildung 29d).

4.5. Die Steuerung der Rotation in Rotaxanen

Bei der Steuerung der Rotation des Makrocyclus um die Achse eines Rotaxans müssen zwei Parameter eingestellt

werden: die Frequenz der zufälligen Bewegung und die Drehrichtung. Die Frequenz wurde durch Einflüsse von Temperatur, Struktur, elektrischen Feldern, Licht und Lösungsmittel beeinflusst, die Drehrichtung konnte bislang nicht vorgegeben werden.^[256]

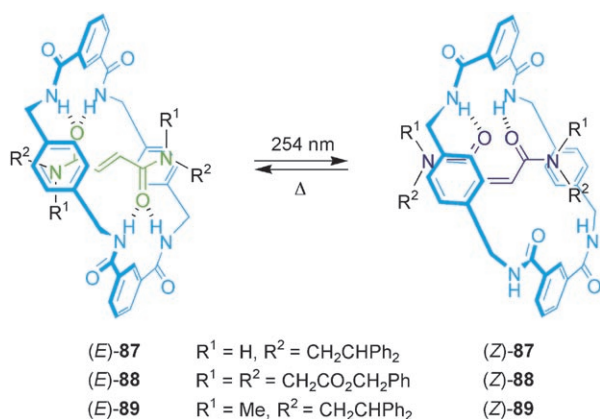
Elektrische Wechselstromfelder sind ideal für die Steuerung submolekularer dynamischer Vorgänge, und sie wurden in zahlreichen Anwendungen eingesetzt. In den [2]Rotaxanen **86** und (*E*)-**87** (Schema 50) führt das Anlegen von Wechsel-



Schema 50. Bei den [2]Rotaxanen **86** und **87** lässt sich die Geschwindigkeit der Pirouettenbewegung durch Anlegen eines elektrischen Wechselstromfeldes steuern.^[257]

stromfeldern mit einer Frequenz um 50 Hz zu ungewöhnlichen Kerr-Effekten, die bei den getrennten Komponenten nicht auftreten.^[257] Höhere Temperaturen bewirkten ebenso wie zunehmende Feldstärken eine stärkere Reaktion. Die gleichen Kerr-Effekte wurden früher schon an starren Polymerstäbchen nachgewiesen, bei denen der Effekt mit der Dynamik der Polymergerüste korreliert.^[258] ¹H-NMR-Experimente bei unterschiedlichen Temperaturen und Molecular-Modeling-Untersuchungen ergaben, dass die Rotation des Makrocyclus in Rotaxanen auf dieser Zeitskala der einzige dynamische Prozess ist. Die experimentellen und theoretischen Befunde ließen auch für **87** einen etwas komplexeren Kerr-Effekt erwarten als für **86**. Anscheinend schwächt sich die Pirouettenbewegung des Makrocyclus in **86** und **87** durch die Wechselfelder ab, wahrscheinlich wegen der Polarisierung und Verstärkung von Wasserstoffbrücken zwischen den Komponenten. Das Ausmaß der Dämpfung hängt von der Feldstärke ab; selbst schwache Felder von nur 1 V cm⁻¹ verringern die Rotationsgeschwindigkeit um zwei bis drei Größenordnungen.

Alternativ lässt sich die Rotationsgeschwindigkeit auch durch Stimuli stark beeinflussen, die die Struktur der Achse oder des Makrocyclus verändern. Bei den Olefin-[2]Rotaxanen (*E*)/(*Z*)-**87–89** (Schema 51)^[259] nimmt die Bindungsaffinität zwischen den Komponenten bei der Photoisomerisierung der Fumaramideinheiten (*E*)-**87–89** zu den *cis*-Maleinamidisomeren ab und die Rotationsgeschwindigkeit gleichzeitig um mehr als sechs Größenordnungen zu. Der Schaltvorgang ist reversibel, denn das Erwärmen der *cis*-Isomere oder geeignete Katalysatoren führen zur Rückisomerisierung



Schema 51. Durch die Photoisomerisierung der [2]Rotaxane (E)-87–89 nimmt die Rotationsgeschwindigkeit um bis zu sechs Größenordnungen zu.^[259] Die umgekehrte Z→E-Isomerisierung kann durch Erhitzen einer 0.02 M Lösung der Z-Rotaxane auf 400 K, durch Bildung von Bromradikalen (kat. Br_2 , $h\nu$, $\lambda = 400 \text{ nm}$) oder durch eine reversible Michael-Addition von Piperidin (RT, 1 h) erzielt werden.

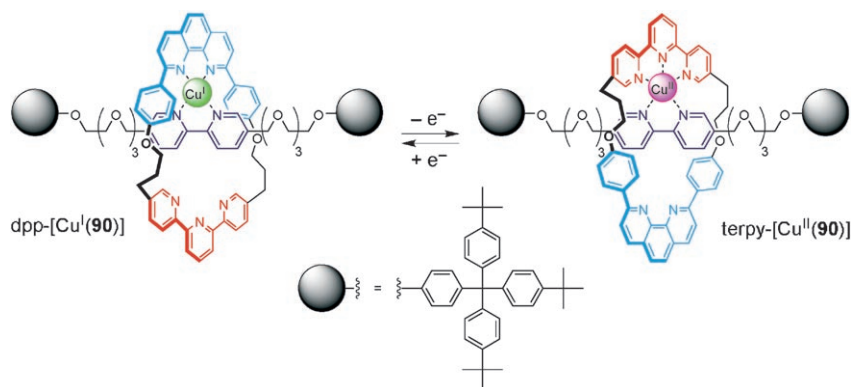
zu den thermisch stabileren *trans*-Isomeren. Dabei wird auch das Netzwerk starker Wasserstoffbrücken wieder aufgebaut.

Die Bindung von Natrium- oder Kaliumkationen an einen Kronenether, der Teil des Makrocyclus eines Rotaxans ist, verlangsamt die cokonformative Brown'sche Molekularbewegung (besonders die Drehung).^[260] Die Abspaltung des Metalltemplats aus einem Rotaxan kann eine Rotation des Rings relativ zur Achse induzieren.^[261] Analog wie bei den Translationsbewegungen von Makrocyclen (Abschnitt 4.3.4) lässt sich die Drehrichtung des Makrocyclus durch den Einbau zweier unterschiedlicher Bindungsstellen steuern.^[262] Die Drehgeschwindigkeit ist dabei häufig höher als bei den analogen Pendelbewegungen. In $[\text{Cu}(\mathbf{90})]$ wird die Rotationsgeschwindigkeit dadurch weiter gesteigert, dass die sperrigen Stoppern weit entfernt vom Bipyridinliganden angebracht sind (Schema 52).^[262e]

4.6. Die Steuerung von Drehbewegungen in Catenanen

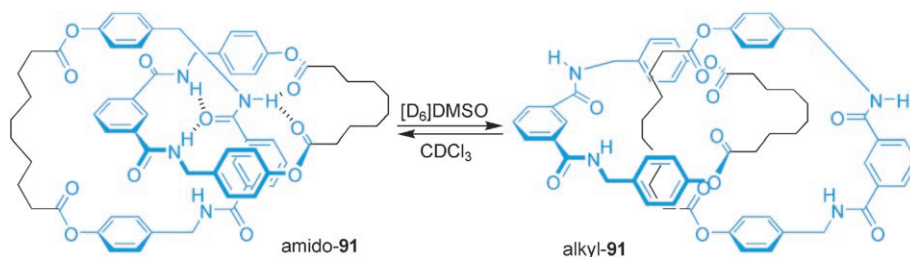
4.6.1. Catenane als doppelte und dreifache Positionsschalter

Auch bei Catenanen können stimulierte Strukturänderungen eingesetzt werden, um die Geschwindigkeit der thermischen Bewegungen von Komponenten relativ zueinander zu verändern. So beeinflusst die Photoisomerisierung der Azobenzoleinheit in einem π -Donor-Acceptor-[2]Cate-



Schema 52. Elektrochemisch ausgelöste, schnelle Rotation im [2]Rotaxan $[\text{Cu}(\mathbf{90})]$ mit Metalltemplat.^[262e]

CDCl_3 binden die beiden Makrocyclen von **91** über Wasserstoffbrücken aneinander (amido-**91**, Schema 53; diese Struktur liegt auch im Festkörper vor). Dabei nehmen die Ringe unterschiedliche Konformationen ein – einer fungiert als Wirt (mit konvergenten Wasserstoffbrückenzentren), der andere als Gast (divergente Zentren). Eine „Pirouette“ vertauscht die beiden Ringe bei Raumtemperatur in CDCl_3 auf der NMR-Zeitskala schnell. In Lösungsmitteln wie $[\text{D}_6]\text{DMSO}$,



Schema 53. Translationsisomerie im amphiphilen Benzylmid-[2]Catenan **91**.^[267]

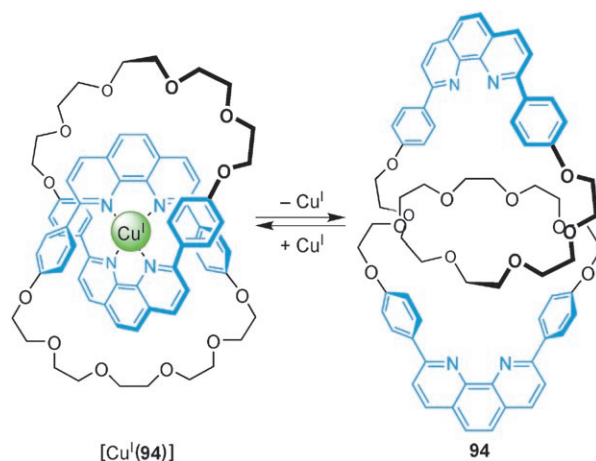
die Wasserstoffbrücken brechen können, ist diejenige Cokonformation bevorzugt, bei der sich die Amidgruppen an der Oberfläche befinden, sodass sie mit dem umgebenden Medium wechselwirken können. Die hydrophoben Alkylketten zeigen dann zur Molekülmitte (alkyl-**91**, Schema 53).^[268]

In [2]Catenanen aus zwei unterschiedlichen Ringen wie **92**⁴⁺ ähnelt die Positionsänderung eines Makrocyclus relativ zum anderen noch stärker dem Pendeln bei [2]Rotaxanen (Schema 54).^{[184], [228a]} Im Anfangszustand hält sich das tetra-kationische Cyclophan (blau) meist über dem elektronenreicheren TTF-Haltepunkt auf (grün). Die chemische oder elektrochemische Oxidation von TTF (grün → rosa) zum Radikalkation **92**⁵⁺ oder zum Dikation **92**⁶⁺ führt zur Wanderung des Cyclophans zur Dihydroxynaphthalineinheit (DNP, rot). Die Bewegung kann durch eine Reduktion der TTF-Einheit rückgängig gemacht werden. Wie bei den Rotaxanen in Abschnitt 4.3.4 ist die Wanderung in **92**⁴⁺ weg vom TTF-Haltepunkt schneller als der umgekehrte Schritt.^[228f, 269] Die Bewegungsrichtung kann bei dieser Verbindung natürlich nicht gesteuert werden; beide Routen sind gleich wahrscheinlich und werden von jeweils der Hälfte der Moleküle eingeschlagen.^[270, 271]

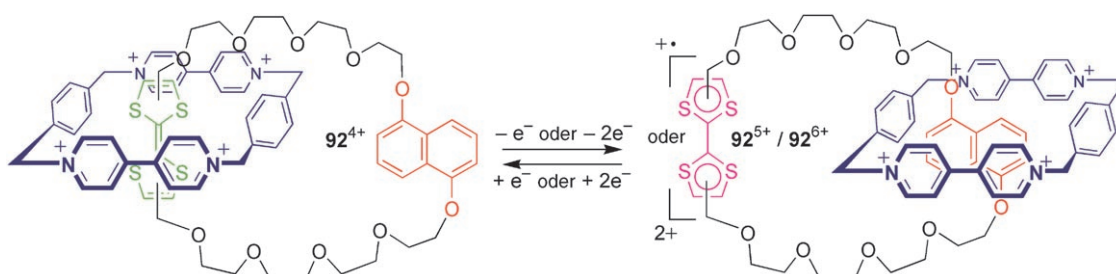
Ein elektrochemisches cokonformatives Schalten wurde auch für das [2]Catenan **93** nachgewiesen, bei dem ein Kronenether auf einen Makrocyclus aufgefädelt ist, der zwei Cyclen-Ringe enthält, die unterschiedliche Metallionen komplexieren (Schema 55).^[272] In Lösung und im Festkörper hält sich der Kronenether über dem Ni^{II}-Zentrum auf. Cu^{II} wird allerdings leichter zu einem elektronenarmen Cu^{III}-Zentrum oxidiert als Ni^{II} zu Ni^{III}, daher wandert der π -Donor-Makrocyclus zum Kupferkation. Durch anschließende Oxi-

dation des Nickelkations kehrt der Kronenether wieder an seinen ursprünglichen Platz zurück.

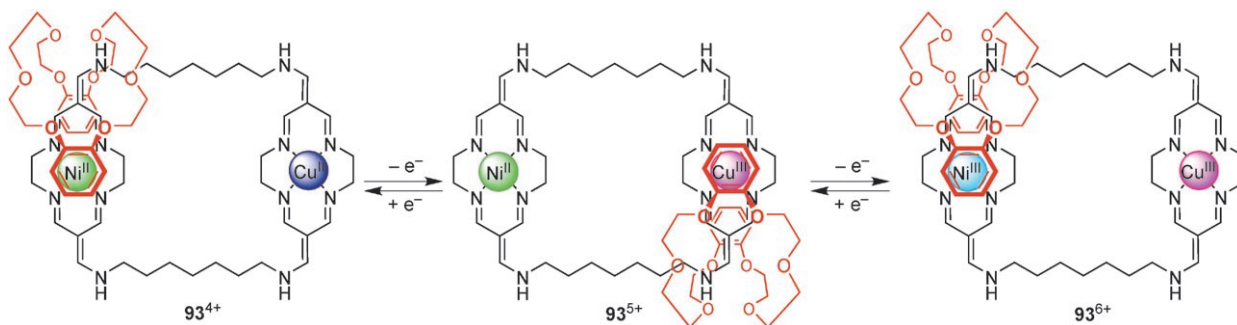
Bei den klassischen [2]Catenanen mit Metalltemplat der Arbeitsgruppe von Sauvage (z. B. [Cu^I(**94**)], Schema 56),^[273] führt die Abspaltung des Metalltemplats unter Bildung des entsprechenden [2]Catenanden häufig zu deutlichen Cokonformationsänderungen. In unpolaren Lösungsmitteln und im Festkörper sind die Polyetherketten im Zentrum des Moleküls verborgen, und die heterocyclischen Liganden weisen nach außen.^[274] Der Prozess ist häufig vollständig reversibel,



Schema 56. Das [2]Catenat [Cu^I(**94**)] mit Metalltemplat.^[273] Die Abspaltung von Cu^I führt zur Umordnung der organischen Liganden, und die Diphenylphenanthrolineinheiten (hellblau) gelangen auf die äußere Oberfläche.^[274] Dabei entsteht ein freier [2]Catenand, der zahlreiche Metallionen komplexieren kann.^[275, 276]



Schema 54. Chemisch und/oder elektrochemisch angetriebenes Umschalten zwischen den Translationsisomeren **92**⁴⁺ und **92**⁵⁺/**92**⁶⁺ eines [2]Catenans.^{[184], [228a]}



Schema 55. Elektrochemisch induzierte Cokonformationsänderungen in einem Heterozweikern-[2]Catenan.^[272]

und zahlreiche Kationen (einschließlich Li^+ , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^+ , Zn^{2+} , Ag^+ , Cd^{2+} und sogar H^+) können mit dem [2]Catenanden komplexiert werden. In allen Fällen wird dabei die ursprüngliche, in Schema 56 gezeigte Cokonformation zurückgebildet.^[275,276]

Durch Einführen eines zweiten, orthogonalen Satzes möglicher Wechselwirkungen zwischen den beiden Ringen können die Cokonformationsänderungen besser definiert werden. Das [2]Catenat $[\text{Cu}^{\text{I}}(\mathbf{95})]^{5+}$ (Schema 57)^[277] enthält einen π -Elektronendonator (rot) und einen π -Elektronenakzeptor (dunkelblau) in den beiden Makrocyclen. Nach der Demetallierung zu $\mathbf{95}^{4+}$ muss der [2]Catenand daher eine genau festgelegte Cokonformation einnehmen, die durch π - π -Charge-Transfer-Wechselwirkungen stabilisiert wird. Ein ähnlicher reversibler Schaltvorgang gelingt durch einfache Protonierung und Deprotonierung (Schema 57). Bei der Bindung eines Anions ändert sich die Cokonformation eines Bipyrrrol-[2]Catenans, wobei Wasserstoffbrücken dirigierend wirken.^[278]

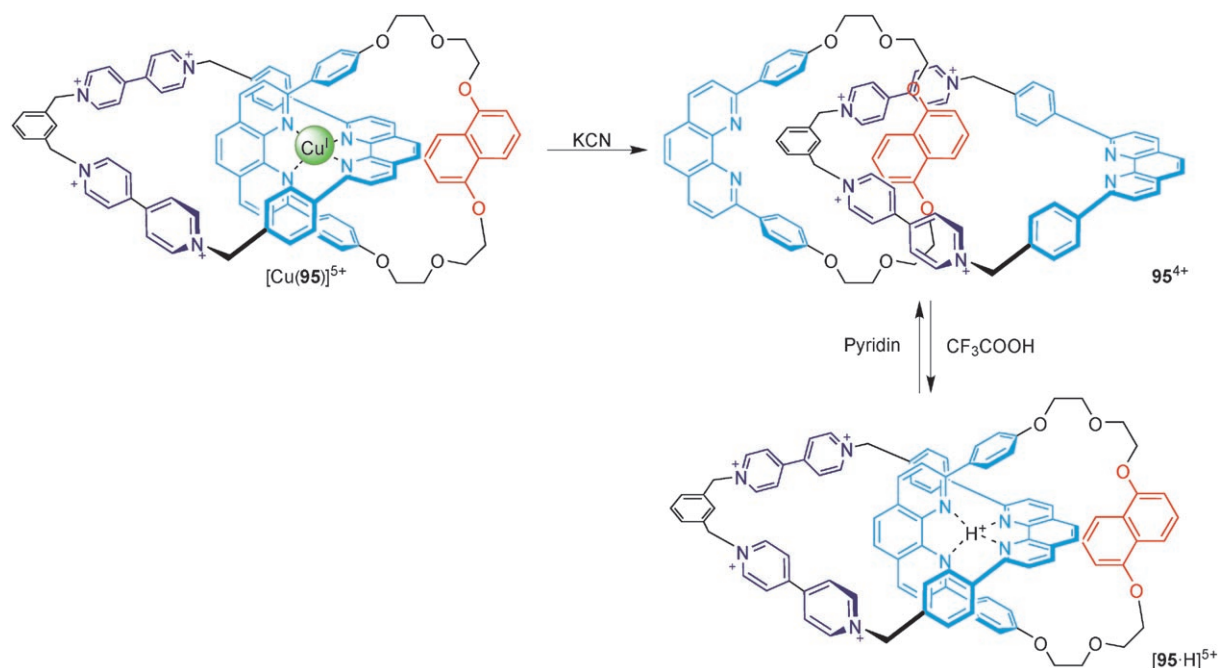
Für [2]Catenate, die um quadratisch-planare Template herum aufgebaut wurden, führt die Demetallierung nicht zu wesentlichen Veränderungen der Cokonformation.^[279] Das [2]Catenan $\mathbf{96}$ wurde auf diese Weise synthetisiert. Später zeigte sich, dass das Pd^{II} -Templat wieder eingelagert werden kann (dabei werden die beiden Amidstickstoffatome deprotoniert, und das ursprüngliche Catenat wird zurückgebildet). Alternativ kann auch nur ein Ring komplexiert werden; in diesem Fall vollführt eine Komponente eine halbe Umdrehung relativ zur anderen.^[280] Alle drei Verbindungen sind beliebig ineinander überführbar und wurden sowohl in Lösung als auch im Festkörper nachgewiesen (Schema 58).

Durch einen d-d*-Übergang sind dissoziative angeregte Zustände von verzerrt-oktaedrischen Ruthenium(II)-Komplexen leicht zugänglich. Dies wurde zur photochemischen

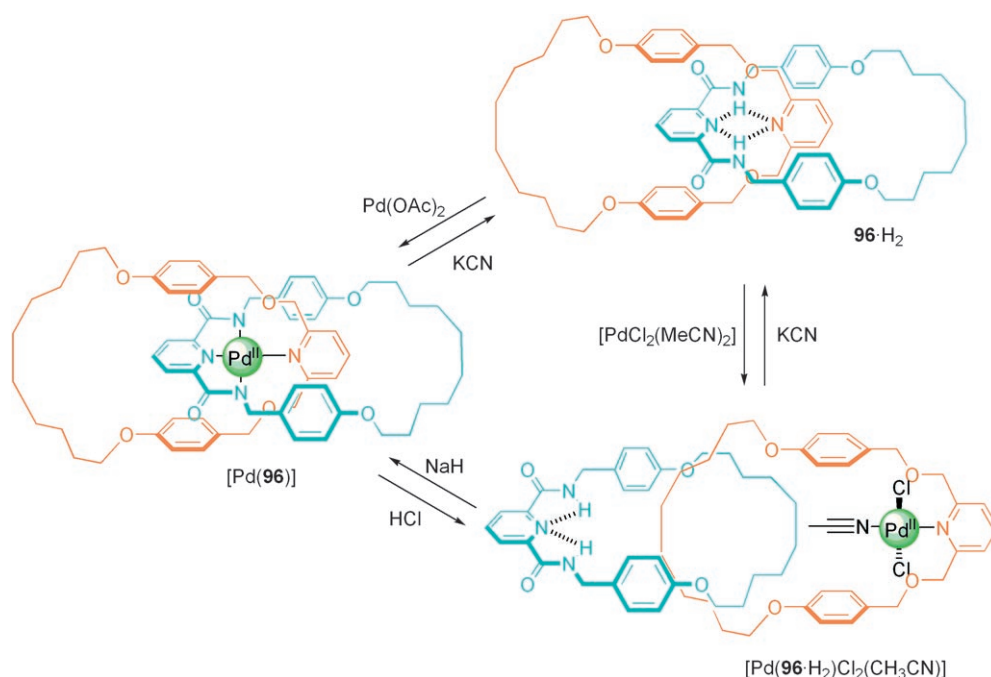
Schaltung von Catenaten mit einem Metalltemplat eingesetzt.^[281] Die Bestrahlung von [2]Catenat $\mathbf{97}$ ($\lambda > 300 \text{ nm}$) führt zur Dissoziation der Bipyridyleinheit (rot), durch die beide Ringe frei beweglich werden (Schema 59). Die unbesetzten Koordinationsstellen am Metallion werden durch zugesetzte Chloridionen oder durch ein koordinierendes Lösungsmittel wie Acetonitril besetzt (nicht gezeigt).^[282] Die Rekompexierung tritt schon beim Erwärmen ein.^[283]

Der Arbeitskreis von Sauvage hat gezeigt, wie Bewegungen der Ringe im Hetero[2]catenat $\mathbf{98}$ (das eng mit dem molekularen Shuttle $\mathbf{74}$ verwandt ist, siehe Abschnitt 4.3.4) elektrochemisch und photochemisch gesteuert werden können (Schema 60a).^[284] Das Catenat verhält sich nahezu identisch wie das analoge Rotaxan. Verglichen mit anderen molekularen Maschinen sind die Relativbewegungen der Komponenten auch hier langsam. Geringe Unterschiede zwischen dem Catenan und dem Rotaxan rühren daher, dass das Metallatom im Rotaxan leichter für Lösungsmittelmoleküle oder Ionen zugänglich ist, sodass Übergangszustände der Reaktionen zu Verbindungen mit größerer Koordinationszahl stabilisiert werden.

Das Verhalten des verwandten Homo[2]catenats $[\text{Cu}^{\text{I}}(\mathbf{99})]$ (Schema 60b), bei dem jeder Ring eine zweizählige dpp- und eine dreizählige terpy-Einheit enthält, ist komplexer.^[285] In $\text{dpp,dpp}[\text{Cu}^{\text{I}}(\mathbf{99})]$ bindet das Kupferatom die beiden dpp-Einheiten wie üblich in tetraedrischer Koordinationsgeometrie. Wird das Metallatom aber chemisch oder elektrochemisch zu Cu^{II} oxidiert (für das die Reihenfolge der bevorzugten Koordinationszahlen $6 > 5 > 4$ lautet), drehen sich beide Ringe umeinander, und das hexakoordinierte Isomer $\text{terpy,terpy}[\text{Cu}^{\text{II}}(\mathbf{99})]$ entsteht. Dieser Prozess verläuft stufenweise: Zunächst rotiert ein Ring, dann wird der fünffach-koordinierte Kupferkomplex $\text{dpp,terpy}[\text{Cu}^{\text{II}}(\mathbf{99})]$ gebildet.^[285] Verglichen mit den Reaktionen zahlreicher anderer



Schema 57. Reversibles Umschalten der Cokonformation in einem durch koordinative und durch Charge-Transfer-Wechselwirkungen stabilisierten [2]Catenan.^[277]



Schema 58. Halbe Drehung der Ringe eines [2]Catenans gegeneinander durch reversible Bindung eines Pd^{II}-Ions in unterschiedlichen Koordinationsumgebungen.^[280]

Übergangsmetallkomplexe ist dieser Prozess schnell, denn die Liganden lagern sich binnen einiger Sekunden um. Der Vorgang ist durch die Reduktion zu Cu^I vollständig reversibel, er verläuft also über dpp,terpy-[Cu^I(99)].

Es gibt somit drei Translationsisomere dieses Catenats (und sechs Zustände, wenn die Oxidationszahl des Metallzentrums berücksichtigt wird). Die fünffach koordinierten Isomere konnten wegen ihrer Kurzlebigkeit nicht isoliert werden. Beim [2]Catenan **100** sind die drei Isomere dagegen unterscheidbar und stabil. Die Synthese von **100** und dem verwandten [3]Catenan **101** gelang durch eine Olefin-Photoisomerisierung, wie sie bei den [2]Rotaxanen **80**, **83** und **87–89** genutzt wurde. **100** und **101** waren die ersten ineinandergreifenden Moleküle, die eine stimulierte sequenzielle und unidirektionale Rotation zeigten. Die Verbindungen zielen auf den Hauptunterschied zwischen der Pendelbewegung in Rotaxanen mit zwei Haltepunkten und der Rotation in Ca-

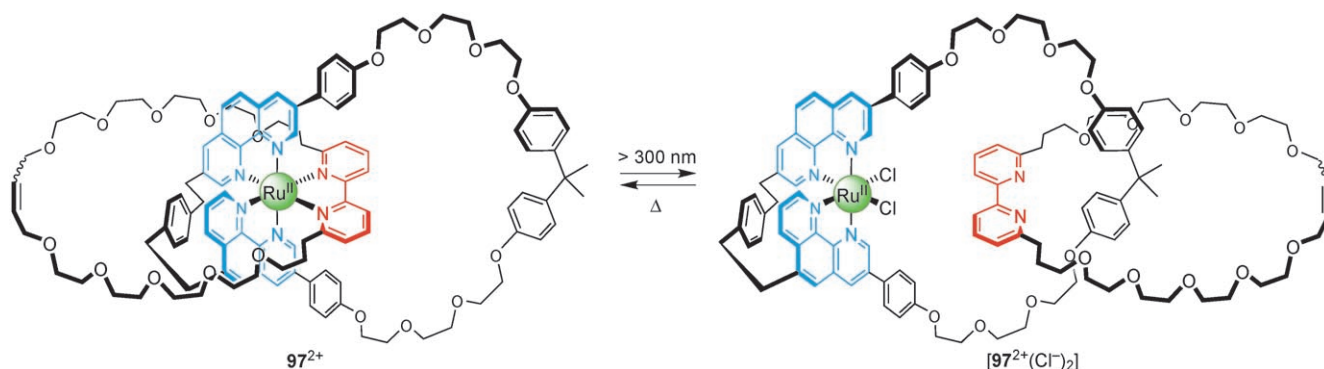
tenanen ab: den Richtungssinn.^[286] Dieses Phänomen ist eng verwandt mit dem Unterschied zwischen einem Schalter und einem Motor (Abschnitt 1.1).

Eine sequenzielle Bewegung eines Makrocyclus zwischen den drei Haltepunkten des zweiten Rings setzt das unabhängige Umschalten der Affinitäten an zwei der Haltepunkte voraus, sodass sich die Reihenfolge der Bindungsaffinitäten ändern lässt (Abbildung 30).^[286]

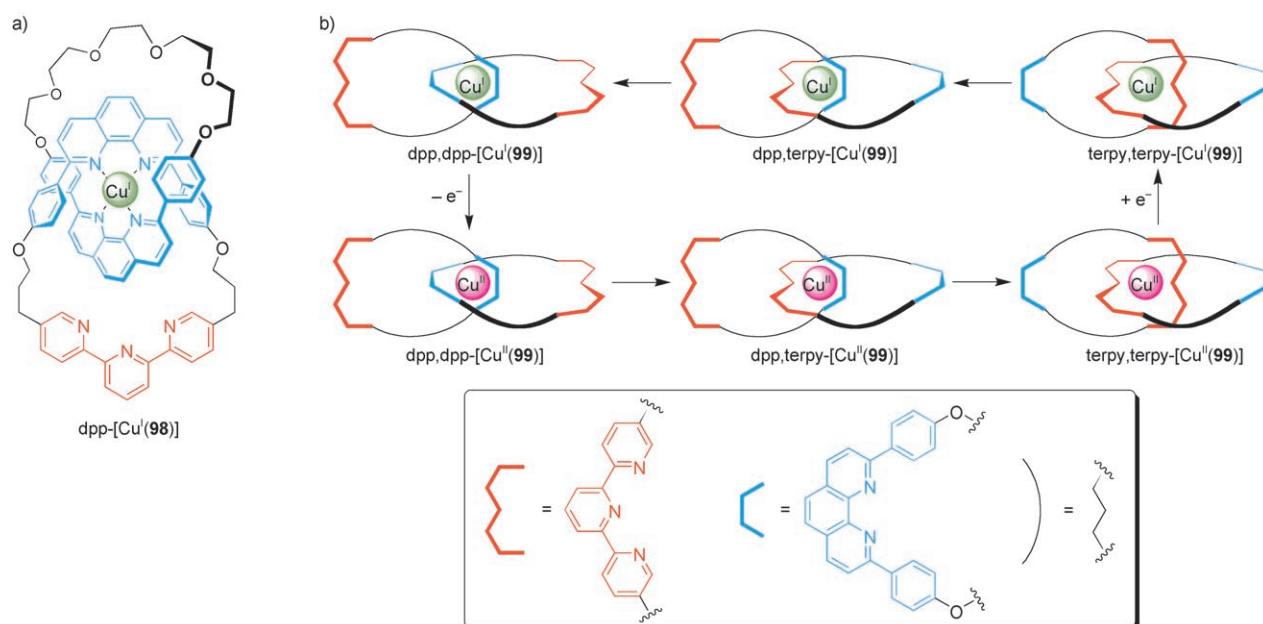
100 enthält zu diesem Zweck zwei Fumaramid-Haltepunkte (Schema 61) mit unterschiedlichen Bindungsaffinitäten für den Makrocyclus. (Am methylierten Haltepunkt **B** treten in einigen der Rotamere

sterische Wechselwirkungen der tertiären Amidgruppen auf.) Einer der Haltepunkte (**A**, grün) befindet sich neben einem Benzophenonrest. Dadurch wird eine selektive photosensibilisierte Isomerisierung von **A** bei $\lambda = 350$ nm vor der Photoisomerisierung des anderen Haltepunkts (**B**, rot) mit $\lambda = 254$ nm möglich. Der dritte Haltepunkt (**C**, orange), ein Succinamidester, ist nicht photoaktiv; seine Bindungsaffinität für den Makrocyclus liegt zwischen denen der beiden Fumaramid-Haltepunkte und ihrer Maleinamid-Gegenstücke. Die Verbindung enthält ferner einen vierten Haltepunkt, eine isolierte Amidgruppe (**D** in (*E,E*)-**101**), die weniger Wasserstoffbrücken bildet als **A**, **B** oder **C** und nur beim [3]Catenan merklichen Einfluss hat.

Am Anfang (Zustand I in Abbildung 30) hält sich der kleinere Makrocyclus am nicht methylierten Fumaramid-Haltepunkt (grün) von **100** auf. Die Isomerisierung dieses Haltepunkts durch Bestrahlung ($\lambda = 350$ nm, grün \rightarrow blau)



Schema 59. Photoinduzierte selektive Dekomplexierung in einem Ruthenium(II)-[2]Catenat.^[282] In der nicht verknüpften Form $[97^{2+} \cdot (Cl^-)_2]$ gibt es keine bindenden Wechselwirkungen zwischen den beiden Ringen, die sich daher frei gegeneinander verdrehen können. Die abgebildete Cokonformation wurde willkürlich gewählt, sie steht nicht für eine bevorzugte Anordnung.



Schema 60. a) Das schaltbare Heterocatenat $[\text{Cu}(\mathbf{98})]$.^[284] b) Durch die Oxidationsstufe gesteuertes Umschalten des $[2]$ Catenats $[\text{Cu}(\mathbf{99})]$ zwischen drei unterschiedlichen Cokonformationen.^[285]

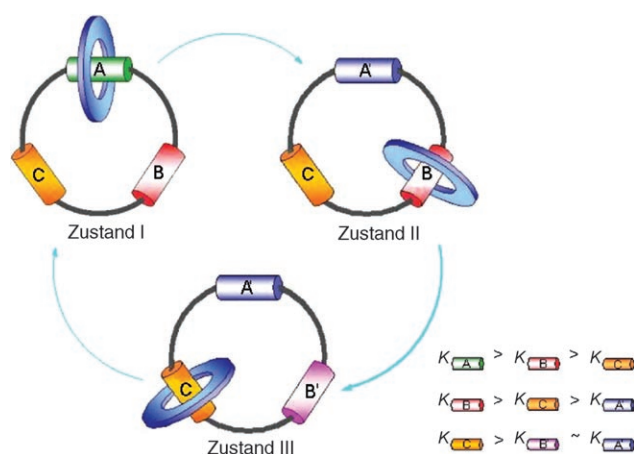


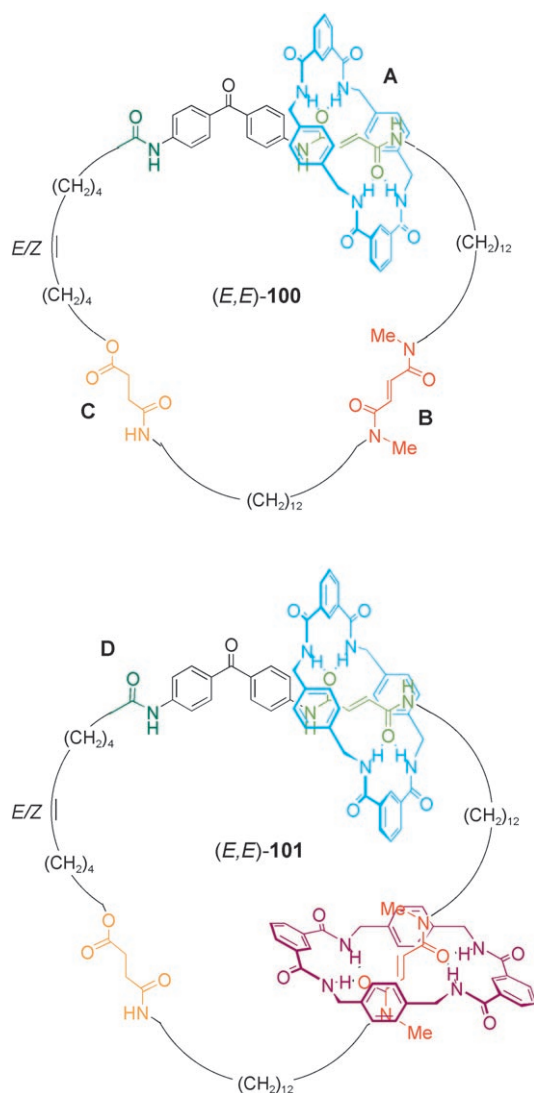
Abbildung 30. Stimulierte sequenzielle Bewegung eines Makrocyclus zwischen drei unterschiedlichen Bindungsstellen in einem $[2]$ Catenan.^[286]

bringt das System aus dem cokonformativen Gleichgewicht, und der Makrocyclus wandert zum neuen Energieminimum, dem rot markierten Haltepunkt (Zustand II). Nach der Photoisomerisierung dieses Haltepunkts ($\lambda = 254 \text{ nm}$, rot \rightarrow rosa) bewegt sich der Makrocyclus zur Succinamidester-Einheit (orange, Zustand III). Beim Erwärmen des Catenans schließlich (oder bei der Reaktion mit photochemisch erzeugten Bromradikalen oder Piperidin) isomerisieren beide *Z*-konfigurierten Doppelbindungen wieder zu den *E*-Isomeren (rosa \rightarrow rot und blau \rightarrow grün). Dabei wird die ursprüngliche Reihenfolge der Bindungsaffinitäten wieder hergestellt, und der Makrocyclus kehrt zur Anfangsposition zurück (Zustand I).

Die ^1H -NMR-Spektren aller Diastereomere belegen die sehr gute Positionstreue des kleineren Makrocyclus bei allen Prozess-Schritten, die Rotation ist aber nicht gerichtet: Über die gesamte Reaktionssequenz gesehen, wandert eine gleich große Zahl von Makrocyclen in beiden Richtungen von **A** über **B** und **C** zurück zu **A**.

4.6.2. Gerichtete Eigendrehungen: ein $[3]$ Catenan als Rotationsmotor

Um in einem Catenan wie **100** die Richtung festzulegen, in der der Makrocyclus von einem Haltepunkt zum nächsten wandert, muss auf jeder Stufe die Brown'sche Molekularbewegung in eine Richtung durch kinetische Barrieren blockiert werden. Die Möglichkeit dazu ist im $[3]$ Catenan **101** gegeben (Schema 61).^[286] Die Bestrahlung von (*E,E*)-**101** bei $\lambda = 350 \text{ nm}$ löst eine Wanderung des hellblauen Makrocyclus entgegen dem Uhrzeigersinn zum Succinamidester-Haltepunkt (orange) aus, bei der (*Z,E*)-**101** entsteht. Die Isomerisierung der verbleibenden Fumaramidgruppe ($\lambda = 254 \text{ nm}$) verursacht eine Verschiebung des anderen Makrocyclus (purpur) zum dunkelgrün markierten Haltepunkt, der einzelnen Amidgruppe ((*Z,Z*)-**101**); auch dies geschieht entgegen dem Uhrzeigersinn, weil die Gegenrichtung durch den hellblauen Makrocyclus blockiert ist. Dieses Nachrücken, bei dem sich die Makrocyclen abwechselnd verschieben und gegenseitig blockieren, wiederholt sich auch während der folgenden Reaktionen (Abbildung 31). Nach drei Isomerisierungen der Diastereomere wird wieder (*E,E*)-**101** gebildet, die 360° -Drehung der beiden kleinen Ringe wurde aber noch nicht vollzogen, sie haben nur ihre Plätze getauscht. Die vollständige unidirektionale Rotation beider kleinen Ringe erfordert ein zweimaliges Durchlaufen der Reaktionssequenz (a)–(c).



Schema 61. Die *E,E*-Isomere von [2]Catenan **100** und [3]Catenan **101**.^[286]

Der Richtungssinn der Bewegung der kleinen Makrocyclen in Abbildung 31 konnte nur aus Untersuchungen der Dynamik verwandter molekularer Shuttles auf Rotaxanbasis abgeleitet werden.^[286] Diese Befunde legen für die stimulierte Rotation bei 195 K eine extrem hohe Richtungstreue nahe ($> 99\%$). Der ΔG^\ddagger -Wert für die Eigenrotation der kleinen Ringe in (*E,E*)-**101** liegt über 96 kJ mol^{-1} , woraus sich für die zufällige Eigendrehung bei 195 K eine Halbwertszeit von 1.5 Jahren ergibt. Dieses System kann nur in begrenztem Umfang wiederholt mechanische Arbeit leisten, weil die Ringbewegung nur bei einem relativ niedrigen ΔG^\ddagger -Wert für die Rotation gerastert verlaufen kann. Die Effizienz des Motors ist, gemessen an der Quantenausbeute ($< 1\%$), niedrig, oder, gemessen am Prozentsatz der Moleküle, in denen bei einer Reaktionssequenz eine unidirektionale Rotation abläuft (um 17%), mäßig. Im Unterschied zu den gerichtet rotierenden Systemen von Kelly (Abschnitt 2.1.2) und Feringa (Abschnitte 2.1.2 und 2.2) ist das [3]Catenan **101** achiral.

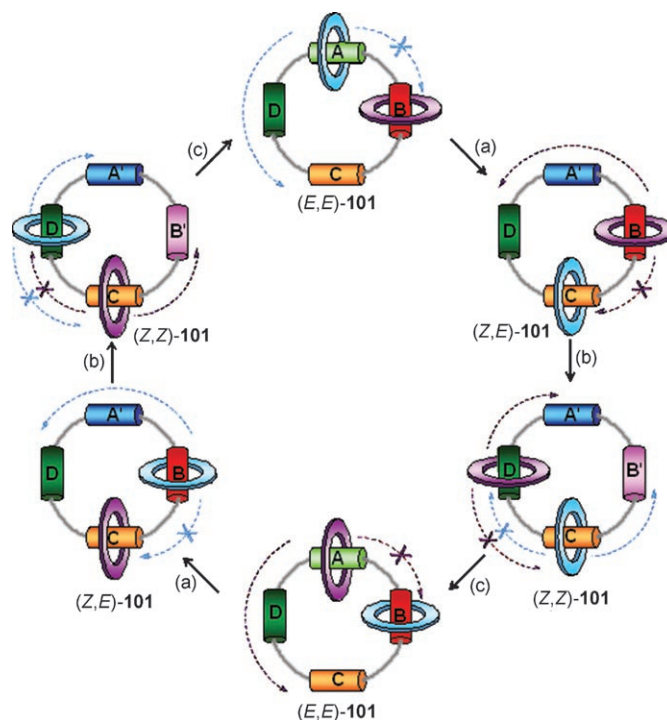


Abbildung 31. Stimulierte unidirektionale Rotation in **101**, einem [3]Catenan mit vier Haltepunkten.^[286] a) $\lambda = 350 \text{ nm}$; b) $\lambda = 254 \text{ nm}$; c) Δ oder kat. Ethylendiamin; Δ oder kat. Br_2 , $\lambda = 400\text{--}670 \text{ nm}$.

Die Versuche zur Synthese molekularer Maschinen und zu ihrer Arbeitsweise lassen neue Erkenntnisse über fluktuationsgetriebene Transportmechanismen erwarten. So bewegen sich das [2]Catenan **100** und das [3]Catenan **101** auf der gleichen Schiene oder Potentialfläche, und diese wird durch die gleichen chemischen Reaktionen verändert. Dennoch wird das Brown'sche Teilchen (der Makrocyclen) in **101** gerichtet transportiert, in **100** nicht. Der einzige Unterschied zwischen beiden Maschinen liegt in der „Konzentration“ an Brown'schen Teilchen auf der Potentialfläche. Möglicherweise lässt sich so die Abhängigkeit einiger biologischer Pumpen von der Substratkonzentration erklären.

4.6.3. Selektive Rotationen in beiden Richtungen: ein [2]Catenan als reversibler Rotationsmotor

Wie die analogen Rotaxane lassen sich auch Catenane wie **101** als Maschinen ansehen, auf deren Potentialfläche ein Ring oder mehrere kleine Ringe als Brown'sche Substrate transportiert werden können. In einem [2]Catenan mit Blitzratschenmechanismus (Abschnitt 1.4.2) könnte der kleinere Ring als Folge auf chemische Reaktionen entweder in der einen oder in der anderen Richtung rotieren (Abbildung 32).^[51,287]

Dieses Konzept wurde im Catenan fum-(*E*)-**102** verwirklicht (Schema 62).^[51] Nettoänderungen der Position oder der potentiellen Energie des kleineren Rings traten bei der folgenden Reaktionssequenz ein: a) einer Photoisomerisierung zum Maleinamid ($\rightarrow \text{mal-(Z)-102}$); b) einer De/Resilylierung ($\rightarrow \text{succ-(Z)-102}$); c) der Rückisomerisierung zum Fumaramid ($\rightarrow \text{succ-(E)-102}$) und schließlich d) der De/Retritylie-

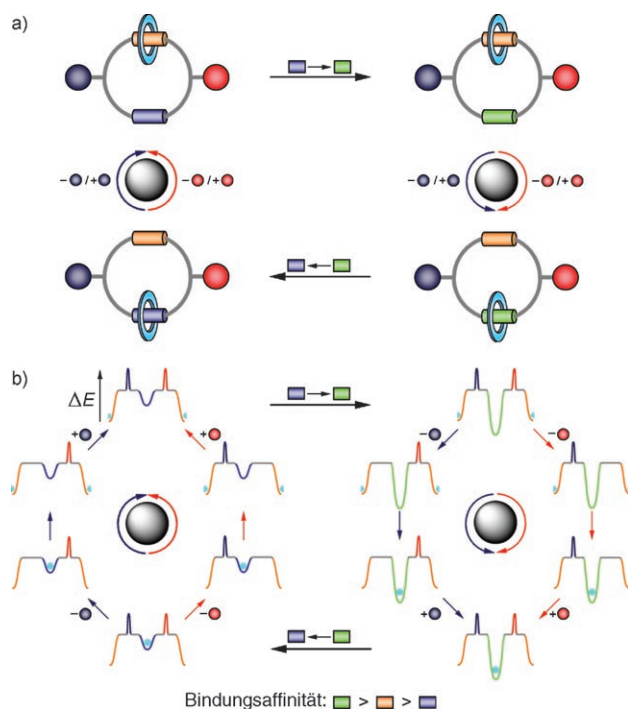
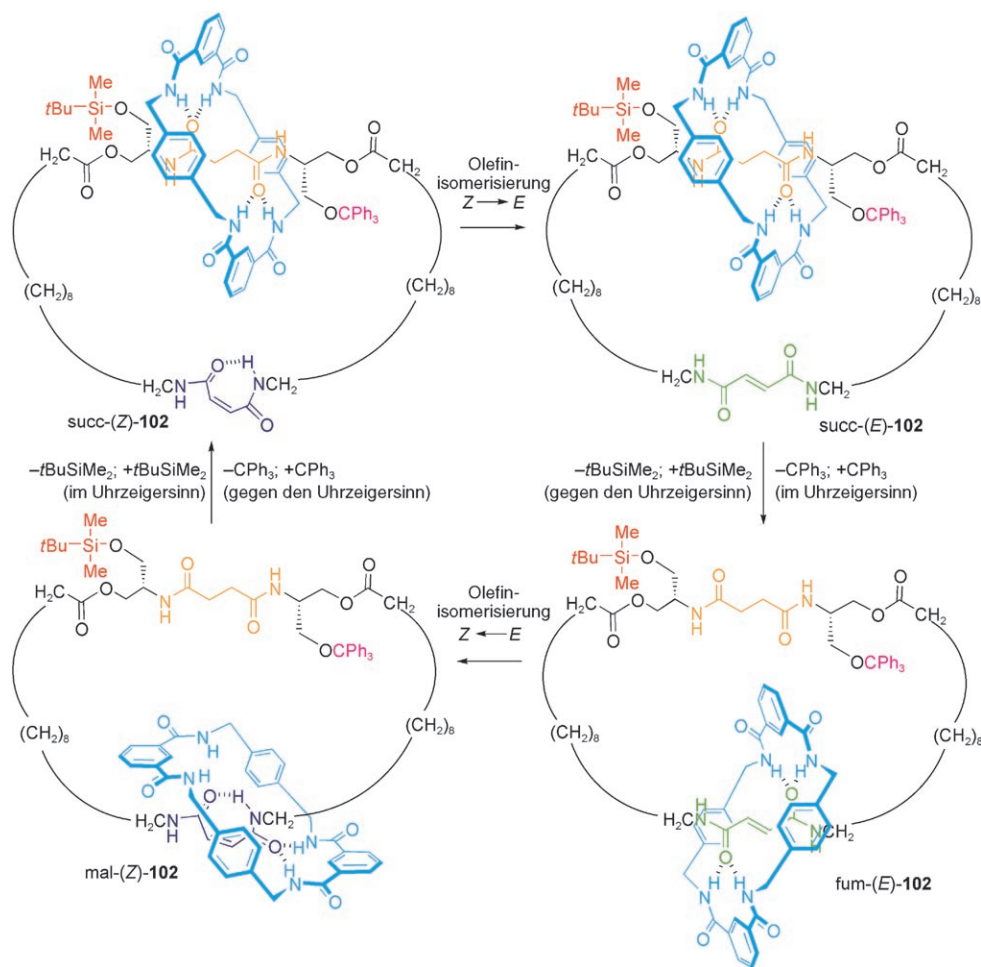


Abbildung 32. a) Schematische Darstellung und b) Potentialfläche des blauen Rings im einfachsten möglichen [2]Catenan-Rotationsmotor.^[51]



Schema 62. Das [2]Catenan **102** als reversibler Rotationsmotor.^[51]

rung unter Rückbildung von fum-(E)-**102**. Bei dieser Sequenz dreht sich der kleine Ring im Uhrzeigersinn um den großen (Schema 62). Werden die Schritte (b) und (d) vertauscht, verläuft die Drehung des kleineren Rings entgegen dem Uhrzeigersinn.

Die minimalistische Struktur von **102** ermöglicht Einblicke in die Bedeutung jedes Molekülteils für den Betrieb der Rotationsmaschine. Beim [2]Catenan **102** handelt es sich um eine segmentierte molekulare Maschine (Abschnitt 4.4). Die Silylierung und Desilylierung sowie die Tritylierung und Detritylierung sind hier die Vereinigungs- und Segmentierungsreaktionen, und die Olefinisomerisierungen ($E \rightarrow Z$ und $Z \rightarrow E$) stören die Balance. Wie bei anderen unterteilten molekularen Maschinen steuern die Reaktionen, die die Balance stören, die Thermodynamik und den Impuls zum Transport, die Vereinigungs-/Segmentierungsreaktionen bestimmen die relative Kinetik sowie die Fähigkeit zum Austausch. Durch eine Erhöhung der kinetischen Barriere für die Ratschenbewegung (Abschnitt 4.4) kann die statistische Balance des kleinen Rings anschließend durchbrochen werden, ohne den vorhergehenden Transportschritt rückgängig zu machen. Die Verringerung der Barriere führte dazu, dass eine gerasterte Zahl von Ringen zur Bewegung in eine bestimmte Richtung freigesetzt wurde (Abschnitt 4.4). Hier wurde also das Element eingeführt, das dem Rotaxan **85** zum molekularen Motor noch fehlte.

Um eine 360° -Drehung des kleinen Rings um den großen zu erzielen, müssen die Reaktionen nach einer von zwei möglichen Abfolgen verlaufen. Beide beginnen mit einer Reaktion, die die Balance stört. Es folgt ein Vereinigungs-/Segmentierungsschritt, dann eine zweite Balancestörung und schließlich der zweite vereinigende und segmentierende Schritt. Die Potentialfläche wird dabei in der gleichen Weise manipuliert wie bei Blitzradsen (Abbildung 7, Abschnitt 1.4.2). Die Drehrichtung wird nur durch die Reihenfolge der Teilschritte festgelegt, also durch einen Informationsfluss ins System. Die Effizienz oder die Ausbeuten der Reaktionen oder die Position des Rings zu irgendeiner Zeit sind belanglos für die Drehrichtung, solange die Abfolge der Reaktionen beibehalten wird. Bei einem paarweisen Austausch der Reaktionen kehrt sich die Drehrichtung um.

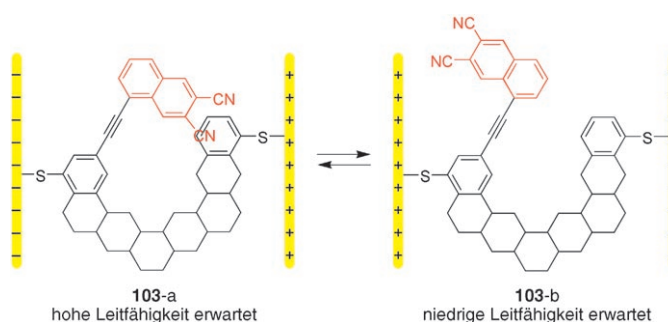
Die Analyse dieser einfachen Verbindung, und besonders die Auftrennung kinetischer und thermodynamischer Anforderungen für das detaillierte Gleichgewicht, liefern Einblicke dazu, welche Energie für eine gerichtete Rotation submolekularer Fragmente notwendig ist.

Obwohl insgesamt keine Energie aufgewendet werden muss, um die Bewegung voranzutreiben, ist chemische Energie erforderlich, um die Rotation einer statistisch signifikanten Zahl von Molekülen auszurichten. Für die Energiemenge, die für die Etablierung eines Richtungssinns erforderlich ist, gibt es eine Untergrenze, die sich nach dem Bindungsenergieunterschied zwischen der Fumaramid- und der Maleinamideinheit richtet. Durch die Größe dieses Werts sind auch die Effizienz der gerichteten Rotation und die maximale Arbeit festgelegt, die der Motor theoretisch bei einem Zyklus verrichten kann.

5. Durch äußere Felder angetriebene Molekularbewegungen

Bei den meisten bisher vorgestellten synthetischen molekularen Maschinen wird die Bewegungssteuerung durch die selektive Beschränkung Brown'scher Fluktuationen durch eine Modifikation der (Elektronen)Struktur oder der Zusammensetzung möglich, die sterische Wechselwirkungen und nichtkovalente Bindungen beeinflusst. In all diesen Fällen ist die Reichweite der Kräfte gering: Sterische Wechselwirkungen sind nur über Van-der-Waals-Entfernungen spürbar, und auch bindende Wechselwirkungen (Wasserstoffbrücken, Charge-Transfer-Wechselwirkungen oder Metallkomplexierungen) wirken nur über sehr kurze Distanzen. Als Energiequelle nutzen diese Bewegungen mit großer Amplitude fast immer die Wärmeenergie. Äußere Felder können eine Bewegung größerer Stoffmengen auslösen oder Moleküle ausrichten. Die wichtigste technische Anwendung dafür ist die Ausrichtung von Flüssigkristallen durch elektrische Felder. Neben ihren Haupteinsatzzwecken sorgen auch die Elektrophorese,^[44l-n,q,v] die Dielektrophorese^[44a,d,f,h,t] und der Photonendruck^[44b,c] für Bedingungen, unter denen mikroskopische Teilchen und Makromoleküle durch Brown'sche Ratschenmechanismen beeinflusst werden können. Zunehmend wird auch untersucht, wie Kräfte mit großer Reichweite, die durch äußere elektrische und elektromagnetische Felder entstehen, sich auf submolekulare Bewegungen auswirken. Der Einfluss von Wechselstromfeldern auf die Rotationsgeschwindigkeit von Rotaxanen (Abschnitt 4.5) ist hierfür nur ein Beispiel.

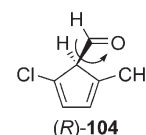
Es wurde vorgeschlagen, durch elektrische Felder angesteuerte Konformationsschalter zur Herstellung schaltbarer molekularer Kontakte für die molekulare Elektronik einzusetzen.^[288] Rechnungen für zwischen zwei Elektroden chemisorbierte Moleküle von **103** (Schema 63) deuten auf eine Konformationsänderung durch das elektrische Feld hin, die durch die Wechselwirkung des Felds mit dem dipolaren Rotator (rot) verursacht wird. Die Leitfähigkeit des Tunnelkontakts könnte sich dadurch deutlich ändern, und es entstünde ein „konformativer molekularer Gleichrichter“.^[289] Die Fähigkeit des elektrischen Stroms, sowohl in Einzelmolekülkontakten als auch in Molekülen mit Rastertunnelmikroskopie (STM)-Kontakt (Abschnitt 7) nach kurzzeitiger elektronischer Anregung dynamische Bewegungen zu induzieren, wird inzwischen theoretisch und experimentell untersucht.^[290]



Schema 63. Vorschlag für einen molekularen Gleichrichter, der, angetrieben durch ein Feld, Konformationen umschaltet.^[289]

Die Hauptschwierigkeit beim Einsatz von Feldern großer Reichweite zur Bewegung eines Ensembles molekularer Maschinen ist es, submolekulare Rotationsbewegungen auszulösen.^[1k] Bei jeder 360°-Drehung eines Rotors muss eine Hyperfläche potentieller Torsionsenergie mit Minima und Maxima durchlaufen werden. Folgende Effekte könnte ein äußeres Feld hervorrufen: 1) die Anregung des Systems in einen angeregten Zustand mit anderer Torsionsenergie-Hyperfläche oder 2) eine erzwungene Orientierung in einer bestimmten Richtung durch die Wechselwirkung mit einem permanenten oder induzierten Dipol im Molekül. Die Wechselwirkung zwischen Feld und Rotor liefert die Energie zur Überwindung kinetischer Barrieren und zum Ausgleich von Energieverlusten durch Dissipation (z. B. Reibung) und thermische Äquilibration. Die Feldstärke muss daher relativ groß sein. Um eine optimale Effizienz zu erzielen, müssen die Verluste minimiert werden (zu den diesbezüglichen Schwierigkeiten, siehe Abschnitt 1.2). Die Voraussetzungen für unidirektionale Bewegungen unterscheiden sich dabei nicht von denen thermisch angetriebener Systeme: eine asymmetrische Potentialfläche und die Zufuhr von Energie, die das System aus dem Gleichgewicht bringen kann.

Die räumliche Ausrichtung der Rotationsachse eines solchen Rotationsapparats muss wahrscheinlich festgelegt werden: Die Rotoren könnten auf einer Oberfläche angebracht werden oder im festen Zustand oder als Flüssigkristalle vorliegen. An kleinen Molekülen in der Gasphase als Modellsystemen wurden komplexe Quantendynamiksimulationen dieser Prozesse durchgeführt. Fujimura und Mitarbeiter untersuchten die innere Rotation an reinen Enantiomeren des Aldehyds **104**, die durch intensive, linear polarisierte Pikosekunden-Infrarotlaserpulse angetrieben wurde (Schema 64).^[291,292] Wegen der Chiralität von **104** muss die Potentialfläche für die Rotation um die C-CHO-Bindung asymmetrisch sein. Die Energie zur Überwindung auch der höchsten Potentialbarrieren wird durch die Wechselwirkung zwischen dem elektrischen Feld des Laserpulses und dem permanenten Dipol des Aldehyds bereitgestellt. Der Vorgang ähnelt der Arbeitsweise einer Brown'schen Schaukelratsche (Ab-



Schema 64. Die durch ein elektrisches Feld angetriebene Rotation in (R)-**104** wurde in Simulationen der klassischen und der Quantenmechanik untersucht.^[291,293,295,326]

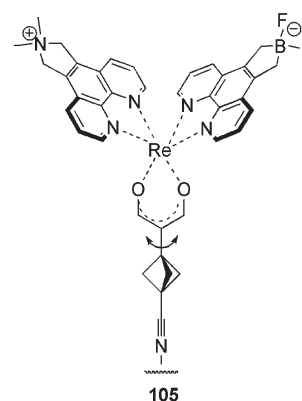
schnitt 1.4.2.2), doch hier ist keine Wärmeenergie zur Überwindung der Barrieren erforderlich. Das System kann auch als Ansammlung zufällig orientierter Rotoren angesehen werden. Auch in diesem Fall ist das Ergebnis aber eine unidirektionale Bewegung, und die beiden Enantiomere rotieren gleich schnell, aber in entgegengesetzten Richtungen (bezogen auf einen Referenzpunkt im Molekül).

Dissipative Effekte wurden bei den obigen Rechnungen vernachlässigt. Trägheitsmomente spielen daher eine wichtige Rolle, und die Drehbewegung setzt sich auch nach Abschalten des Energie liefernden Feldes fort. Wie in Abschnitt 1.2.2 dargelegt, ist es nicht ganz klar, ob diese Bedingungen auch in der Praxis auf molekulare Maschinen anwendbar sind. Fujimura et al. haben die Dissipation von Energie später berücksichtigt und gezeigt, dass eine Rotation (wie zu erwarten) nur stattfindet, solange das Feld angelegt ist.^[293] Wird die Feldstärke so verringert, dass die Stärke der Feld-Dipol-Wechselwirkungen nicht mehr zur Überwindung der höchsten kinetischen Barriere ausreicht, verläuft die Drehung in umgekehrter Richtung. Quanteneffekte ermöglichen dann die Überwindung der Barriere. Dieses Verhalten ähnelt stark demjenigen „schaukelnder“ Quantentunnelratschen zum Pumpen von Elektronen. Wie experimentell und theoretisch nachgewiesen wurde, ändert sich die Richtung des Elektronentransports mit steigender Temperatur: bei tiefen Temperaturen dominieren Tunnelvorgänge durch die Barriere, bei hohen die thermische Überwindung.^[294] Die Quantenkontrolle der Rotationsrichtung in enantiomerenreinem **104** wurde mit zeit- und frequenzauflösender Laserspektroskopie genau untersucht, und die Bedingungen für die Rotation in beide Richtungen wurden optimiert.^[295]

Die Dynamik idealisierter Graphitnanoröhren wurde in mehreren Rechnungen untersucht,^[296] ihre Struktur ähnelte den futuristischen „harten“ Nanomaschinenteilen, die von Drexler erdacht wurden.^[297] Die Wechselwirkungen zwischen konzentrisch einander umschließenden, d.h. doppelwandigen und mehrwandigen Nanoröhren sind näher untersucht worden, besonders die als niedrig vorhergesagte Reibung bei der Verschiebung und Rotation der Röhren gegeneinander.^[298] Bei „molekularen Lagern“ dreht sich die innere Röhre in der äußeren Hülse;^[299] bei „Nanobohrer“ führt eine Röhre bei Einwirkung eines Drehmoments eine Translationsbewegung relativ zur anderen durch.^[300] Auch über ein Getriebe aus zwei einwandigen Nanoröhren mit von Dehydrobenzol abgeleiteten „Zähnen“ auf der Außenseite wurde spekuliert.^[301] Die Möglichkeiten zum Antrieb von Bewegungen in diesen Systemen müssen noch näher untersucht werden. Wurde die innere Röhre eines doppelwandigen Lagers mit entgegengesetzten Ladungen versehen, konnte in einer Untersuchung der Moleküldynamik die Einkopplung von Energie aus einem linear polarisierten Laserstrahl in die Rotationsmoden des Moleküls simuliert werden.^[302] In ähnlicher Weise wurde auch die Bewegung eines molekularen Getriebes aus einwandigen Nanoröhren theoretisch untersucht.^[303] Wurde bei diesem simulierten Getriebe Drehmoment auf eine ungeladene Nanoröhre übertragen, nahm die Länge der Phasen induzierter gerichteter Rotation zu.^[304] Auch Oszillatoren aus Nanoröhren wurden vorgeschlagen, bei denen die innere Röhre mit Frequenzen im Gigahertz-

bereich in der äußeren Hülle hin- und herpendeln können sollte.^[305] Auch hier ist zu klären, wie die Bewegungen angetrieben werden können und in welchem Medium sie effizient ablaufen können. Hierzu wurde ein Modell vorgeschlagen, bei dem die innere Röhre ein Kaliumion umschließt und die Oszillation durch ein äußeres elektrisches Feld angetrieben wird;^[306] eine andere Idee war die thermische Expansion von Gasen als Energiequelle.^[307] Die experimentellen Verfahren zur Herstellung und zum Betrieb dieser Maschinen werden vermutlich erst langfristig verfügbar werden. Bei der chemischen Funktionalisierung von Nanoröhren werden derzeit rasche Fortschritte erzielt,^[308] und mit verbesserten Methoden gelang eine teleskopartige Verschiebung der inneren Röhren einer mehrwandigen Nanoröhre. Die Reibung der Röhren aneinander ist extrem niedrig, die zum erneuten Zusammenschieben der Röhren erforderliche Kraft groß.^[309,310]

Michl und Mitarbeiter untersuchten Rotoren, die durch circular oder linear polarisierte elektrische Felder angetrieben werden.^[311] Ihr Ansatz lehnt sich an experimentelle Versuche zur Herstellung auf Oberflächen fixierter dipolarer Rotoren an, ihre theoretischen Überlegungen zu diesen komplexen Systemen sind daher auch technologisch relevant. Der dipolare, chirale Rheniumkomplex **105** als Rotor wurde auf einem molekularen Gitter aus [2]Staffandicarboxylat- und Dirhodiumtetracarboxylat-Kanten angebracht (Schema 65).^[312,313] Die Moleküldynamik der durch ein



Schema 65. Der Antrieb des chiralen dipolaren Rotors **105** auf einem zweidimensionalen Gitter durch ein rotierendes elektrisches Feld wurde theoretisch untersucht.^[312]

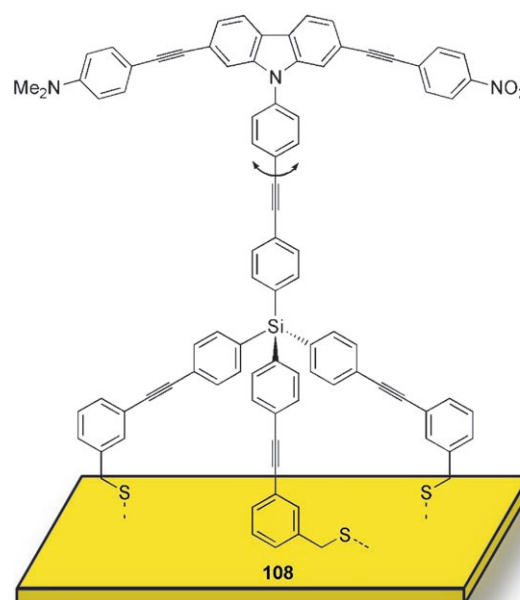
circular polarisiertes elektrisches Feld im Vakuum und bei tiefen Temperaturen angetriebenen Rotation wurde für verschiedene Feldfrequenzen und -stärken berechnet. Die Ergebnisse deuten darauf hin, dass bei niedrigen Frequenzen die mittlere Winkelabweichung zwischen Rotator und Feldvektor nur von der Feldstärke abhängt, weil das Haupthemmnis für eine unidirektionale Rotation die Wärmeenergie ist. Bei höheren Frequenzen behindert hauptsächlich die Reibung, die proportional der Anregungsfrequenz zu sein scheint, gerichtete Bewegungen. Fünf Phasen der Drehbewegung wurden charakterisiert, bei denen das Zusammenspiel von Feld-Dipol-Wechselwirkungen, Wärmeenergie, Reibung und Höhe der Torsionsbarriere jeweils anders ist. So ist die Bewegung in einer Phase synchron, und der Rotator ist streng

mit dem Feld gekoppelt, in anderen dominieren die Wärmeenergie oder die Höhe der Torsionsbarriere.^[312,314]

Michl et al. synthetisierten die „altitudinalen“ Rotoren **106** (unpolar) und **107** (dipolar), deren Achsen parallel zur Oberfläche sind (Schema 66).^[315] In Lösung wurde für **107** ¹⁹F-NMR-spektroskopisch eine extrem niedrige Rotationsbarriere nachgewiesen. Beide Verbindungen wurden auch auf Au(111)-Oberflächen adsorbiert, die dann Röntgenphotoelektronen(XPS)- und STM-spektroskopisch und durch Kleinwinkel-IR-Spektroskopie untersucht wurden. Bei **107** veränderte das statische elektrische Feld der STM-Spitze bei einem Teil der Moleküle die Ausrichtung des dipolaren Rotors, bei **106** war das nicht der Fall.^[316] Wegen der propellerartigen Konformation der Tetraarylcyclobutadiene sind bei **107** drei Paare helicaler Enantiomere möglich. Die näherungsweise Simulation der Moleküldynamik deutet für wenigstens eines der Diastereomere auf eine asymmetrische Rotationspotentialfläche hin, und wenigstens für dieses Isomer ist bei Einwirkungen eines elektrischen Wechselstromfeldes eine unidirektionale Rotation zu erwarten.^[317,318] Die gleiche Gruppe berichtete auch über erste Versuche zur Synthese eines selbstorganisierten altitudinalen Rotors, über seine Funktionsfähigkeit ist aber nichts bekannt.^[319] Tour et al. beschrieben die Synthese dipolarer Rotoren wie **108** und die Bildung von Monoschichten auf Goldoberflächen (Schema 67), Ergebnisse zur Untersuchung der feldgetriebenen Bewegung wurden jedoch noch nicht veröffentlicht.^[320]

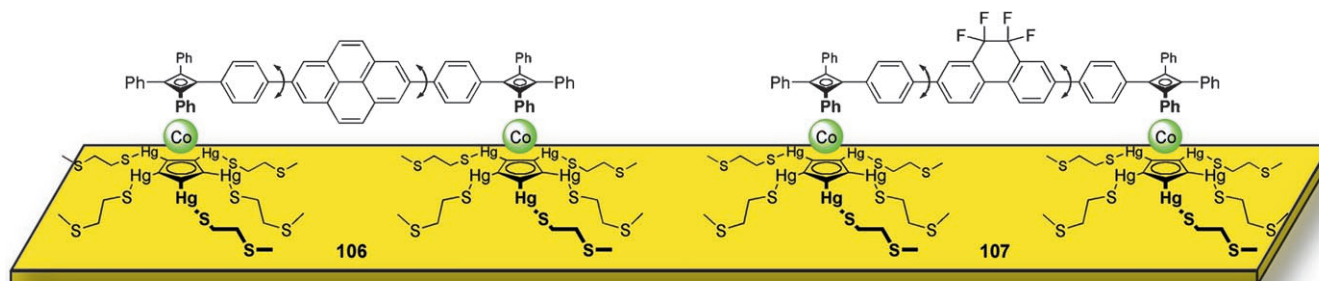
Bei allen obigen Fällen sind entweder die Verbindungen chiral und weisen ein permanentes Dipolmoment auf, und die Energie wird durch achirale Felder zugeführt, oder chirale Felder regen Moleküle an, die dann nicht chiral zu sein brauchen. Ein permanentes molekulares Dipolmoment ist nicht zwingend erforderlich, denn wenn die Polarisierbarkeit des Rotors stark anisotrop ist, kann durch ein circular polarisiertes Feld ein rotierendes Dipolmoment induziert werden. Es wurde daher vorgeschlagen,^[321] Chlormoleküle einem intensiven Laserpuls linear polarisierten Lichts auszusetzen, dessen Polarisationsrichtung rotiert.^[322] In dieser „optischen Zentrifuge“ werden in sehr kurzer Zeit überaus hohe Rotationsenergieniveaus erreicht, und die Zentrifugalkraft kann sogar zu Bindungsbrüchen führen.

Ein Ansatz, der noch der experimentellen Umsetzung harzt,^[323] ist die Übertragung eines Impulses aus einem gerichteten Strom von Atomen oder Molekülen, um die Dre-



Schema 67. Der gezielt für die Anheftung an Goldoberflächen entworfene dipolare Rotor **108**.^[320]

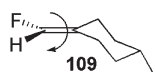
hung von Molekülkomponenten zu lenken, die auf einer Oberfläche fixiert sind. Grundsätzlich sind drei Anordnungen denkbar:^[1k] 1) ein Fluss des Fluids parallel zur Achse des Rotators, der chirale Propellerblätter trägt (Windmühlen-Prinzip); 2) ein Fluss des Fluids senkrecht zur Rotorachse, wobei die Strömungsgeschwindigkeit auf einer Seite höher ist als auf der anderen (Wasserrad-Prinzip); 3) ein Fluss des Fluids senkrecht zur Rotorachse, wobei die Rotorblätter aber auf beiden Seiten unterschiedlich mit den Partikeln des Fluids wechselwirken (Anemometer-Prinzip). Michl und Mitarbeiter untersuchten den zweiten Typ theoretisch für den chiralen Rotor **105** (Schema 65) und ein Analogon mit größeren Rotorblättern.^[324] Bei diesen Moleküldynamikrechnungen wurde ein Überschallstrom von Edelgasatomen simuliert, der durch das Trägergitter auf darauf angebrachte Rotoren gerichtet war, deren Rotorachse parallel zum Strahl war. Die Befunde deuten darauf hin, dass ein hochdichter Strahl leichter Atome (He oder Ne, aber nicht Ar oder Xe) in der Tat bei tiefen Temperaturen eine gerichtete Rotation in-



Schema 66. Die altitudinalen Rotoren **106** (unpolar) und **107** (dipolar) auf Au(111)-Oberflächen. Zur Verdeutlichung wurden die Rotatoren und die flankierenden Arylringe senkrecht zur Oberfläche gezeichnet. Die Wechselwirkung mit der Oberfläche wird durch die tentakelartigen Substituenten der Cyclopentadienylringe vermittelt.^[315,317]

duzieren könnte. Als Konkurrenzprozess tritt eine Deformation des Rotors auf.^[325]

Fujimura et al. berechneten, ob sich die unterschiedlichen Torsionspotentialflächen des Grundzustands und angeregter Zustände von **104** nutzen lassen, um unidirektionale Rotationen zu erzielen (Schema 64).^[326] Mit einem Femtosekunden-UV-Lichtpuls könnten die Moleküle in den ersten angeregten Zustand promoviert werden. Da bei einem vertikalen Übergang kein Minimum des angeregten Zustands erreicht wird, wird eine Drehung induziert, deren Richtung durch den Gradienten der potentiellen Energie im Franck-Condon-Bereich bestimmt wird (und die bei beiden Enantiomeren entgegengesetzt ist). Theoretisch bleibt der Drehimpuls erhalten, wenn die Moleküle durch einen zweiten Femtosekundenpuls wieder in den Grundzustand versetzt werden, bevor das Minimum des angeregten Zustands erreicht wurde. Die Rotation setzt sich dann in der gleichen Richtung fort, wird aber natürlich durch thermische Effekte und Reibung sehr schnell zum Stillstand kommen. Ob eine Folge solcher „Pump-Dump“-Zyklen zu einer kontinuierlichen unidirektionalen Rotation führt, kann erst beurteilt



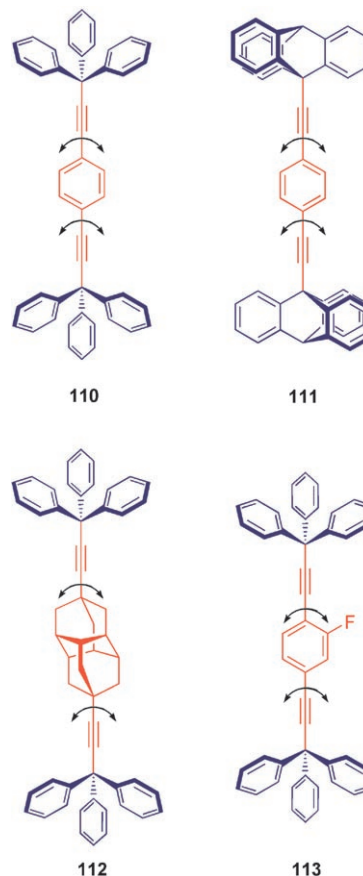
Schema 68. Die Rotation um die Doppelbindung in axial-chiralem 1-(Fluormethylen)-4-methylcyclohexan (**109**) kann durch IR-Strahlung und einen anschließenden UV-Laserpuls ausgelöst werden. Dieser Prozess wurde theoretisch untersucht.^[327]

werden, wenn auch der Einfluss der Relaxation bekannt ist. In ähnlicher Weise wurde auch die Rotation um die Doppelbindung in **109** theoretisch untersucht (Schema 68).^[327] Dabei sollte ein IR-Lichtpuls die Libration im tiefen Potentialtopf der Torsion um die Doppelbindung anregen. Im ersten elektronisch angeregten Zustand ist der Doppelbindungscharakter deutlich verringert und die Rotationsbarriere viel kleiner. Wird das angeregte Molekül mit einem UV-Laser bestrahlt, sollten alle kinetischen Barrieren überwunden werden können, der Drehimpuls im Moment der Anregung aber erhalten bleiben. Mit einem zeitlich gut aufgelösten Anregungspuls sollte sich daher

die Richtung auswählen lassen, in der sich die Drehung im angeregten Zustand fortsetzt. Wegen der Relaxationseffekte wird auch hier die Drehung gebremst werden, und bei einer Rückkehr in den Grundzustand auf jeden Fall zum Stillstand kommen. Bei einem frühzeitigen Zurückfallen in einen repulsiven Bereich der Potentialfläche des Grundzustands kann sich die Bewegung aber möglicherweise fortsetzen, und ein zweiter Anregungszyklus kann durchlaufen werden. Der Einsatz zweier elektronischer Zustände einer Doppelbindung, um eine unidirektionale Rotation hervorzurufen, kann auf die gerichteten Motoren der Arbeitsgruppe von Feringa zurückgeführt werden (Abschnitt 2.2).

Das Einbringen molekularer Maschinen in geordnete Phasen (wie Grenzflächen oder Flüssigkristalle) wird derzeit intensiv untersucht (Abschnitt 8). Auch kristalline Feststoffe sind geordnet, stellen aber eine ganz andere Umgebung für Verbindungen mit beweglichen Komponenten dar.^[328] Die Kombination aus Kristallen und gezielter molekularer Bewegung liefert neuartige „amphidynamische“ Kristalle, in denen ein Betrieb künstlicher molekularer Maschinen zwar

schwierig, aber vielleicht doch möglich ist. Garcia-Garibay et al. haben die Dynamik der Verbindungen **110–113** in der Gasphase und in Lösung und ihre Zusammenlagerung und Dynamik im festen Zustand genau untersucht (Schema 69).^[329,330] Die sperrigen Trityl- (**110**, **112** und **113**) oder Triptycyleinheiten (blau, **111**) sollten dabei das statische

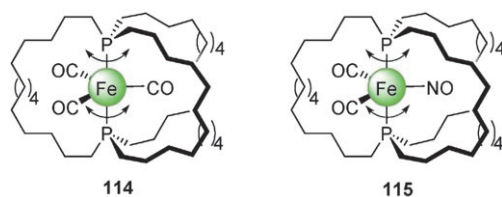


Schema 69. Molekulare „Gyroskope“^[329,330] wurden synthetisiert, um die Steuerbarkeit molekularer Bewegungen in kristallinen Festkörpern zu untersuchen. Die voluminösen Endgruppen (blau) sollen die Bildung geordneter Kristalle erleichtern, und der Freiraum um die Rotorsegmente (rot) soll zu niedrigen Rotationsbarrieren führen.

Gitter bilden, in dem nur ein innerer Freiheitsgrad verbleibt: die Rotation des Phenylen- (**110**, **111** und **113**) oder Diamantanrotators (rot, **112**). Das Vorliegen eines zentralen Rotors, der sich in einem Rahmen dreht und nach außen abgeschirmt ist, erinnert an ein makroskopisches Gyroskop.^[331] Unter zwei Voraussetzungen ist eine Rotation im Rahmen realisierbar: Der sich drehende Rotor hat keinen größeren Raumbedarf als der in Ruhe befindliche, und die voluminösen Molekülteile, die das Gerüst bilden, können sich nicht so eng zusammenlagern, dass nicht noch Freiraum um die Rotatoren bliebe. Angestrebt wird nun die Synthese von Verbindungen, bei denen der zentrale Rotator einen Dipol enthält, weil sich die Bewegung dann durch ein äußeres elektrisches Feld steuern lässt.^[329d] Die Thermodynamik von **113** im Festkörper ($\Delta G^\ddagger \approx 13 \text{ kcal mol}^{-1}$ für die Rotation des Fluorarens) ist mit NMR- und dielektrischer Spektroskopie

untersucht worden.^[329] Die Dynamik unpolarer Analoga legt nahe, dass die Rotationsbarriere bei einer geeigneten Funktionalisierung des statischen Gerüsts^[329e,330a] oder beim Einbau höher symmetrischer Rotatoren (wie in **112**) deutlich sinkt.^[329i,332]

Gladysz und Mitarbeiter synthetisierten eine Reihe verkapselter molekularer Gyroskope und untersuchten sie in Lösung.^[333] Die Kristallstruktur von **114** deutet auf ein hinreichend großes freies Volumen um den Rotator hin, das eine Rotation im Festkörper zulassen sollte. Beim weniger symmetrischen Derivat **115** (Schema 70), das ein Dipolmoment aufweist, mit dem sich die Bewegung steuern lassen könnte,



Schema 70. Die vollständig eingekapselten molekularen „Gyroskope“ **114** und **115**.^[333]

wurde in Lösung eine Rotation nachgewiesen. Allerdings ist die Aktivierungsbarriere für diesen Prozess nicht vernachlässigbar ($\Delta G^\ddagger \approx 11 \text{ kcal mol}^{-1}$).^[333] Auf molekularer Ebene ist der Einfluss von Reibung und thermischem Rauschen sehr groß (Abschnitt 1.2.2); möglicherweise lassen sich aber Bedingungen finden, unter denen das Trägheitsmoment von verkapselten oder Festkörperrotoren dominiert.

Ein anderer Ansatz zu Rotoren im Festkörper geht von kristallinen Übermolekülen aus. In Kristallen aus dem supramolekularen Tripeldeckerkation $[\text{Cs}_2([18]\text{Krone-6})_3]^{2+}$ und paramagnetischen $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]^-$ -Gegenionen ($\text{dmit}^{2-} = 2\text{-Thioxo-1,3-dithiol-4,5-dithiolat}$) rotieren die Kronenether-Ringe oberhalb von 220 K.^[334] Diese Bewegung ist stark mit den magnetischen Eigenschaften des Kristalls gekoppelt, was sich vielleicht zur Steuerung nutzen lässt. Druckeinwirkung auf den Kristall kann thermisch angetriebene Bewegungen verlangsamen oder sogar zum Stillstand bringen.^[334]

6. „Nanosysteme“ mit Eigenantrieb

Der Eigenantrieb mikroskopischer Objekte fasziniert Forscher seit über 100 Jahren. Spontane physikalische Phänomene wie die „Weintränen“ und die Bewegung von „Campherbooten“ beschäftigten im 19. Jahrhundert zahlreiche hervorragende Wissenschaftler, während Fortschritte in der Mikroskopie Biologen die deterministische Bewegung von Mikroorganismen vor Augen führten. Bei diesen Naturerscheinungen sind zwei Mechanismen zu unterscheiden, von denen einer auf der Mechanik, der andere auf Grenzflächen beruht. In letzter Zeit wurden auch künstliche Funktionseinheiten, bevorzugt mit den Abmessungen von Molekülen, untersucht, die das gleiche Verhalten zeigen.^[335] Wie die Maschinen in Abschnitt 5 sind selbstantreibende Nanoapparate nicht auf Wärmeenergie angewiesen. Auch Prozesse, die

durch Felder mit Energie versorgt werden, wirken sich auf Molekülensembles aus, hier wollen wir aber Verbindungen betrachten, deren Bewegungen durch Kräfte zwischen einzelnen Maschinen und dem umgebenden Medium hervorgerufen werden. Diese Maschinen können autonom (wenn die zur Bewegung erforderliche Energie kontinuierlich zur Verfügung steht) oder nichtautonom operieren (wobei die Energie durch eine bestimmte Abfolge von Stimuli bereitgestellt werden muss).

6.1. Antrieb durch Veränderung der Oberflächenspannung

Unterschiedliche Oberflächenspannungen auf beiden Seiten eines Flüssigkeitstropfens oder einer Gasblase können zu einem gerichteten Transport durch eine andere Flüssigkeit oder über eine feste Oberfläche führen.^[336] Dieser Marangoni-Effekt ist die Ursache einiger spontaner natürlicher Prozesse.^[337] In künstlichen Systemen sind Marangoni-Flüsse gewöhnlich mit einem Temperaturgradienten verbunden,^[336a,338] und möglicherweise lassen sich Mikrofluidpumpen mit Marangoni-Flüssen realisieren.^[339] Ein ähnlicher Effekt kann bei Tröpfchen auftreten, die sich auf einer homogenen Oberfläche befinden, wenn die Tröpfchen eine Verbindung enthalten, die von der Oberfläche adsorbiert wird.^[340] Die Bewegung der Tröpfchen wird dann durch die irreversible Änderung der freien Oberflächenenergie angetrieben, was die Grenzflächenenergie auf beiden Seiten des Tröpfchens beeinflusst (siehe auch Abschnitt 8.3.4). Dies wird als „chemischer“ Marangoni-Effekt bezeichnet.^[341]

Whitesides et al. haben über die autonome Bewegung millimetergroßer Metallkörper an der Flüssigkeit-Luft-Grenzfläche berichtet.^[342] Die Körper enthalten auf einer Seite ein kleines Platinplättchen, das die Zersetzung von Wasserstoffperoxid in Wasser und Disauerstoff katalysiert. In einer wässrigen Lösung von Wasserstoffperoxid werden die Metallplättchen durch den Rückstoß der Sauerstoffblasen angetrieben. Sen, Mallouk, Crespi und Mitarbeiter stellten danach kleinere stabförmige Partikel aus 1 μm langen Platin- und Goldsegmenten her,^[343] die sie in einer wässrigen H_2O_2 -Lösung suspendierten. Auch hier wurden die Teilchen durch die Entstehung von Sauerstoff angetrieben. Allerdings verlief die Bewegung im Unterschied zum System von Whitesides in Richtung auf die sauerstoffproduzierenden Platinsegmente. Anscheinend haften Nanoblasen des erzeugten Sauerstoffs an der hydrophoben Goldoberfläche, und es entsteht ein Konzentrationsgradient entlang des Goldsegments. Der resultierende Energiegradient an der Grenzfläche könnte die Bewegung des Stabs zum Platinende verursachen, doch die Details des Antriebsmechanismus werden gegenwärtig noch untersucht.^[335,344] Eine Unterscheidung beider Bewegungen, der angetriebenen und der zufälligen thermischen, war bei Stäben, die sich in der Nähe der Grenzfläche zwischen einer wässrigen und einer organischen Phase befinden, bei mehreren Viskositäten möglich.^[345] Auf die gleiche Weise wurde auch ein Kreisel erhalten,^[346] und der Einbau eines ferromagnetischen Metalls in die Nanostäbe ermöglichte die Steuerung der Bewegungsrichtung durch ein äußeres Magnetfeld.^[347] Unabhängig davon stellten Ozin, Manners und Mit-

arbeiter Nanostäbe aus Nickel- und Golddomänen her, die in Wasserstoffperoxid selbstangetrieben sowohl geradlinige als Drehbewegungen ausführten (Abbildung 33); die Rotation kommt dabei offenbar durch die Kupplung eines Stabendes an Oberflächenverunreinigungen oder -defekte zustande.^[348]

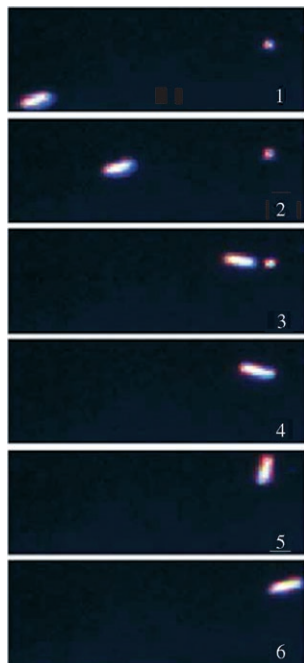


Abbildung 33. Mikroskopiebilder eines Nickel-Gold-Nanostabs, der sich geradlinig bewegt (1→3), bevor er durch eine Verunreinigung auf der Oberfläche gebunden wird und entgegen dem Uhrzeigersinn rotiert (4→6).^[348] Wiedergabe mit freundlicher Genehmigung aus Lit. [348].

Diese Systeme sind alle autonom und nutzen katalytische Vorgänge. Anders als ein Campherboot oder ein durch den chemischen Marangoni-Effekt bewegter Tropfen muss hier kein Treibstoff „an Bord“ sein. Dennoch handelt es sich noch nicht um molekulare Motoren. Die Arbeitsgruppe von Feringa kombinierte kürzlich einen synthetischen Zweikernkomplex, der die Mangankatalase nachahmt, mit Mikropartikeln aus Kieselgel und wies auch hier eine Bewegung nach, die durch die Zersetzung von H_2O_2 angetrieben wurde.^[349] Obwohl das Mikroteilchen homogen funktionalisiert sein sollte, führten Defekte zur ungleichmäßigen Bildung von Gasblasen, und diese Asymmetrie reichte für eine gerichtete Bewegung aus. Der Antriebsmechanismus ist zwar noch nicht genau bekannt, es wird aber deutlich, dass der Katalysator bei selbstangetriebenen Motoren auf die Größe eines Moleküls verkleinert werden kann. Einige Fragen sind noch zu klären: Gibt es eine Untergrenze für die Partikelgröße, bei der diese Verfahren noch funktionieren? (In allen bekannten Systemen kann die Bewegung eines Teilchens, das weniger als einen Mikrometer lang ist, nicht von der Brown'schen Bewegung unterschieden werden.) Wie groß ist die Richtungstreue (besonders bei kleinen Partikeln, bei denen der Einfluss der

Brown'schen Molekularbewegung größer wird)? Und kann das Medium die Form einer Schiene annehmen, entlang der sich das Teilchen bewegt (z. B. durch Einschluss des Fluids in einer mikroskopischen Kapillare)?

6.2. Mechanischer Eigenantrieb – Moleküle, die schwimmen können?

Die meisten Mikroorganismen bedienen sich zum Eigenantrieb eines Mechanismus, der eher den Schwimmbewegungen eines Tieres oder dem Antrieb eines makroskopischen Bootes ähnelt. Allerdings beschränkt die niedrige Reynolds-Zahl im Mikromaßstab (Abschnitt 1.2.2) die Art der Mechanismen, die ein produktives Schwimmen ermöglichen.^[350] Aus Sicht der Physik wurde dies wahrscheinlich zuerst von Purcell erforscht, der zu dem Schluss kam, jeder sinnvolle mechanische Mechanismus müsse eine nichtreziproke Bewegung enthalten, durch die die Zeitumkehrsymmetrie durchbrochen wird.^[27] Da der Mechanismus wiederholt durchlaufen werden muss, entspricht dies den Anforderungen an einen molekularen Motor, bei dem das Substrat mit Teilen der Maschine identisch ist (Abschnitte 1.4.2 und 4.4). Purcell schlug zur Umsetzung einfache Systeme aus einem „Schwimmer“ mit drei starren Teilen vor, die durch zwei Gelenke verknüpft sind (Abbildung 34a). Eine Verbindung dieses Typs ist kürzlich detailliert untersucht worden,^[351] dabei wurde das Problem auf eine Dimension reduziert, indem die Gelenke durch einfache Federn ersetzt wurden (Abbildung 34b).^[352] Eine Reihe weiterer Schwimm-Mechanismen, bei denen nichtreziproke Bewegungen auftreten, wurde theoretisch im Hinblick auf die Modellierung biologischer Phänomene und das Design mikroskopischer Funktionseinheiten untersucht.^[353] Kürzlich gelang die Herstellung eines mikroskopischen Schwimmers, der nichtreziproke Bewegungen ausführt.^[354] Überraschenderweise (aber vielleicht analog zum Mangel an Bauformen für molekulare Maschinen, die fluktuationsgetriebene Transportmechanismen umsetzen) scheint bislang keine Untersuchung solcher Mechanismen auf molekularer Ebene vorzuliegen. Der Einbau zweier orthogonaler adressierbarer Schalter in eine Verbindung würde ein Produkt aus drei Teilen und zwei Gelenken (oder Federn) gemäß dem Vorschlag von Purcell liefern (Abbildung 34c). Durch Anbringen von „Ballast“, z. B. dem Cyclodextrin eines bekannten Rotaxans,^[355] würde sich der Schwerpunkt stärker verschieben. Prinzipiell könnte auch eine Verbindung aus zwei Teilen und einem Gelenk oder einer Feder eine stimulierte nichtreziproke Bewegung ausführen und sich als Schwimmer für ein Medium mit niedriger Reynolds-Zahl eignen. Voraussetzung dafür ist eine Reaktion, die auf einem anderen als dem ursprünglichen Weg rückgängig gemacht wird, z. B. die Photoisomerisierung und thermische Rückisomerisierung bestimmter Imine^[356] (Abbildung 34d). Auch bei einigen an anderen Stellen dieses Aufsatzes erwähnten mechanischen molekularen Schaltern könnten Mechanismen des in Abbildung 34b gezeigten Typs ablaufen. Die Hauptschwierigkeit bei der Realisierung eines funktionsfähigen Systems wird sein, die Bewegungen hinreichend schnell und in rascher Folge auszuführen, um zu ver-

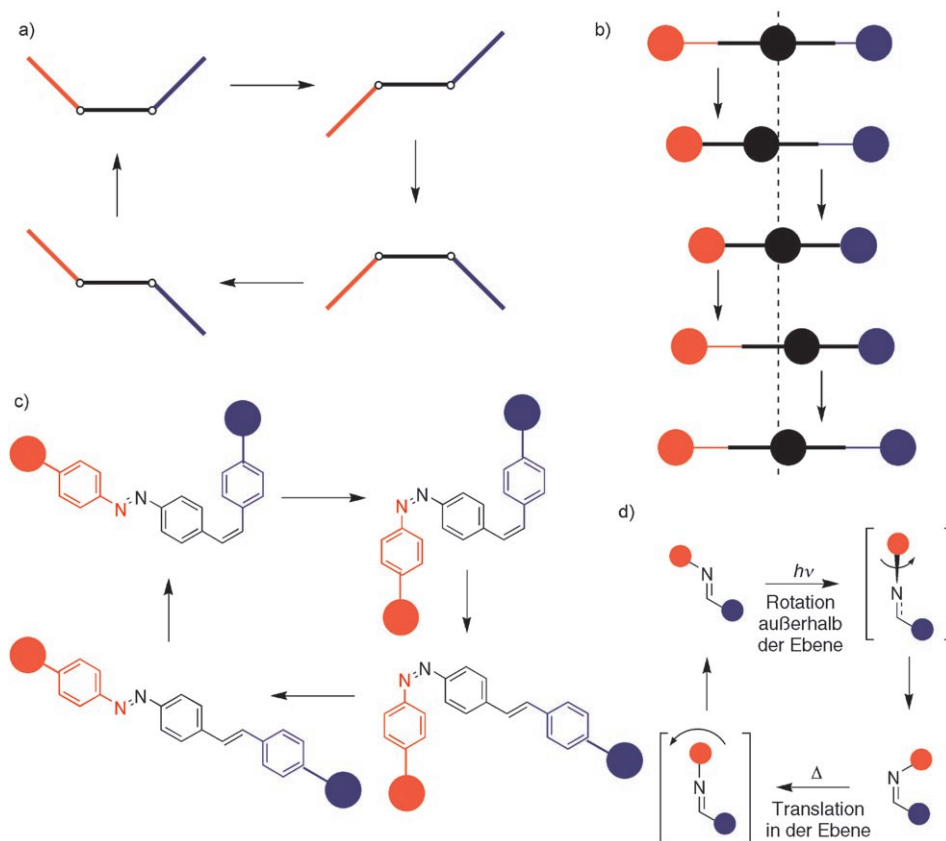


Abbildung 34. a) Abfolge nichtreziproker Konfigurationen des dreigliedrigen Schwimmers von Purcell, die in Medien mit niedriger Reynolds-Zahl eine Schubkraft hervorrufen sollte.^[27,351] b) Ein eindimensionales Analogon zum Schwimmer in (a).^[352] c) Mögliche nichtreziproke Bewegung eines dreiteiligen Moleküls mit zwei Scharnieren. d) Die *cis-trans*-Isomerisierung eines Imins als mögliche nichtreziproke Bewegung eines Moleküls aus zwei Teilen und einem Scharnier.^[356]

hindern, dass sie im Grundrauschen der Brown'schen Molekularbewegung „untergehen“.

Auch die wiederholte gerichtete Rotation eines chiralen Objekts ist natürlich eine nichtreziproke Bewegung. Die feldgetriebene unidirektionale Rotation eines chiralen molekularen Rotors (Abschnitt 5), der nicht durch Statoren auf einer Oberfläche fixiert ist, könnte analog zur Antriebschraube eines Bootes oder den Flagellen von Bakterien zur Fortbewegung durch eine Flüssigkeit führen. Dies wurde theoretisch im Hinblick darauf untersucht, ob sich Racemate „propellerartiger“ Verbindungen durch circular polarisierte Mikrowellen räumlich trennen lassen.^[357] Es wird angenommen, dass sich durch die Verankerung solcher Rotoren an einer Stelle innerhalb eines Fluids eine Mikrofluidpumpe herstellen ließe.^[312]

7. Methoden mit atomarer Präzision zum Antrieb von Moleküllbewegungen

Die Fortschritte in der Rastertunnel(STM)-^[358] und der Rasterkraftmikroskopie (AFM)^[359] haben die Erwartungen an die Bildgebung von synthetischen molekularen Maschinen hochgeschraubt. Erstmals wurde es möglich, Ereignisse auf

der Atom- und Molekülebene (und nicht nur auf der Ebene ganzer Ensembles mit gemittelten Eigenschaften) zu beobachten und zu steuern.^[360,361]

Die ersten STM-Manipulationen einzelner Atome und Moleküle mussten bei extrem tiefen Temperaturen ausgeführt werden, um die thermische Bewegung zu unterdrücken. Ein berühmtes Beispiel ist die Herstellung eines elektronischen Ein-Atom-Schalters mit dem STM-Verfahren, bei dem die Position eines Xenonatoms relativ zu zwei Elektroden verändert wurde.^[362] Zur Manipulation organischer Moleküle ist die Stärke der Wechselwirkungen zwischen Adsorbens und Adsorbat sorgfältig einzustellen: Die Bindung der Moleküle an das Substrat muss stark genug sein, um bei der gewählten Temperatur eine thermische Bewegung zu verhindern, darf aber nicht so stark sein, dass kovalente Bindungen gebrochen werden, bevor eine Translation auf der Oberfläche stattfindet.^[360,e,f] Bei Raumtemperatur gelang dies zuerst 1996 mit dem Porphyrin

116 (Abbildung 35).^[363] In der

Gasphase, und auf einer Cu(100)-Oberfläche, stehen die Di-*tert*-butylphenylen-Substituenten senkrecht zur Porphyrineinheit und fungieren als „Beine“, die das polyaromatische System von der Oberfläche fernhalten. Das Molekül wird daher an dieser Stelle fixiert, gleichzeitig wird die extrem starke Wechselwirkung des planaren Kerns mit dem Substrat moduliert.^[364] Durch einen Stoß mit der STM-Spitze wird das Molekül auf der Oberfläche verschoben, was durch gleichzeitige zufällige Rotationen oder ein „Klappern“ der Phenylringe erleichtert wird, weil die Barriere für eine Translationsbewegung kleiner wird.^[363,365,366]

Die Stärke der Kräfte lässt sich auch bei ineinandergreifenden Verbindungen einstellen, und submolekulare Cokonformationsänderungen in einzelnen Molekülen werden möglich. Bei einem frühen Bericht über die Bildgebung mit STM-Verfahren wurde über ein Benzylamid-[2]Catenan, das aus einer Lösung auf ein Graphitsubstrat (highly ordered pyrolytic graphite, HOPG) abgeschieden wurde, nur schwach auf der Oberfläche adsorbiert.^[367] Ein viel größeres [2]Catenan lagert sich dagegen auf der gleichen Oberfläche dicht gepackt polykristallin ab, weil die größere Zahl aromatischer Reste und die größere Funktionalität zu einer stärkeren Adsorption führen.^[368] In einem ineinandergreifenden Polyrotaxan, das auf MoS₂ adsorbiert war, ließ sich eine cokon-

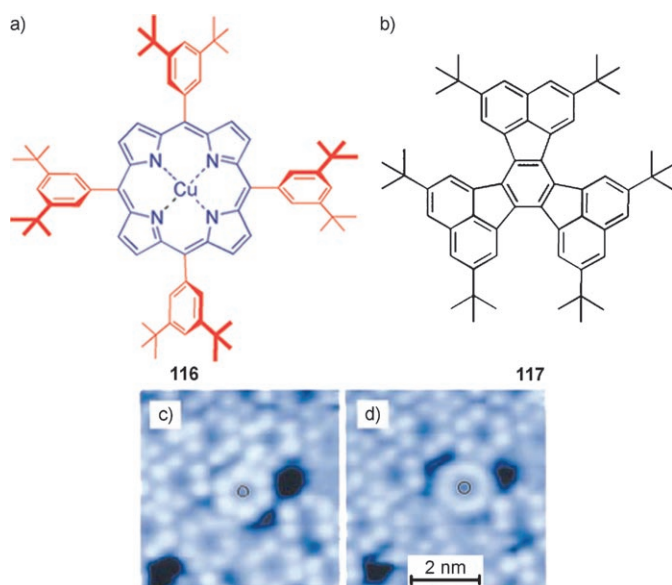


Abbildung 35. a) Für das Porphyrin **116** gelang die Positionierung auf einer Cu(100)-Oberfläche mit einer STM-Spitze bei Raumtemperatur.^[363, 364, 366] b) Beim Decacyclen **117** wurden mit der STM-Spitze bei Belegungsgraden, die geringfügig unter denen einer Monoschicht liegen, thermische Rotationen auf einer Cu(100)-Oberfläche herbeigeführt (siehe c und d).^[374] Bei beiden Verbindungen werden die *tert*-Butylgruppen auf der Oberfläche adsorbiert, der planare Grundkörper ist parallel zur Substratoberfläche ausgerichtet. c) und d) Bei konstanter Stromstärke aufgenommene STM-Bilder einer Cu(100)-Oberfläche mit einer etwas lückenhaften Monoschicht von **117**. Stationäre Moleküle erscheinen als ringförmige Punktanordnung (wegen der sechs *tert*-Butylgruppen), Lücken in der Monoschicht als dunkle Bereiche. In (c) befindet sich das markierte Molekül in einer Lücke, ist aber am Gitter ausgerichtet und daher stationär. In (d) wurde das gleiche Molekül mit der STM-Spitze um 0,25 nm verschoben. Nun ist es nicht mehr stark an Nachbarmoleküle gebunden – es beginnt zu rotieren, und das Bild verschwimmt. Die STM-Bilder wurden mit freundlicher Genehmigung aus Lit. [374] abgedruckt.

formative Bewegung auslösen, indem mit einer STM-Spitze einer oder zwei benachbarte Cyclodextrinringe reversibel auf der Polyethylenglycol-Achse verschoben wurden (Abbildung 36).^[369] Diese „Abakus-Bewegung“ erinnert an einen früheren Bericht zur Beeinflussung der Position von C₆₀-Molekülen auf einer Cu(111)-Fläche, bei der die thermische Bewegung dieser nur schwach gebundenen Moleküle durch

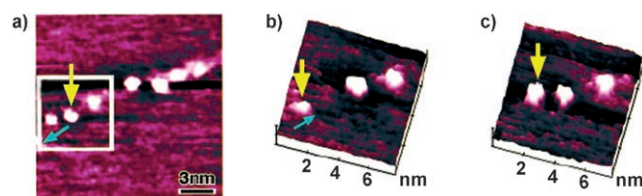


Abbildung 36. Durch eine Abtastsonde induzierte Verschiebung eines Cyclodextrinrings in einem Polyrotaxan.^[369] Der Ring (gelber Pfeil) bewegt sich zuerst nach links (a→b), dann zurück nach rechts (b→c). Der weiße Kasten in (a) kennzeichnet den Bereich, der in (b) und (c) vergrößert dargestellt ist. Wiedergabe mit freundlicher Genehmigung aus Lit. [369].

eine aus einer Atomlage bestehende Stufe eingeschränkt wurde.^[370]

Mit einer STM-Spitze wurde auch an dünne Filme bistabiler [2]Rotaxane lokal eine Spannung angelegt und die Leitfähigkeit umgeschaltet.^[371] Entsprechend dem Verhalten ähnlicher Verbindungen in anderen Festkörpereperimenten (Abschnitt 8.3.1) wird als Ursache dieses Phänomens eine durch die STM-Spitze induzierte Oxidation der Achse angenommen, die ein Pendeln des Makrocyclen auslöst. Auch für ein Oligopeptid in einer selbstorganisierten Monoschicht wurde das Umschalten einzelner Moleküle nachgewiesen. Das Peptid nimmt je nach Polarisierung der STM-Spitze eine von zwei helicalen Konformationen ein, die sich bezüglich der Helixlänge und der Leitfähigkeit unterscheiden.^[372, 373]

STM-induzierte Positionsänderungen einzelner Moleküle wurden zur reversiblen Steuerung thermischer Bewegungen auf Oberflächen eingesetzt.^[374] Als Monoschicht auf einer Cu(100)-Fläche bildet das Decacyclen **117** einen zweidimensionalen Van-der-Waals-Kristall. Bei Belegungsgraden, die merklich unter denen einer Monoschicht liegen, sind die zufälligen thermischen Bewegungen extrem schnell und mit STM-Verfahren nicht nachweisbar. Bei Belegungsgraden nur wenig unter denen einer Monoschicht weist das zweidimensionale Gitter dagegen Lücken auf (Abbildung 35c,d). Die Moleküle am Rand dieser Freiräume können die hochsymmetrische Ordnung des benachbarten Gitters annehmen oder weniger symmetrisch ausgerichtet sein. Mit einer STM-Spitze können diese beiden Orientierungen ineinander überführt werden. Im weniger symmetrischen Zustand wird die Beweglichkeit der Moleküle immer noch durch Nachbarmoleküle beschränkt, einige intermolekulare Wechselwirkungen sind aber nicht mehr wirksam, und die Moleküle rotieren daher frei, zufällig und mit hoher Geschwindigkeit (Abbildung 35d).^[374, 375] Im geordneten Zustand ist das Profil der Energiehyperfläche für eine Rotation asymmetrisch, damit ist eine Grundvoraussetzung für einen unidirektionalen Rotor erfüllt. Bislang wurde über die Einbeziehung der anderen für einen Rotor erforderlichen Eigenschaften allerdings noch nichts bekannt.^[376]

Mit der Rastertunnelmikroskopie können komplexe Verbindungen, die auf leitenden Oberflächen adsorbiert sind, nachgewiesen und beeinflusst werden. Mit der Rasterkraftmikroskopie können nichtleitende Oberflächen bei Umgebungsbedingungen (und sogar in Lösung) untersucht und abgebildet werden. Der Einsatz von AFM-Cantilevern als Kraftsensoren oder Applikatoren bei der „Kraftspektroskopie“ vereinfachte deutlich die Untersuchung von Rezeptor-Ligand-Wechselwirkungen, entropischen und enthalpischen Einflüssen bei der Faltung von Biopolymeren und ihrer Elastizität an einzelnen Molekülen.^[360j-p] Auch synthetische Polymere können auf diese Weise untersucht werden, obwohl unspezifische Kräfte bei geringen Abständen zwischen Spitze und Substrat und die Abmessungen verfügbarer Spitzen AFM-Studien an kleinen Molekülen bislang verhindern.^[360g,i, 377] Kürzlich wurde entdeckt, dass AFM-Spitzen regelmäßige Störstellenmuster in dünnen Filmen einfacher Rotaxane erzeugen können (Abbildung 37).^[378] Dieser Effekt tritt nur bei ineinandergreifenden Verbindungen auf und resultiert aus der gekoppelten Keimbildung und Umkristalli-

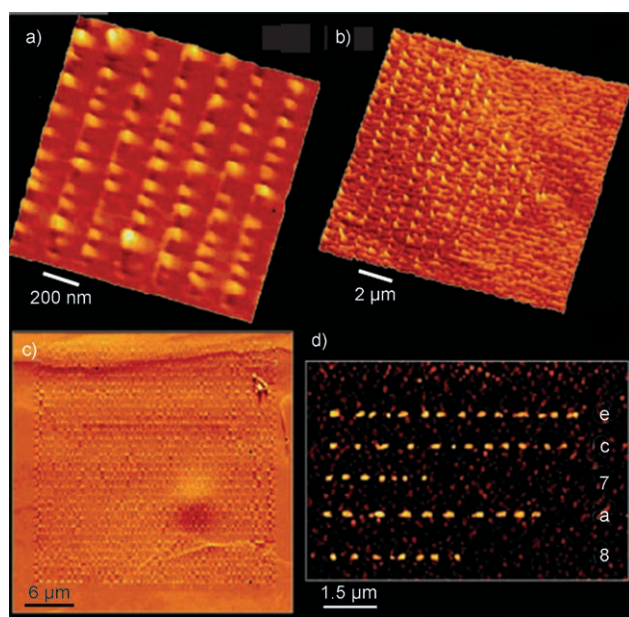
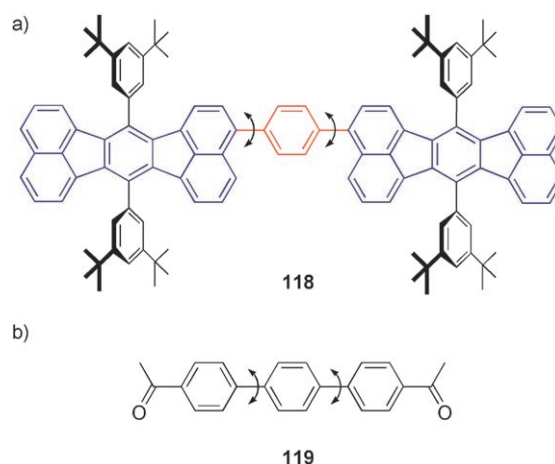


Abbildung 37. a) Punktanordnung, die durch lineare Rastermessungen mit einer AFM-Spitze an einem 5 nm dicken Film von Benzylamid-[2]Rotaxan **89** auf hochgeordnetem pyrolytischem Graphit erhalten wurde (Schema 51).^[378] b) Bei gegebener Filmdicke (hier 20 nm) ist die Zahl der Punkte proportional zur Messdauer. Die Filmstärke bestimmt die charakteristische Punktgröße. c) Ein Muster aus 31 Linien mit jeweils 45 Punkten auf einer ungefähr $30 \times 30 \mu\text{m}^2$ großen Fläche eines dickeren Films. d) Ein Beweis für Informationsspeicherung: Die Hexadecimale Zahl „ec7a8“ entspricht im Dezimalsystem 968 616.

sation aufgrund der hohen Beweglichkeit der Komponenten relativ zueinander. Die Eigenschaften der Nanopunktmuster lassen sich über die Filmstärke leicht variieren, diese Anordnungen könnten daher als Informationsspeicher interessant sein.

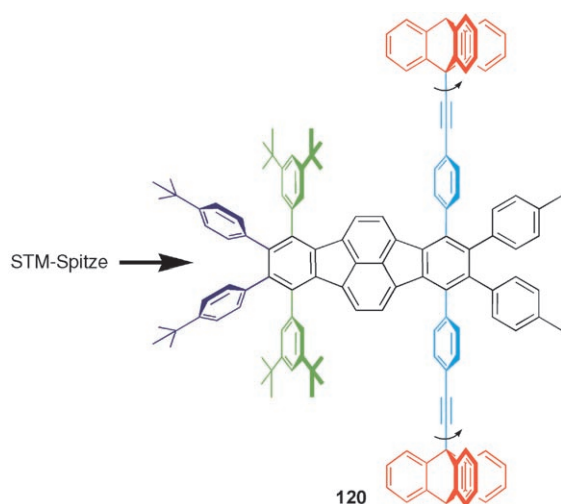
Erst seit kurzer Zeit werden potenzielle Vorstufen molekularer Maschinen untersucht, die gezielt im Hinblick auf die Manipulation einzelner Moleküle mit Sondenverfahren synthetisiert wurden. Bei einigen Verbindungen, besonders Fullerenen, wurden bei einer Deformation durch Sonden mit atomarer Auflösung Änderungen der Leitfähigkeit nachgewiesen.^[360] Beispielsweise kann der Winkel zwischen dem Porphyrinkern und einem Di-*tert*-butylphenyl-„Bein“ in **116** per AFM oder STM reversibel variiert werden; dabei ändert sich die Stärke des STM-Tunnelstroms zwischen Spitze und Substrat um eine Größenordnung.^[379] Der niedrige Energiebedarf lässt diese Operationen für nanoelektronische Anwendungen geeignet erscheinen,^[360] hat aber auch zur gezielten Entwicklung von Verbindungen geführt, deren elektrische Eigenschaften mechanisch mit einer STM-Spitze umgeschaltet werden können. So wurde die Verbindung **118** (Schema 71 a) vorgeschlagen, bei der zwei polyaromatische Einheiten (blau) durch einen Arylrotator (rot) verbunden sind.^[380] Wie bei einer Reihe starrer Vorstufen^[360,381] soll der polyaromatische Kern dieser molekularen „Landeeinheiten“ als molekularer Draht dienen, der durch die Di-*tert*-butylphenyl-„Beine“ etwas Abstand von der Oberfläche hat und von dieser auch isoliert ist (ähnlich wie **116**). Sofern sich bei



Schema 71. a) Die Struktur der „Landeeinheit“ **118**, bei der die Leitfähigkeit der Moleküle durch eine Veränderung des Winkels zwischen dem Phenylrotator (rot) und den polyaromatischen Ebenen (blau) steuerbar sein sollte.^[380] Wie bei **106** wechselwirken die orthogonalen Di-*tert*-butyl-„Beine“ (schwarz) mit der Oberfläche. b) 1,4'-Paratriphenyldimethylacetone (**119**) wird über die Sauerstoffatome auf einer Si(100)-(2×1)-Oberfläche chemisorbiert, die Phenylringe wurden anschließend per STM-Mikroskopie manipuliert.^[382] Pfeile deuten die Freiheitsgrade an, die mithilfe der STM-Spitze untersucht wurden.

einer Winkeländerung am zentralen Rotator die Leitfähigkeit im Molekül merklich ändert, ließe sich damit ein nanomechanisch-elektrischer molekularer Schalter realisieren. Schwierig dürfte es hierbei sein, eine Verbindung zu entwickeln, in der der Zustand des Schalters trotz der thermischen Rotation des zentralen Rotators erhalten bleibt, die Sonde aber dennoch Rotationen auslösen kann. In einer kürzlich veröffentlichten Untersuchung des einfachen Triphenyls **119** (Schema 71 b), das über die Sauerstoffatome auf einer Si(100)-(2×1)-Oberfläche chemisorbiert war, wurden diese Probleme deutlich.^[382] Dagegen gelang die reversible Konformationsumschaltung von Biphenylen auf einer Si(100)-Fläche durch elektronische Anregung mit einer STM-Spitze.^[383] Je nach der genauen Position der Spitze über dem Molekül wurden dabei zwei unterschiedliche Vorgänge ausgelöst.

Inzwischen wurden auch erste Untersuchungen zur Manipulation mechanischer Moden in adsorbierten Molekülen und zu ihrer Korrelation durchgeführt. Die Ergebnisse verdeutlichen das Potenzial dieser Systeme, aber auch die Schwierigkeiten bei der Austarierung der für die Überwindung der thermischen Bewegung erforderlichen Kräfte unter Erhalt reversibel adressierbarer innerer Moden. Die Triptycen-„Räder“ (rot) der „molekularen Schubkarre“ **120** sollten sich drehen (und diese sich über die Oberfläche bewegen), wenn die 4-*tert*-Butyl-„Handgriffe“ (dunkelblau) mit einer STM-Spitze angeschoben werden (Schema 72).^[384,385] Bei Simulationen dieses Vorgangs an frühen Vorstufen trat diese Bewegung nicht ein, sondern die „Hinterbeine“ neigten sich, bis sie auf der Oberfläche lagen.^[384a] Auch nachdem dieser Effekt aus den Simulationen eliminiert wurde, drehten sich die Räder nicht, sondern sie rutschten nur über die Oberfläche. In der Praxis zerfiel auf einer Cu(100)-Fläche adsor-



Schema 72. Die „molekulare Schubkarre“ **120** wurde entworfen, um die Umsetzung eines gerichteten Schiebens der „Handgriffe“ (dunkelblau) mit der STM-Spitze in eine gerichtete Rotation der „Räder“ (rot) zu untersuchen.^[384–386]

biertes **120** beim Kontakt mit der STM-Spitze, was auf starke Wechselwirkungen zwischen den Molekülen und der Oberfläche bei Raumtemperatur hinweist.^[386]

Makroskopische Schubkarren funktionieren, weil die Reibung zwischen Rad und Boden stärker ist als die an der Achse. Die Größe der Reibung hängt von der Art der Oberflächen und dem Gewicht des Karrens ab. Auf molekularer Ebene wird das Phänomen der Reibung weniger gut verstanden;^[387] der Widerstand gegen ein Gleiten rührt von individuellen anziehenden und abstoßenden Kräften mit kurzer Reichweite und Van-der-Waals-Wechselwirkungen mit größerer Reichweite her, der Einfluss der Schwerkraft ist vernachlässigbar. Rollbewegungen auf Oberflächen und der Einfluss der Reibung sind in Bezug auf Fullere und Kohlenstoffnanoröhren wegen ihrer Kugel- bzw. Zylinderform intensiver untersucht worden (siehe auch Abschnitt 5).^[388] Experimentell wurde jetzt nachgewiesen, dass sowohl Kohlenstoffnanoröhren^[389] als auch C_{60} ^[390] induziert durch die Sondenspitze über Oberflächen rollen und nicht gleiten. Tour et al. präsentierten kürzlich das molekulare „Nanoauto“ **121** (Abbildung 38a).^[391] Die Verbindung enthält ein Oligo(phenylethylen) als „Chassis“, an dem vier C_{60} -Einheiten als „Räder“ angebracht sind. STM-Aufnahmen der auf einer Au(111)-Oberfläche adsorbierten Verbindung zeigen vier helle Felder, die bei Raumtemperatur stationär sind. Wie in einer Serie von STM-Bildern zu sehen ist, beginnen sich die Moleküle bei zunehmender Substrattemperatur auf der Oberfläche zu bewegen (Abbildung 38c–g). Die Orientierung der Moleküle kann wegen der Unterschiede von Länge und Breite bestimmt werden, und die Translation erfolgt eindeutig senkrecht zur Achse, wobei Schwenkungen um ein Rad Richtungsänderungen erklären. Dies deutet stark auf einen thermischen Rollmechanismus hin, der durch das Verhalten zweier analoger „Dreiräder“ bestätigt wurde. Die Verbindung **122** (Abbildung 38b) kann konstruktionsbedingt nur Drehungen, die andere (nicht gezeigt) gar keine kontinuierliche Bewegung ausführen. Auch beim Anschieben mit

der STM-Spitze bewegte sich **121** bevorzugt senkrecht zur Achse. Anders als bei den meisten anderen durch Sonden induzierten Bewegungen befand sich die Spitze dabei vor dem Molekül, zog dieses also voran. Die Autoren vermuten, dass auch Ensembles dieser Moleküle durch äußere Felder angetrieben werden können (siehe Abschnitt 5).^[391]

Auch cyclische Moleküle, deren Doppelbindung sich durch sigmatrope Umlagerungen zwischen äquivalenten Positionen im Ring verschieben kann, können wahrscheinlich über Oberflächen rollen (siehe Abschnitt 2.1.5); als Triebkraft dafür dienen die Bildung und der Bruch von Bindungen zwischen Substrat und Molekül um den Ring herum.^[392] Ein ähnliches Phänomen wurde rastertunnelmikroskopisch an fluorierten C_{60} -Derivaten nachgewiesen, die auf einer Si(111)-(7×7)-Fläche adsorbiert waren. Die Fullerenmoleküle wandern über die Oberfläche, hinterlassen dabei aber eine Spur von Fluoratomen. Die Ursache ist vermutlich das Rollen der C_{60} -Moleküle, angetrieben durch die Chemisorption von Fluor an der Oberfläche; dieser Vorgang ähnelt ein wenig der chemischen Marangoni-Bewegung von Tröpfchen mit oberflächenaktiven Inhaltsstoffen (Abschnitt 6.1).^[393] Auf Oberflächen niedriger Symmetrie kann die ansonsten zufällige Bewegung von Adsorbaten in ausgewählten Richtungen gelenkt werden.^[394] Kürzlich gelang durch STM aber auch der Nachweis der gerichteten Diffusion chemisorbierter 9,10-Dithioanthracen-Moleküle auf einer hoch symmetrischen Cu(111)-Fläche.^[395] Da die Dimensionen der Moleküle nicht der Periodizitätslänge des Substrats entsprechen, resultiert eine fortdauernde Bewegung der Thiol-„Beine“, bei der die Orientierung der Moleküle stets gewahrt bleibt.

STM-Verfahren machen auch die Entwicklung molekularer Maschinen möglich, die Arbeit verrichten, aber nicht direkt durch die Sondenspitze angetrieben werden. Der elektroaktive Organometall-Rotor **123** (Abbildung 39) wurde für den Einsatz auf einer Oberfläche entworfen, mit der er durch eine Derivatisierung des Hydrotris(indazolyl)borat-Liganden (rot) verbunden wird, die Cyclopentadienyl-Liganden (blau) können dagegen frei rotieren.^[385,396] Als Mechanismus für die angetriebene gerichtete Rotation wurde eine selektive Oxidation einer Ferroceneinheit an einem elektronischen Einmolekülkontakt vorgeschlagen. Das gebildete Kation würde von der Anode abgestoßen, bewegte sich zur Kathode und würde dort reduziert, dabei bringt eine Drehung die nächste Ferroceneinheit in die Nähe der Anode, wo auch sie oxidiert würde. Es ist noch unklar, ob ein solcher Prozess realisierbar ist, ob statt dessen Elektronen direkt von der Kathode zur Anode tunneln würden, oder ob die thermische Bewegung gar zum Verlust der Rotororientierung führen würde. Wegen der niedrigen Barriere für die Rotation um die Ruthenium-Cyclopentadienyl-Bindung^[397] und um diese Desorientierung zu verhindern, müssten die elektrostatischen Triebkräfte während des ganzen Vorgangs spürbar sein. Alternativ könnte die Rotation auch mit einem senkrecht dazu angelegten elektrischen Feld gelenkt werden.

Auch bei anderen Verfahren zur Bildgebung und Manipulation von Molekülen werden äußere Felder genutzt (Abschnitt 5). So wurden magnetische Pinzetten, Glasmikronadeln und, vielleicht am wichtigsten, optische Pinzetten zur Untersuchung des mechanischen Verhaltens von Biomole-

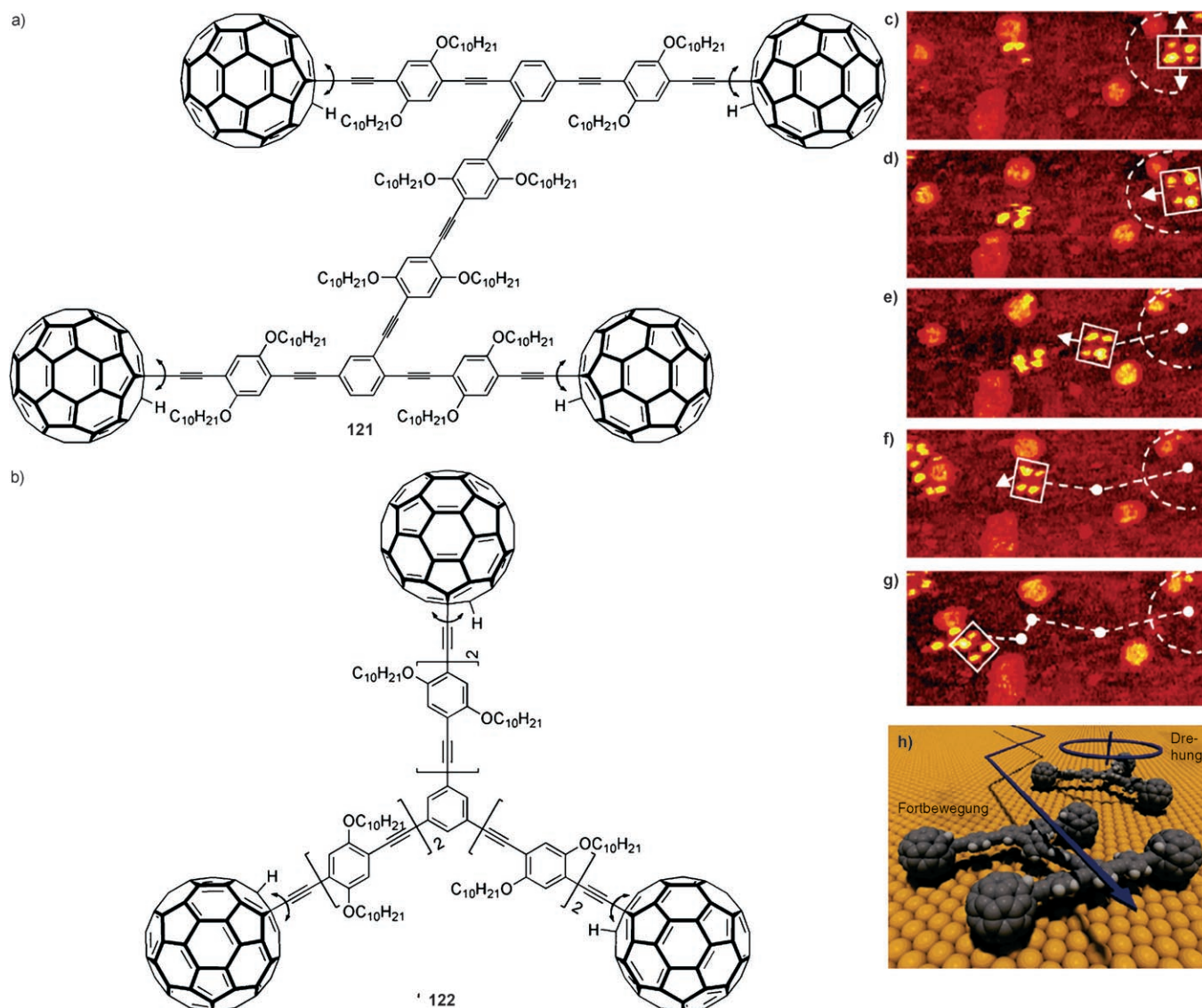


Abbildung 38. a) Das vierrädrige „Nanoauto“ **121**^[391] und das entsprechende „Dreirad“ **122** (b; mit einer Achsenanordnung, die nur eine Drehbewegung zulässt, wobei die Rotation der Fulleren-„Räder“ gekoppelt ist). c)–g) STM-Bilder von **121** beim Rollen auf einer Au(111)-Oberfläche bei 200°C. Die Orientierung von **121** kann aus dem Abstand der Räder abgeleitet werden. Die Bilder (c)–(g) stammen aus einer Serie, die über einen Zeitraum von 10 min aufgenommen wurde. h) Darstellung der Bewegungen von **121** und **122**. Der Übersicht halber wurden die Alkoxy-Substituenten weggelassen. Die STM-Bilder (c)–(g) und die Abbildung (h) wurden mit freundlicher Genehmigung aus Lit. [391] entnommen.

külen eingesetzt.^[398] Große Fortschritte brachte die Anwendung optischer Pinzetten bei der Erforschung molekularer Motorproteine; mit der „optischen Falle“ konnten in mehreren Betriebszuständen die Motoren überwacht und Kräfte auf die Motoren und ihre Komponenten ausgeübt werden. Das Verfahren wurde auch auf die Faltung und Entfaltung von Proteinen, auf Bindungsvorgänge und auf die DNA-Transkription angewendet. Die Möglichkeiten dieses Verfahrens wurden bei der spektakulären Verknötung eines Actinstrangs besonders deutlich; dabei wurden auch die mechanischen Eigenschaften des Filaments bestimmt.^[399] Ein Strahlungsmuster auf einer bei Lichteinfall leitfähigen Oberfläche wurde zur Erzeugung eines uneinheitlichen elektrischen Felds eingesetzt, mit dem gleichzeitig zahlreiche Teilchen in einem großen Gebiet abgefangen und manipuliert

wurden. Die Methode ist im Grunde die molekulare Variante der Dielektrophorese.^[400] Ein Verfahren zum Nachweis einzelner Fluorophormoleküle lieferte schließlich neue Einblicke in zahlreiche biophysikalische Fragestellungen.^[401] Zusammengenommen haben diese Werkzeuge zur Untersuchung dynamischer Vorgänge, von Wechselwirkungen und Abläufen an einzelnen Molekülen zu einem wesentlich besseren Verständnis biologischer Systeme geführt. Die Untersuchung einzelner Moleküle hätte auf diese Weise an Molekülensembles mit gemittelten Eigenschaften nicht durchgeführt werden können. Für die Zukunft ist eine häufigere Anwendung dieser Techniken auf synthetische molekulare Motoren und Maschinen zu erwarten. Mit zunehmender Komplexität dieser Systeme steigen aber auch die Anforderungen an die Analyseverfahren, und die Suche nach neuar-

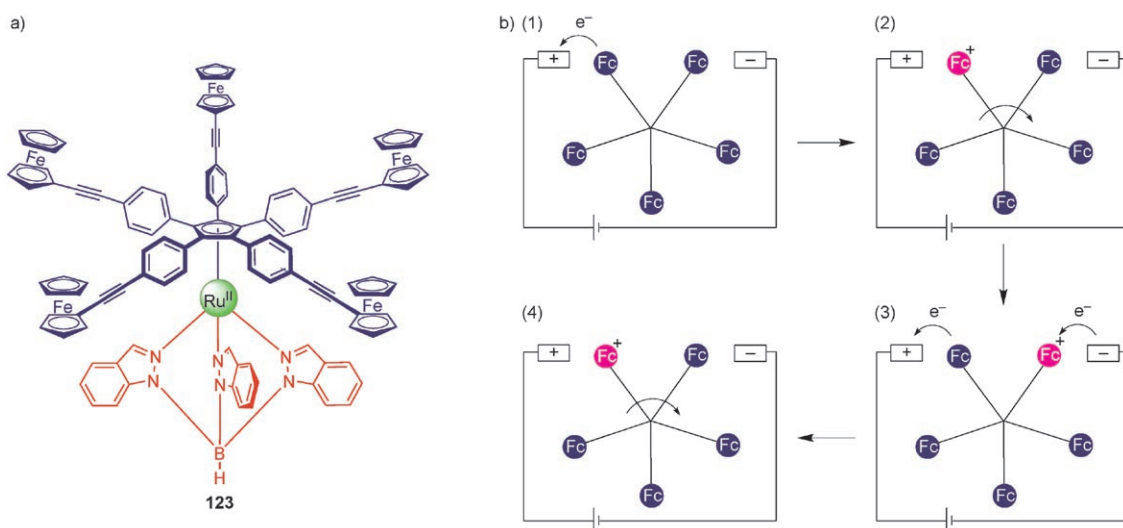


Abbildung 39. a) Struktur eines potenziellen molekularen Motors, bei dem einzelne Moleküle eigenständig arbeiten können sollten.^[385, 396] b) Vorgeschlagene Arbeitsweise: 1) Eine Potentialdifferenz an einem Nanokontakt führt zur Oxidation derjenigen Ferroceneinheit, die der Anode am nächsten ist (2); wegen der elektrostatischen Abstoßung setzt eine Rotation ein, durch die das Ferroceniumkation in die Nähe der Kathode gelangt, an der es reduziert werden kann (3); gleichzeitig nähert sich die nächste Ferroceneinheit der Anode und wird dort oxidiert (4), sodass ein Rotamer von (2) entsteht. Fc = Ferrocen; Fc⁺ = Ferrocenium.

tigen Verfahren für den Nanomaßstab geht weiter. Jüngst wurde über eine optische „Superlinse“ berichtet, mit der die Beugungsgrenze der optischen Mikroskopie durchbrochen wird, da Objekte abgebildet werden können, deren Abmessungen deutlich unter der Wellenlänge des eingesetzten Lichts liegen.^[402] Die Auflösung dieser Linse beträgt 60 nm, eine Weiterentwicklung hin zu einer echten optischen Nanomikroskopie ist aber zu erwarten.

8. Vom Labor zur Technik: nützliche molekulare Maschinen

8.1. Aktuelle Aufgaben: Beschränkung, Kommunikation, Korrelation

Obwohl die Entwicklung von Verbindungen mit reaktions-, feld- oder selbstangetriebenen oder durch eine Sonde steuerbaren submolekularen Bewegungen immer schneller geht, war die Synthese kovalenter wie mechanisch ineinandergreifender Verbindungen, in denen die thermische Bewegung der Komponenten eingeschränkt ist, für die bisherigen Fortschritte bei molekularen Maschinen am wichtigsten. Durch die Kombination mit der Schaltbarkeit der Molekül- und/oder Elektronenstruktur von außen wurden Systeme erhalten, bei denen die relative Position der Untereinheiten und die Frequenz und sogar Richtung ihrer Bewegung bemerkenswert gut gesteuert werden kann. Für alle praktischen Anwendungen muss eine molekulare Maschine allerdings in Wechselwirkung mit der Umgebung treten können, entweder direkt über die Änderung makroskopischer oder nanoskopischer Eigenschaften oder durch die Kopplung mit anderen molekularen Funktionseinheiten. Die Art der „Verdrahtung“ molekularer Maschinen im Innern und ihres Anschlusses nach außen wirkt sich auch auf den Aufbau der Geräte aus,

was wiederum zu Anforderungen an die Prozess-Stabilität bei unterschiedlichen Bedingungen führt. In den folgenden Abschnitten beschreiben wir Systeme aus diesem Gebiet, bei denen durch Molekülbewegungen eine Funktionalität geändert oder ein Auftrag abgearbeitet wird.

In der Natur arbeiten Motoren und Maschinen im Allgemeinen an Grenzflächen oder auf Oberflächen. Daher ist die Übertragung der Technologie molekularer Maschinen auf feste Substrate ein Schlüsselschritt bei der Entwicklung zahlreicher möglicher Anwendungen. Schwierigkeiten bereitet nicht nur die Verbindung von Systemen in Lösung mit modernen Technologien, sondern auch die direkte Übermittlung mechanischer Veränderungen auf molekularer Ebene in die makroskopische Welt erfordert generell die Kooperation vieler molekularer Maschinen. Es sind bereits schaltbare supramolekulare Erkennungsprozesse (einschließlich des Auf- und Entfädelns von Pseudorotaxanen) bekannt, die auf Oberflächen ablaufen.^[403, 404] Ein Bericht von Stoddart, Zink und Mitarbeitern lässt den Wissensstand auf diesem Gebiet erkennen. Sie nutzten die photochemisch ausgelöste Entfädelung eines auf einer Oberfläche fixierten Pseudorotaxans, um Moleküle aus Nanoporen in derselben Oberfläche freizusetzen.^[405]

Die Steuerung von Bewegungen in ineinandergreifenden Molekülen auf Oberflächen oder im Festkörper ist allerdings noch schwieriger. Die ersten Hinweise auf extern stimulierte submolekulare Bewegungen eines Catenans im Festkörper wurden erhalten, als ein im Vakuum abgeschiedener dünner Film eines Benzylamid-[2]Catenans oszillierenden elektrischen Feldern ausgesetzt wurde. Dabei trat ein nichtlinearer optischer Effekt zweiter Ordnung auf.^[406, 407] Dünne Filme eines Polyrotaxans mit Metalltemplat waren zuvor schon durch die Elektropolymerisation von Pyrrol auf Kohleelektroden hergestellt worden.^[408] Die Rotaxanmonomere enthielten die gleichen drei Bindungsstellen wie das [2]Catenat

98 (Schema 60a, Abschnitt 4.6.1). Die elektrochemische Reduktion der fünffach koordinierten Cu^{II} -Verbindung führte zu einer pirouettenartigen Drehung des Makrocyclus um die Achse und zum energieärmeren tetraedrisch koordinierten Cu^{I} -Cokonformer. Diese langsame Bewegung benötigte 24 h, um vollständig abzulaufen. Bei der Rückoxidation zu Cu^{II} war keine submolekulare Bewegung nachweisbar (der Übergang $\text{dpp-Cu}^{\text{II}} \rightarrow \text{terpy-Cu}^{\text{II}}$ ist in Lösung langsamer). Bei einem Catenat, das über S-Au-Bindungen mit einer Goldoberfläche verbunden war, konnte dagegen keine Bewegung ausgelöst werden.^[409]

Elektrochemisch wurde bei selbstorganisierten Monoschichten von [2]Rotaxan **124** auf einem Golddraht in einer Elektrolytlösung ein Pendeln induziert (Schema 73).^[410] Das Shuttle enthält TTF- (grün) und DNP-Haltepunkte (rot). Die voltammetrischen Messungen sind mit einer reversiblen Translation des Makrocyclus bei Oxidation und anschließender Rückreduktion der TTF-Einheit konsistent. In Langmuir-Filmen aus einem verwandten [2]Rotaxan induziert der Zusatz eines Oxidationsmittels zur wässrigen Phase ein Pendeln des Makrocyclus.^[411] Auf die submolekulare Bewegung deutete dabei der Vergleich der π -A-Isothermen der Rotaxanfilme mit Kurven für Referenzverbindungen hin. Röntgenphotoelektronenspektren der Ausgangs- und der oxidierten Filme, die als Langmuir-Blodgett-Monoschichten auf feste Substrate aufgezogen wurden, bestätigten eine mit einer Pendelbewegung konsistente Positionsänderung des Rings.

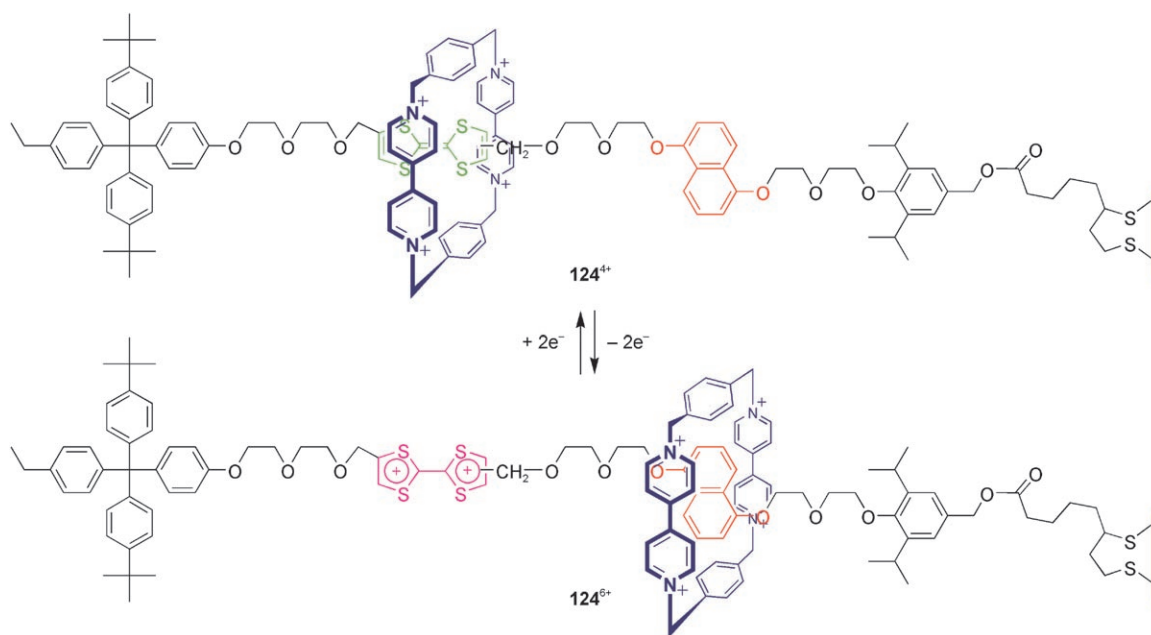
Durch die Verknüpfung eines Endes eines redoxaktiven molekularen Shuttles mit einem tripodalen Phosphonat gelang es, dieses mit der Oberfläche eines TiO_2 -Nanopartikels so zu verbinden, dass das Shuttle senkrecht auf der Oberfläche steht.^[412] Nanopartikel als Träger ermöglichen die ^1H -NMR-spektroskopische und cyclovoltammetrische Charakterisierung dynamischer Vorgänge in den darauf fixierten Verbindungen. Redoxprozesse lösen eine Wanderung des

Makrocyclus aus, die Schaltcharakteristik entsprach dabei aber nicht den Erwartungen. Die Ergebnisse der paramagnetischen Suppressionsspektroskopie (PASSY), eines neuartigen NMR-Verfahrens, deuten darauf hin, dass der Pendelvorgang in dieser Verbindung, wenigstens in Lösung, durch mehrere gefaltete Achskonformationen erschwert wird.^[413]

Feringa et al. verankerten sterisch beanspruchte „Rotator-Stator“-Rotationsmotoren der zweiten Generation auf Alkenbasis (Schema 22, Abschnitt 2.2) über zwei Thioalkylsubstituenten auf Goldnanoteilchen.^[414] Photochemische und thermische Rotationen wurden CD-spektroskopisch nachgewiesen, außerdem wurden die beiden Thioalkylanker durch Isotopenmarkierung unterscheidbar gemacht, die Verbindungen auf unterschiedlichen Stufen von der Oberfläche abgespalten und in Lösung NMR-spektroskopisch untersucht.^[415]

8.2. Gesteuerte Bewegungen in Lösung

Wie andere Arten molekularer Schalter^[151] lassen sich Eigenschaftsänderungen, die durch submolekulare Bewegungen in einer molekularen Maschine induziert werden, potenziell als Informationsspeicher oder für andere Schalteranwendungen nutzen. Die Anforderungen an mechanische Systeme sind dabei generell die gleichen wie an nichtmechanische: 1) ein nachweisbarer und nutzbarer Unterschied zwischen zwei Zuständen; 2) Langlebigkeit; 3) Stabilität beider Zustände unter den Betriebsbedingungen; 4) kurze Antwortzeiten und, besonders für Speicherzwecke, 5) zerstörungsfreies Auslesen der Daten.^[151] Die erste Forderung ist dabei interpretierbar. So könnte die chemische Verschiebung eines NMR-Signals von Chemikern sowohl als leicht nachweisbar wie als nutzbar angesehen werden, und es gibt keinen Grund, warum es nicht eines Tages entsprechende Anwen-



Schema 73. Ein elektrochemisch schaltbares [2]Rotaxan, das als selbstorganisierte Monoschicht auf einem Golddraht immobilisiert wurde.^[410]

dungen geben sollte. Gleichwohl wurden die meisten Beispiele in diesem Abschnitt ausgewählt, weil ihre Datenausgabe (optisch, elektronisch oder mechanisch) heute schon technologisch verwertbar ist. Diese Richtung hat das Forschungsgebiet der molekularen Maschinen in den letzten fünf Jahren auch eingeschlagen, und dabei wurden die Wechselwirkungen der Maschinen mit ihrer Umgebung immer wichtiger.

8.2.1. Konformative Schalter in Lösung

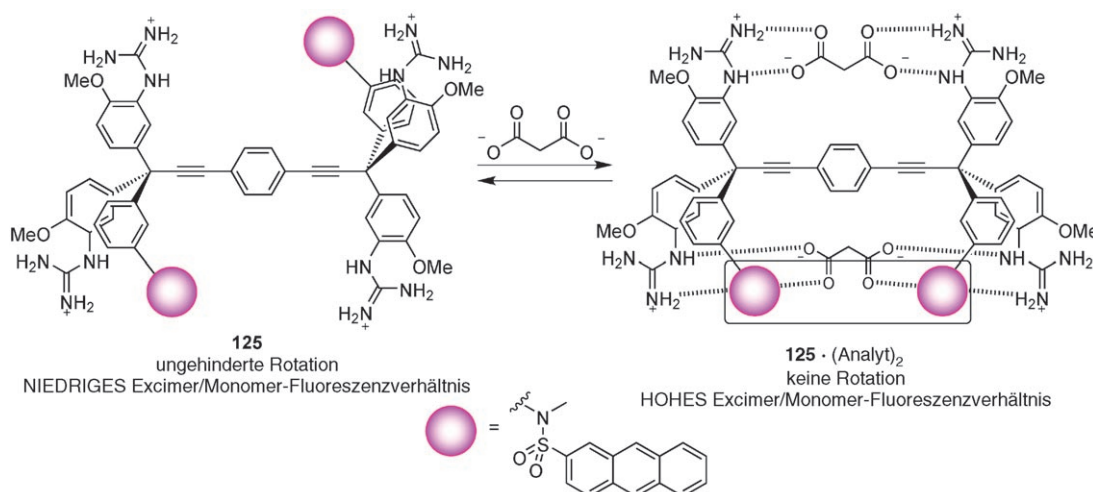
Die stimulierte Hemmung konformativer Bewegungen („molekulare Bremsen“, Abschnitte 2.1.2 und 2.1.3) lässt sich für Schalteranwendungen einsetzen. Glass und Raker entwickelten Sensoren in der Bauform „molekularer Windräder“ (z.B. **125**, Schema 74), bei denen der positive allosterische Effekt molekularer Bremsen mit mehreren Bindungsstellen (beispielsweise der Metallporphyrinat-Sandwichverbindung **22**, Schema 7, Abschnitt 2.1.3) genutzt wird.^[416] In jeder Trityleinheit ist ein Rotorblatt mit einem Fluorophor funktionalisiert, die beiden anderen weisen geeignete Bindungsstellen auf. Die Bindung eines Analyts, der die beiden Trityleinheiten überbrücken kann, friert die Drehung der Tritylgruppen relativ zueinander ein. Die verbleibenden Bindungsstellen sind nun präorganisiert, was eine zweite, kooperative Substratbindung begünstigt. Durch die Bindung sind die Fluorophore einander sehr nahe, und das Excimer/Monomer-Fluoreszenzverhältnis nimmt zu. **125** eignet sich daher zum selektiven Nachweis kleiner Dicarboxylate neben Monocarboxylaten in wässrigen Medien.^[416d] Möglicherweise eröffnet sich hier ein Zugang zu weiteren kooperativen Sensoren mit maßgeschneiderten Bindungsstellen in einem für den jeweiligen Analyten spezifischen Abstand. Ein anderer Weg zu mechanischen Sensoren ist die Verknüpfung linearer oder makrocyclischer Polyether mit Polythiophenen oder Oligothiophenen. In einigen Fällen resultieren deutliche Konformationsänderungen des π -konjugierten Systems, die Än-

derungen der elektronischer Eigenschaften nach sich ziehen.^[417–419]

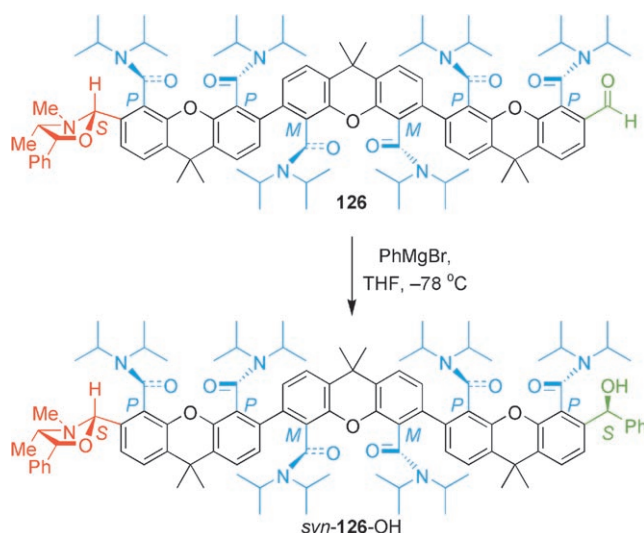
Über die Fortpflanzung von Konformationsänderungen über relativ große Entfernungen in anellierten Ringsystemen berichtete erstmals Barton in seinen grundlegenden Arbeiten zur Konformation von Steroiden.^[420] Clayden und Mitarbeiter beschrieben kürzlich die Verbindung **126**, in der stereochemische Informationen über die konformativen Wechselwirkungen aromatischer Amide sogar über eine Entfernung von 25 Å und mindestens 23 kovalente Bindungen von einer chiralen Gruppe zu einem prochiralen Reaktionszentrum übertragen werden (Schema 75).^[421]

Auf diese Weise sollten sich auch Informationen zu einer stimulierten Konformationsänderung in einem Rezeptorzentrum über ein Molekülgerüst zu einem entfernten Signalgeberzentrum übermitteln lassen. Der pyranosehaltige konformative Schalter **31** (Schema 11, Abschnitt 2.1.4) wurde so modifiziert, dass sich zwei Fluorophore bei dem durch eine Chelatisierung ausgelösten Umklappen des Rings annähern; dabei ändern sich die optischen Eigenschaften.^[422] Ferner wurde der optomechanische Schalter **127** synthetisiert, der durch Kationen ausgelöst wird (Schema 76). In diesem System wird das Umschalten von der W-förmigen transoid, transoid- zur U-förmigen cisoid, cisoid-Konformation von Terpyridinderivaten genutzt (siehe Schema 16, Abschnitt 2.1.4).^[423] Mit dem gleichen Ansatz wurde der Abstand zwischen zwei angehängten Porphyrinen umgeschaltet und so die Energie- und Elektronenübertragung zwischen ihnen gesteuert.^[424]

Unser Ziel war die Übertragung eines Signals über größere Entfernungen, und wir synthetisierten dazu das 2,3,6,7-tetrasubstituierte Perhydroanthracen **128**.^[425] Die Konformationsänderung wird durch die Bindung eines Metallions an die Bipyridyl-Rezeptoren (rot) ausgelöst: Die drei zentralen Ringe „klappen um“, dadurch entfernen sich die Pyren-Signalgebereinheiten (blau) voneinander, und die Fluoreszenz ändert sich (Schema 77). Das Signal der Komplexbildung wird



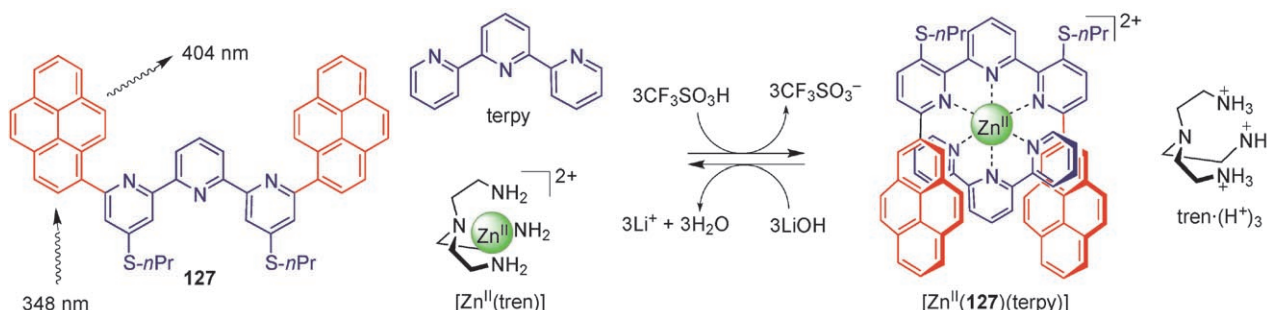
Schema 74. Der Rezeptor **125** als molekulares Windrad.^[416d] Wegen der kooperativen Bindung zwischen Paaren konvergenter Bindungsstellen ist die innere Rotation eingefroren, die Fluorophore kommen sich dadurch sehr nahe, und das Excimer/Monomer-Fluoreszenzverhältnis nimmt zu. Die Kombination aus kooperativer Bindung und bindungsinduzierter Veränderung des Fluoreszenzspektrums ermöglicht den Nachweis niedriger Konzentrationen niedermolekularer Dicarboxylate in wässriger Lösung.



Schema 75. Langreichweitige Stereokontrolle durch konformative Wechselwirkungen bei der Reaktion von Trixanthen **126**.^[421] Der chirale Oxazolidinring (rot) bewirkt durch elektronische und sterische Wechselwirkungen eine rechtsgängige Verdrehung (*P*) der benachbarten Amidgruppe. Da die Amidgruppen in Xanthenderivaten all-*anti*-Konformationen stark bevorzugen, pflanzt sich der Einfluss der enantiomerenreinen Einheit als Vorzugskonformation aller Amidgruppen durch das Molekül fort. Die Grignard-Addition an die Aldehydfunktion (grün) verläuft daher mit einer diastereofacialen Selektivität über 95:5. Die anschließende Spaltung des Oxazolidins liefert einen nahezu enantiomerenreinen Alkohol (> 90% *ee*).

hier über eine Entfernung von ca. 2 nm übertragen, bei einer ähnlichen Verbindung mit einem 2,3,6,7-tetrasubstituierten *cis*-Decalin über 1.5 nm.^[426] In einem ersten Schritt hin zu einer Signalübertragung über größere Entfernungen wurden zwei dieser *cis*-Decalin-Schalter miteinander gekoppelt; die Konformationsänderung in einer Einheit bewirkt dabei das Umklappen der entfernten Ringe.^[427]

Die konformative Bistabilität von Resorcin[4]aren-Cavitanden (Schema 12, Abschnitt 2.1.4) ist die Grundlage für den definierten mechanischen Schalter **129**, bei dem der Abstand zwischen den beiden „Armen“ je nach pH-Wert zwischen ca. 0.7 nm und 7 nm schwankt (Schema 78).^[428] Durch die Konformationsänderung ändert sich der Abstand in einem Donor-Acceptor-Farbstoffpaar, was den resonanten Fluoreszenzenergietransfer (FRET) stark beeinflusst.



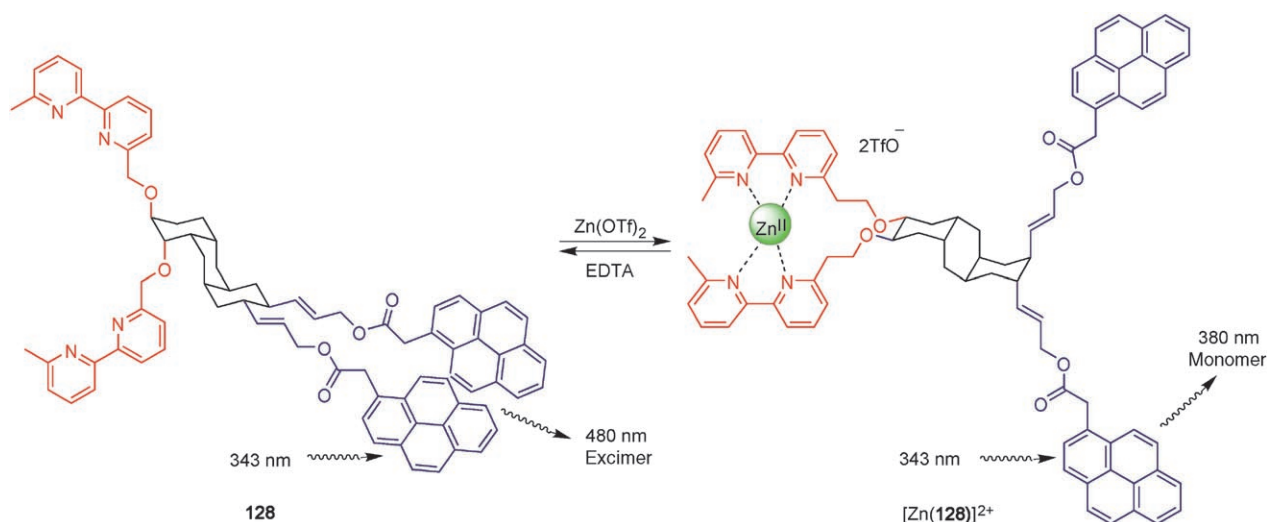
Schema 76. Ein durch Kationen ausgelöster optomechanischer Schalter.^[423] In der U-förmigen Konformation löscht der Ladungstransfer von den Pyrenfluorophoren zum elektronenarmen komplexierten Terpyridinliganden (terpy) wirksam die Fluoreszenz. Die Konzentration an Zn^{II} -Ionen konnte durch Protonierung und Deprotonierung der *N,N*-Bis(2-aminoethyl)ethan-1,2-diamin-Liganden (tren) schlagartig verändert werden. Insgesamt wird das System also durch abwechselnden Zusatz von Säure ($\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$) und Base (LiOH) umgeschaltet.

8.2.2. Cokonformative Schalter in Lösung

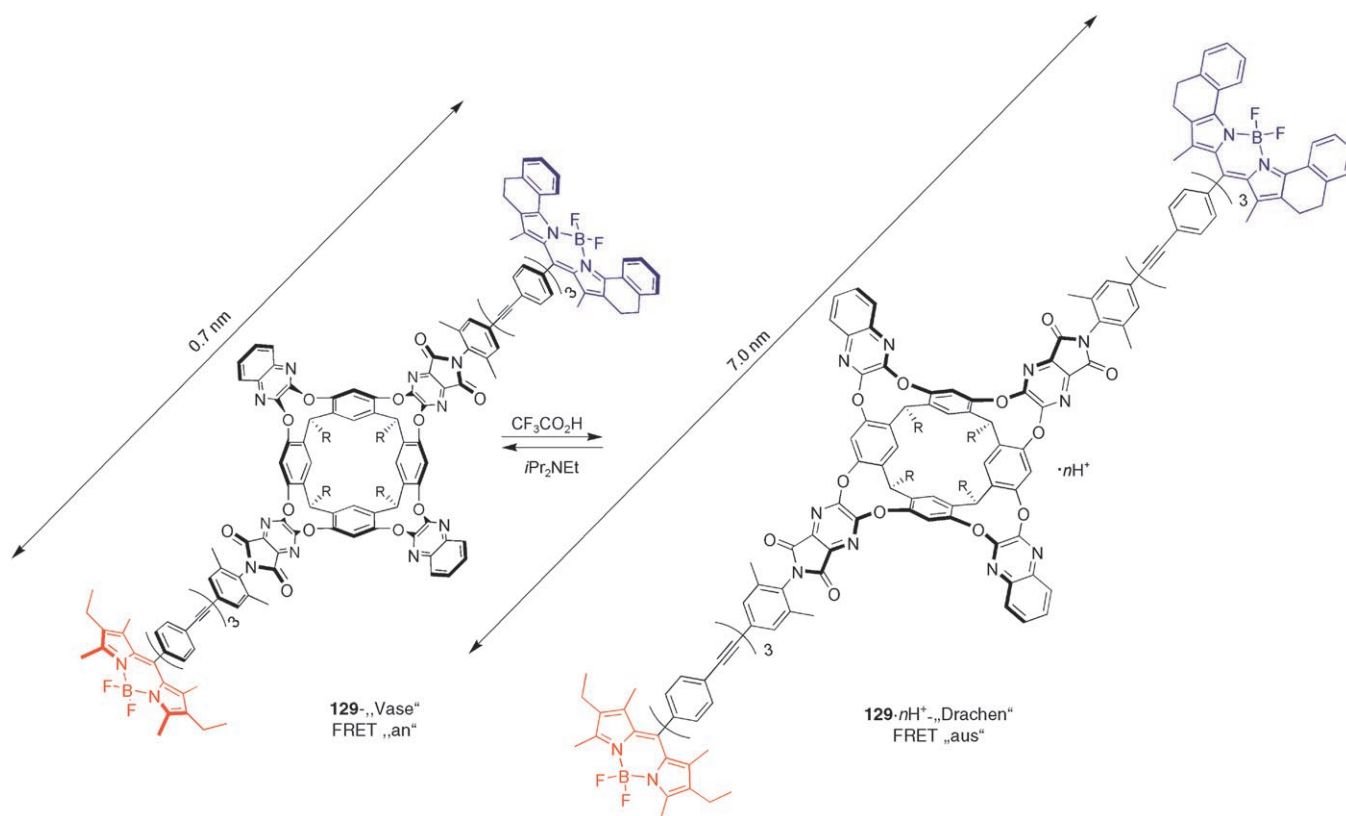
Das Prinzip des Pendelns in Rotaxanen mit Metalltemplat wurde erweitert und auf ein Dimer übertragen, bei dem die submolekulare Bewegung zu einer Streckung und Kontraktion ähnlich wie beim Actin-Myosin-Komplex in Muskeln führt.^[191v,429] Die Monomere (**130**, Abbildung 40) bestehen aus einer zweizähligen dpp-Einheit in einem Makrocyclus (siehe **98**, Abschnitt 4.6.1); dieser ist mit einer Achse verbunden, die einen 2,9-Dimethylphenanthrolin(dmp)-Liganden sowie eine dreizählige Terpyridin(terpy)-Einheit enthält. Die Cu^{I} -Ionen, die als Templat bei der Dimerisierung dienen, koordinieren jeweils an die dpp-Einheit eines Monomers und die dmp-Einheit des anderen, und die Verbindung $[\text{Cu}_2(\text{130})_2]^{2+}$ entsteht (Abbildung 41). Nach elektrochemischer Oxidation zu Cu^{II} löste dieses Ion allerdings keine Änderung der Cokonformation aus – selbst diese für zweiwertiges Kupfer so ungünstige Situation ist kinetisch zu stabil. Eine Demetallierung (KCN im Überschuss, Raumtemperatur, 3 h) lieferte aber **130**₂ und die anschließende Insertion von Zn^{II} -Ionen ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, Raumtemperatur, 1 h) die kontrahierte Form $[\text{Zn}_2(\text{130})_2]^{4+}$. Die Länge der Moleküle nahm dabei um 24 % ab (von etwa 85 auf 65 Å). Durch Umsetzung mit $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{PF}_6$ wurde die Ausgangsverbindung in ursprünglicher Länge zurückgebildet.

Durch geeignete Funktionalisierung des Makrocyclus und eines Achsendes lassen sich aus monomeren stimulierbaren molekularen Shuttles mechanische molekulare Schalter mit abstandsabhängigen Eigenschaften erhalten (Abbildung 42).^[430]

Wird ein achiraler Benzylamid-Makrocyclus in die Nähe eines Chiralitätszentrums gebracht, kann ein induzierter Circular dichroismus auftreten (Abschnitt 4.3.1). Darauf aufbauend wurde das chiroptische molekulare Shuttle (*E*)/(*Z*)-**131** synthetisiert (Abbildung 43).^[431] Anders als bei chiroptischen Schaltern, bei denen die Chiralität verloren geht oder die Händigkeit sich ändert,^[150] bleibt (*E*)/(*Z*)-**131** chiral und nicht racemisch und behält seine Händigkeit stets bei, die Chiralität äußert sich nur anders. Bei (*E*)-**131** hält sich der Makrocyclus am Fumaramidtemplat auf, also weit weg vom Chiralitätszentrum am Peptidhaltepunkt. Daher tritt, wie bei der isolierten Achse, kein Circular dichroismus auf. Im Maleinamid (*Z*)-**131** dagegen werden die Wasserstoffbrücken am olefinischen Haltepunkt „abgeschaltet“ und der Makrocyclus



Schema 77. Signalweiterleitung durch die Übermittlung einer Konformationsänderung von der Rezeptor- (rot) zur Wiedergabe-Einheit (blau).^[425]



Schema 78. pH-abhängiges konformatives Umschalten zur Steuerung der FRET-Reaktion beim Resorcin[4]aren-Cavitanden **129**.^[428] R = nHex.

wandert zum chiralen Peptidhaltepunkt; die ICD-Reaktion ist dann stark negativ ($-13000 \text{ deg cm}^2 \text{ dmol}^{-1}$). Die optimale Wellenlänge für eine photochemische $E \rightarrow Z$ -Isomerisierung beträgt 350 nm in Gegenwart von Benzophenon als Sensibilisator (photostationärer Zustand: Z/E 70:30), die $Z \rightarrow E$ -Isomerisierung verläuft bei einer Bestrahlung mit $\lambda = 400\text{--}670 \text{ nm}$ mit katalytischen Mengen Br_2 nahezu quantitativ. Bei der Bestrahlung mit $\lambda = 254 \text{ nm}$ (photostationärer Zustand: Z/E 56:44) und 312 nm (photostationärer Zustand Z/E

49:51) ist der Konzentrationsunterschied geringer. Die elliptische Polarisation ändert sich aber auch dann stark ($>1500 \text{ deg cm}^2 \text{ dmol}^{-1}$, Abbildung 43 b). Dieser Zyklus ist reproduzierbar und kann ohne weitere Reagenszugabe mehrere Male durchlaufen werden.^[431]

Das ähnlich aufgebaute molekulare Shuttle (E)/(Z)-**132** ist ein Fluoreszenzschalter (Abbildung 44).^[430] Auch diese Verbindung enthält einen photochemisch schaltbaren Fumaramid/Maleinamid-Haltepunkt, der mittelstark bindende

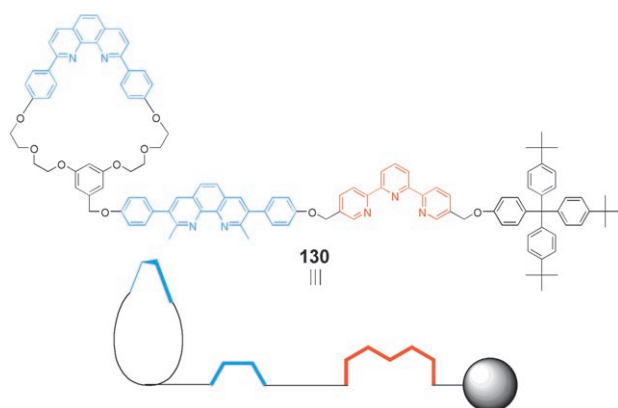


Abbildung 40. Das Monomer **130** zum Aufbau eines dimeren Rotaxans als künstlicher molekularer Muskel.^[429]

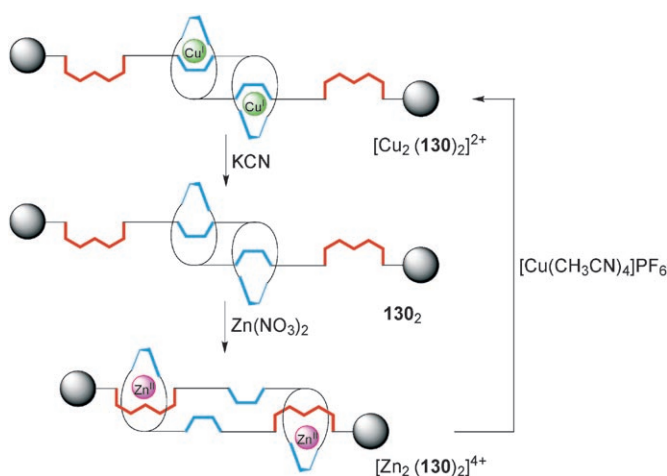


Abbildung 41. Reversibles Umschalten zwischen der gestreckten ($[\text{Cu}_2(\text{130})_2]^{2+}$) und der kontrahierten Form ($[\text{Zn}_2(\text{130})_2]^{4+}$) eines künstlichen molekularen „Muskels“. ^[429]

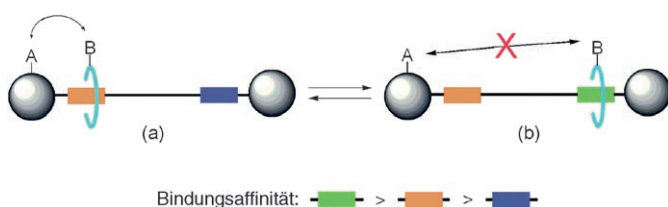


Abbildung 42. Eine definierte Positionsänderung großer Amplitude kann Eigenschaftsänderungen auslösen.^[430] a) A und B treten miteinander in Wechselwirkung und liefern eine physikalische Reaktion (Fluoreszenzlöschung, besondere Dipol- oder magnetische Momente, nicht-lineare optische Eigenschaften, Farbe, Entstehung/Abschirmung einer Bindungsstelle oder einer reaktiven oder katalytisch aktiven Gruppe, Hydrophobie/Hydrophilie etc.). b) Entfernen sich A und B voneinander, wird die Wechselwirkung abgeschaltet und der Einfluss auf die Eigenschaft endet.

Dipeptidhaltepunkt ist aber nun mit einem Anthracenfluorophor verbunden, und der Makrocyclus weist Pyridinium-einheiten auf, die die Fluoreszenz von Anthracen durch Elektronentransfer löschen können. Bei der freien Achse und bei (*E*)-**132** tritt eine starke Fluoreszenz auf ($\lambda_{\text{exc}} = 365 \text{ nm}$),

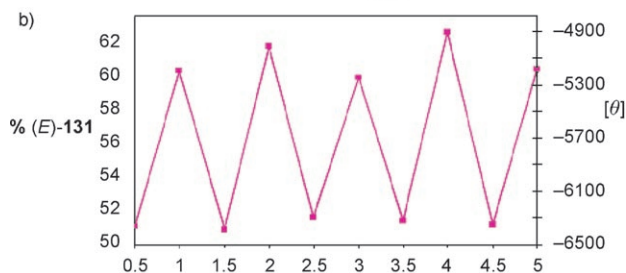
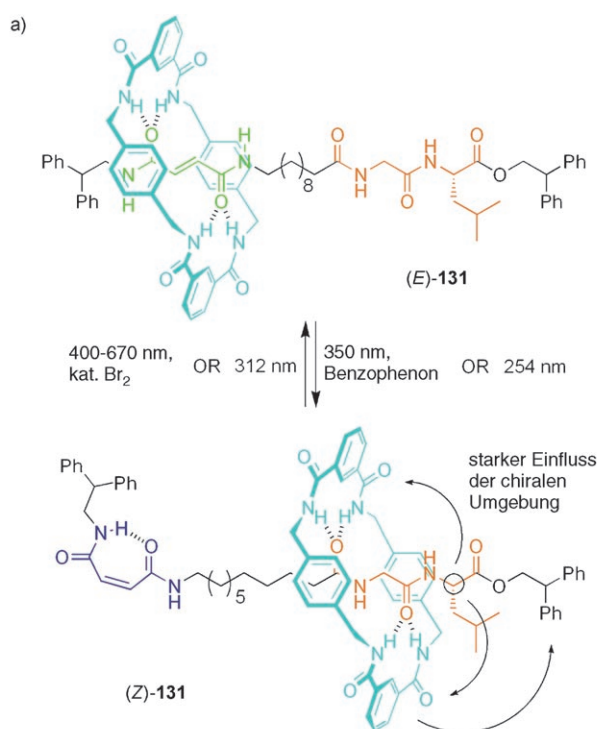


Abbildung 43. a) Chiroptisches Umschalten des [2]Rotaxan-Shuttles (*E*)/(*Z*)-**131**.^[431] b) Prozentualer Anteil an (*E*)-**131** im photostationären Zustand (aus $^1\text{H-NMR}$ -Daten) nach fünf vollständigen Zyklen abwechselnder Bestrahlungen mit $\lambda = 254 \text{ nm}$ (Halbzahlen) und 312 nm (ganze Zahlen). Die rechte senkrechte Achse gibt die CD-Absorption bei 246 nm an.

die nach einer Verschiebung des Makrocyclus zum Glycylglycin-Haltepunkt in (*Z*)-**132** fast vollständig gelöscht wird. Das Intensitätsverhältnis der beiden Zustände beträgt im Emissionsmaximum von (*E*)-**132** ($\lambda_{\text{max}} = 417 \text{ nm}$) 200:1 und ist mit bloßem Auge deutlich erkennbar (Abbildung 44b).^[432]

Tian et al. gelang die Fluoreszenzumschaltung bei einem anderen [2]Rotaxan, (*E*)/(*Z*)-**133** (Schema 79).^[433] In (*E*)-**133-2H** hält sich der α -Cyclodextrinring bevorzugt über der *trans*-Stilbeneinheit auf. Diese Cokonformation wird anscheinend durch starke Wasserstoffbrücken zwischen Hydroxygruppen am 3-Rand des Cyclodextrins und am Isophthaloyl-Stopper zusätzlich stabilisiert.^[434] Wie bei den α -Cyclodextrin-Rotaxanen in Schema 33 (Abschnitt 4.3.1) kann eine Photoisomerisierung des Stilbens nur eintreten, wenn sich der Ring thermisch von der Bindungsstelle weg bewegt hat. Die hydrophoben Wechselwirkungen und die Wasserstoffbrücken zusammen sind bei (*E*)-**133-2H** aber selbst in Wasser so stark, dass das Shuttle konformativ blockiert ist. Bei einer Bestrahlung mit $\lambda = 355 \text{ nm}$, die zur Isomerisierung

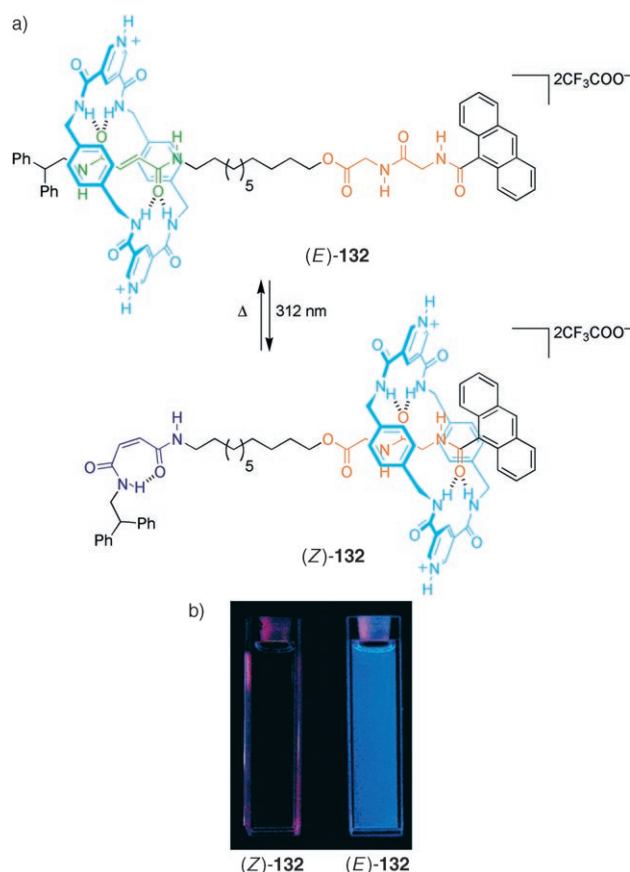
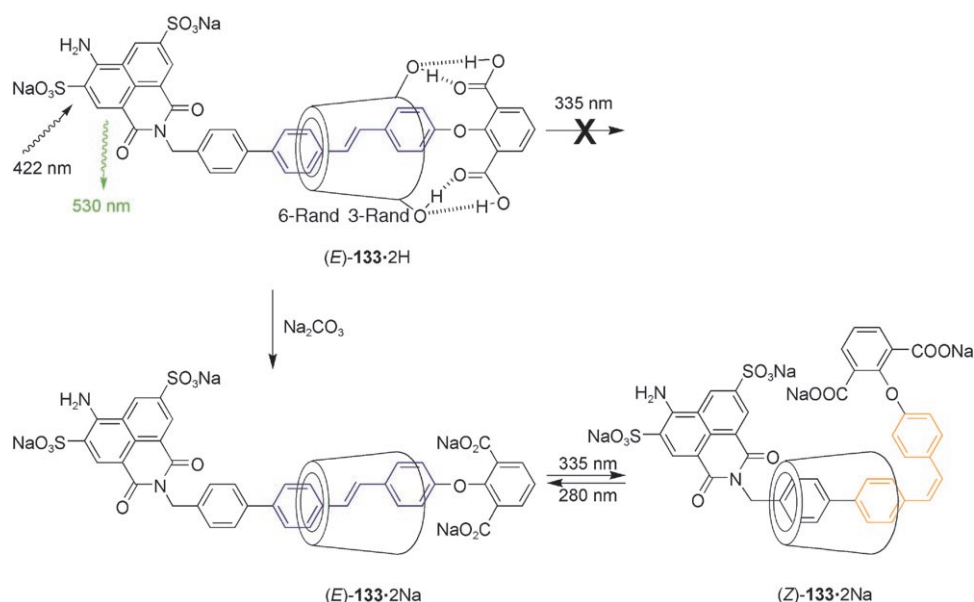


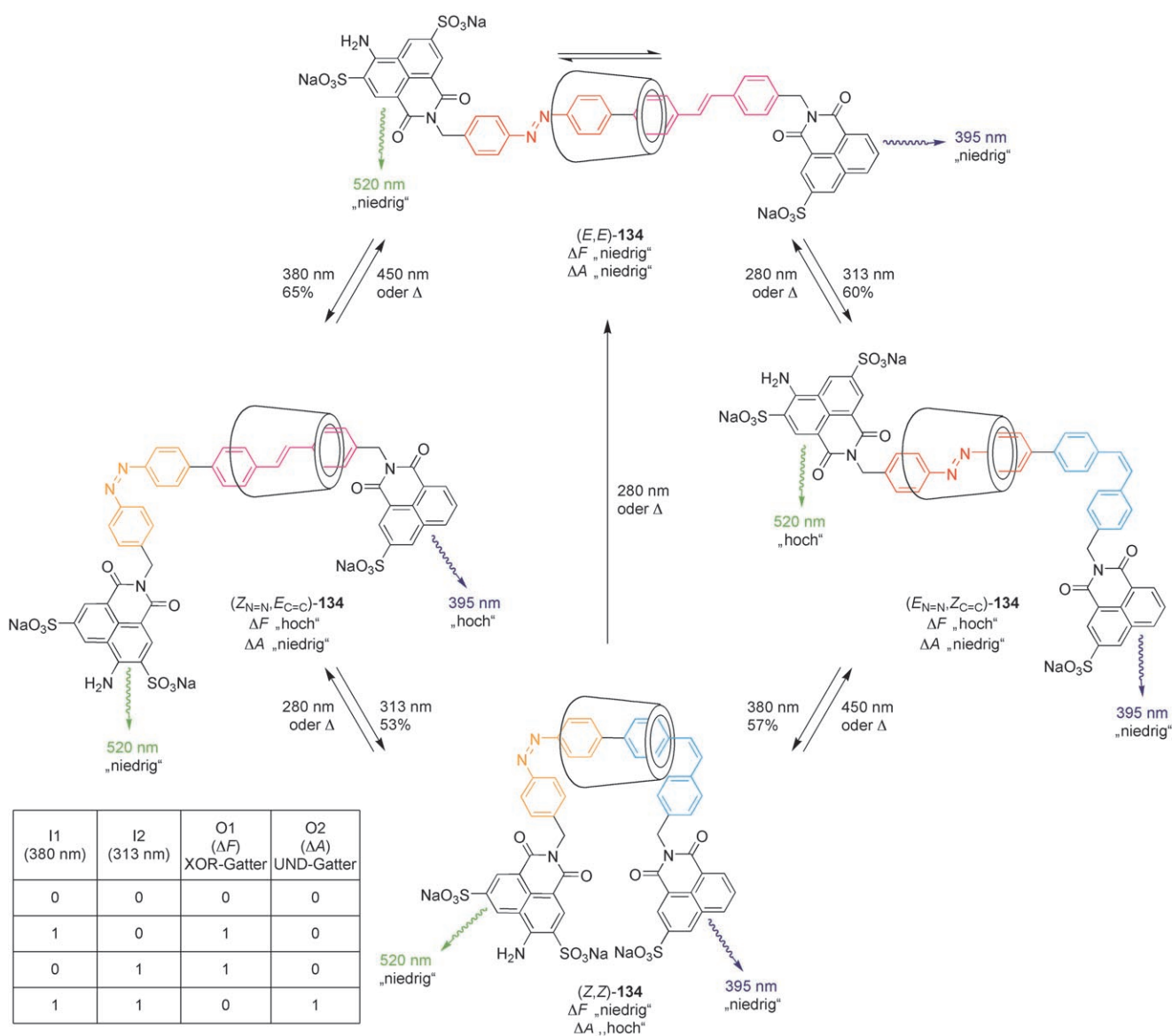
Abbildung 44. Das [2]-Rotaxan (*E*)/(*Z*)-132 als molekularer Fluoreszenzschalter.^[430] a) Übergang zwischen fluoreszierendem (*E*)-132 und nichtfluoreszierendem (*Z*)-132; b) die unterschiedlichen Fluoreszenzintensitäten sind in Küvetten mit Lösungen von (*Z*)-132 und (*E*)-132 (0,8 μ M, CH₂Cl₂) deutlich sichtbar. Die Fotos wurden während einer Bestrahlung mit UV-Licht aufgenommen ($\lambda = 365$ nm).



Schema 79. Das lichtinduzierte Pendeln im [2]Rotaxan (*E*)/(*Z*)-133-2Na verstärkt die Fluoreszenz der 4-Aminonaphthalimid-Gruppe.^[433] Freie Carbonsäurefunktionen an den Isophthalaldehydstoppern (wie in (*E*)-133-2H) verhindern die Photoisomerisierung.

der Stilbeneinheit führen sollte, tritt daher keine Veränderung ein. Tauscht man die Protonen an der Isophthalaldehydgruppe aber (unter Bildung von (*E*)-133-2Na) gegen Natriumionen aus, werden die Wasserstoffbrücken gebrochen. NMR-spektroskopisch wurde nachgewiesen, dass das Cyclodextrin sich weiterhin am Stilben-Haltepunkt aufhält, die thermische Beweglichkeit ist aber nun groß genug, um die Photoisomerisierung zu (*Z*)-133-2Na zu ermöglichen (photostationärer Zustand: *Z/E* 63:37). Im *Z*-Isomer muss sich das Cyclodextrin dann über der Biphenyleinheit aufhalten. Bei der Wanderung des Rings nimmt die Fluoreszenzintensität des 4-Aminonaphthalimid-Stoppers um 46% zu ($\lambda_{\text{max}} = 530$ nm). Der Grund dafür ist vermutlich der Verlust von Schwingungs- und Rotationsfreiheitsgraden der Methylene- und Biarylgruppen, der strahlungslose Relaxationsprozesse erschwert. Das Pendeln und die Fluoreszenzänderung sind reversibel, bei einer Bestrahlung mit $\lambda = 280$ nm bildet sich (*E*)-133-2Na zurück.

Die gleiche Arbeitsgruppe setzte konfigurative Stilben-^[50k] oder Azobenzolschalter^[435] ein und erweiterte dieses Konzept auf [2]Rotaxane, bei denen je nach der Ringposition die Fluoreszenz einer der beiden unterschiedlichen Fluorophore verstärkt wird.^[436] Das Vorliegen zweier konfigurativer Schalter verleiht diesen Verbindungen die Funktion eines Halbaddierers mit zwei Eingabe- und zwei Ausgabemöglichkeiten, der logische UND- und Exklusiv-ODER(XOR)-Operationen sowie Additionen von Binärzahlen durchführen kann.^[355] Mit selektiven photochemischen und thermischen Stimuli kann das [2]Rotaxan 134 reversibel zwischen vier Konfigurationsisomeren hin- und hergeschaltet werden (Schema 80). Beim Betrieb als logisches Gatter bildet die UV-Bestrahlung bei 380 und 313 nm die Eingabesignale I1 bzw. I2. Bei (*Z*_{N=N}, *E*_{C=C})-134 und (*E*_{N=N}, *Z*_{C=C})-134 nimmt die Fluoreszenz wegen der Nähe des Rings zu einem der Stopper merklich zu, während sich das Cyclodextrin in (*E,E*)-134 und (*Z,Z*)-134 nicht in der Nähe der Stopper aufhält (im ersten Fall, weil die Pendelbewegung so schnell ist, im zweiten wegen der Komplexbildung der Biphenyleinheit). Wird die Veränderung der Fluoreszenzintensität relativ zu (*E,E*)-134 (ΔF) als Ausgangssignal (O1) genommen, kann dies als XOR-Gatter angesehen werden (siehe die Tabelle in Schema 80). Alle vier Isomere haben ein Absorptionsmaximum bei $\lambda = 270$ nm, dessen Absorption mit jeder *E* \rightarrow *Z*-Isomerisierung der Doppelbindungen zunimmt, und eines bei 350 nm, dessen Intensität mit jeder *E* \rightarrow *Z*-Umschaltung abnimmt. Da die Differenz zwischen den Absorptionen bei diesen beiden Wellenlängen, ausgedrückt als Bruchteil der Absorption am isosbestischen Punkt ($\lambda = 301$ nm), für alle Isomere außer (*Z,Z*)-134 relativ klein ist, kann dieser Wert als Aus-



Scheme 80. Arbeitsweise und Tabelle logischer Operationen für einen molekularen Halbaddierer, der ein fluoreszierendes molekulares Shuttle enthält.^[355] Die prozentualen Anteile des Hauptisomers über den Pfeilen gelten für die photostationären Zustände der $E \rightarrow Z$ -Photoisomerisierungen. Alle Fluoreszenz- und Absorptionsmessungen wurden an diesen stationären Zuständen vorgenommen. Die Unterschiede in ΔF und ΔA reichen aus, um „starke“ (1) und „schwache“ (0) zu unterscheiden.

gabe eines UND-Gatters (O2) angesehen werden. Weil beide Gatter gleichzeitig arbeiten und die gleichen Eingaben erhalten, aber zwei unterschiedliche Ausgabesignale liefern, liegt hier ein monomolekularer Halbaddierer vor, der zum Betrieb nur photonischer Stimuli bedarf.^[252,355] Auch das zu **134** analoge [3]Rotaxan wurde synthetisiert.^[437] Das Shuttle hat drei stabile Zustände (E,E -, Z,E - und E,Z -), deren Fluoreszenz sich wegen der jeweils anderen Ringposition unterscheidet.

Das dynamische Verhalten ineinandergreifender Verbindungen könnte die Entwicklung neuartiger Katalysatoren ermöglichen. Als ersten Schritt hin zu einem funktionsfähigen Katalysator synthetisierten Rowan et al. einen Manganporphyrin-haltigen Makrocyclus, der die Epoxidierung im Inne-

ren gebundener Olefine katalysieren kann, wenn zusätzlich ein Oxidationsmittel und ein voluminöser Ligand vorhanden sind.^[438] Das Auffädeln des Rings auf eine Polybutadienkette führt nach Abschluss mit einem Stopper zu einem Rotaxan, das ein mechanisch verkettetes Katalysator-Substrat-System ist: Bei Zugabe von Reagentien fördert der Makrocyclus die Epoxidierung an mehreren Stellen der Achse. Der Makrocyclus bewegt sich dabei wahrscheinlich ungerichtet und katalysiert die Reaktionen an den unterschiedlichen Stellen in zufälliger Reihenfolge.^[439] Solche mechanisch verbundenen Katalysator-Substrat-Komplexe könnten Polymere nach ihrer Polymerisation modifizieren und Einblick in die Wirkungsweise von Enzymen geben, die so wichtig für fundamentale Prozesse in Zellen sind.

8.3. Signalisierung gesteuerter Bewegungen an Oberflächen und in Feststoffen und anderen kondensierten Phasen

In Abschnitt 8.1 haben wir über erste Erfolge beim Betrieb molekularer Maschinen auf Oberflächen und an Grenzflächen berichtet. Durch den Einbau mechanischer Schalter (Abschnitt 8.2) lassen sich schaltbare Feststoffe und Grenzflächen erhalten, deren induzierte molekulare Bewegungen sich makroskopisch als Änderungen der Materialeigenschaften äußern. Dies erfordert zum mindesten die parallele Schaltung eines Ensembles von Molekülen und, bei hoch entwickelten Anwendungen, eine koordinierte, kohärente Bewegung einer ganzen Population molekularer Maschinen.

8.3.1. Molekulare elektronische Funktionseinheiten in fester Phase

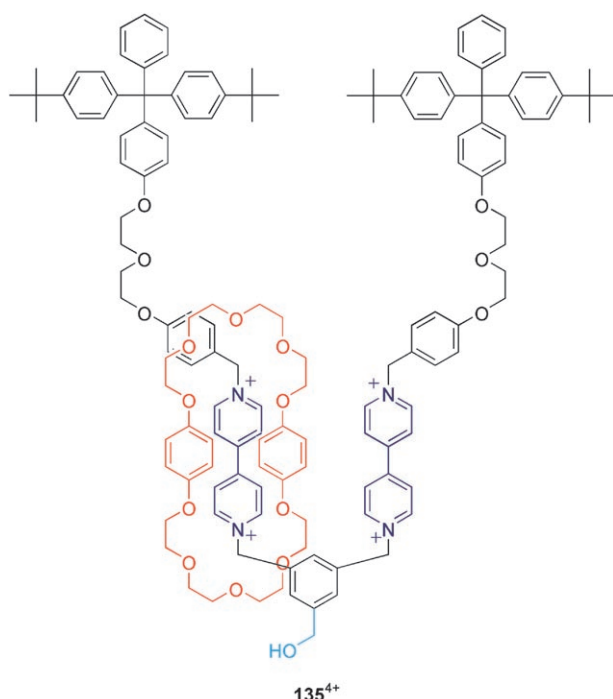
Molekulare Shuttles (Abschnitt 4.2 und 4.3) wurden in wegweisenden Experimenten an der Schnittstelle von molekularen Maschinen und Elektronikbausteinen auf Siliciumbasis als aktive Komponente molekularer elektronischer Funktionseinheiten eingesetzt.^[440] Die erste Einheit mit ineinandergreifenden Verbindungen enthielt eine Monoschicht eines redoxaktiven, entarteten Rotaxans mit zwei Haltepunkten (**135**⁴⁺, Schema 81) zwischen Elektroden aus Titan und Aluminiumoxid.^[441] Die Strom-Spannungs-Kurven der so erhaltenen Kontakte verliefen bei kleinen negativen Vorspannungen stark nichtlinear, die elektrochemische Oxidati-

on führte zu einer irreversiblen Abnahme der Leitfähigkeit. Durch die Aneinanderreihung dieser Sicherungen ähnelnden Schalter wurden miteinander verbundene logische Gatter erhalten, die ODER- und UND-Operationen ausführen können. Der Spannungsverlauf dieser Gatter ist ausgeprägter als bei Schaltkreisen aus Widerständen, und die Fehlertoleranz dieses logischen Bauelements ist hoch.

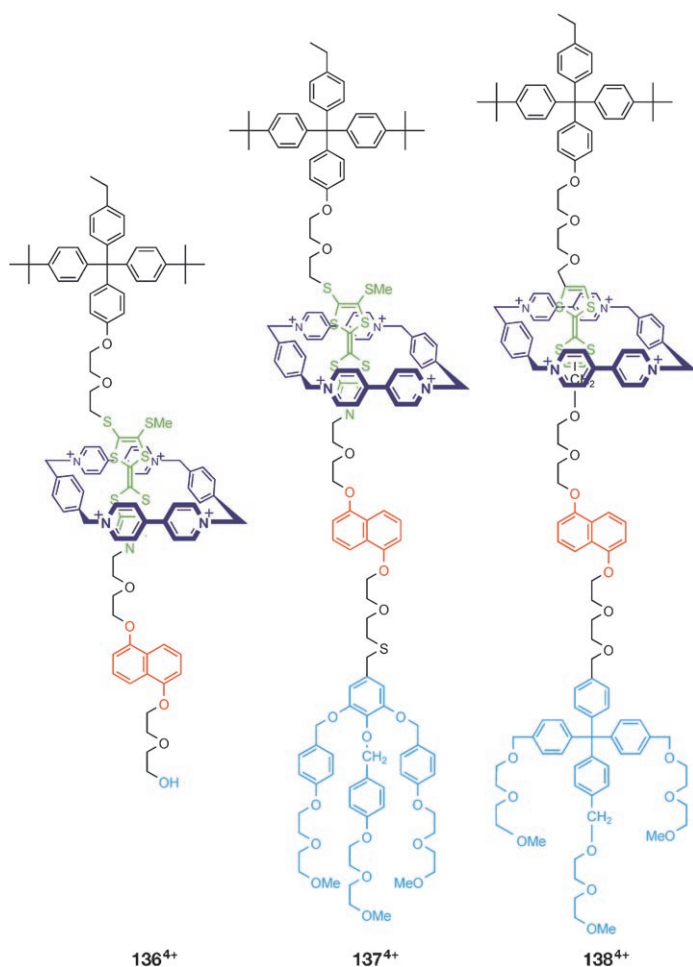
In der zweiten Generation solcher Funktionseinheiten wurden durch den Einsatz bistabiler ineinandergreifender Verbindungen reversible Schaltungen möglich. Verbindungen mit dem tetrakationischen Cyclophan CBPQT⁴⁺ ordnen sich mit amphiphilen Gegenionen in Langmuir-Filmen an, die dann mit dem Langmuir-Blodgett-Verfahren auf feste Substrate übertragen werden können.^[442] Auf diese Weise wurde ein Tunnelkontakt aus molekularen Schaltern (molecular switchable tunnel junction, MSTJ) hergestellt, bei dem sich eine Monoschicht von [2]Catenan **92**⁴⁺ (Schema 54, Abschnitt 4.6.1) zwischen Silicium- und Titan/Aluminium-Elektroden befand.^[443] Nach Anlegen einer oxidierenden Spannung nahm die Leitfähigkeit mäßig, etwa um den Faktor 2, zu, nach Anlegen einer reduzierenden Spannung stellte sich der ursprüngliche Zustand wieder ein. Die „Auslesespannung“ betrug zwischen 0.1 und 0.3 V und beeinflusste die Schalterkonfiguration nicht, die Bauteile waren auch nach zahlreichen Schaltzyklen noch funktionsfähig. Gezielt wurden dann Bauteile entwickelt, die das verwandte [2]Pseudorotaxan **136**⁴⁺ enthalten (Schema 82), dessen hydrophobe und hydrophile Bereiche eine Selbstorganisation ermöglichen.^[444] Das Verhältnis der Stromstärken im an- und abgeschalteten Zustand und die absolute Stromstärke waren bei diesen Bauteilen zwar größer, die Charakteristiken variierten für einzelne Zyklen und Bauteile aber stark. Dies wurde der Entstehung molekularer Domänen zugeschrieben, d.h. die Charakteristiken werden nicht mehr durch die Eigenschaften einzelner Moleküle bestimmt.

Durch weitere Optimierungen wurden die amphiphilen bistabilen [2]Rotaxane **137**⁴⁺ und **138**⁴⁺ erhalten. Tunnelkontakte dieser Rotaxane weisen stabile Schaltspannungen von etwa –2 und +2 V auf, und das An-/Aus-Stromstärkenverhältnis sowie der Strom bei geschlossenem Schalter waren von akzeptabler Größe.^[445] Wegen dieser günstigen Charakteristik ähnelten die Eigenschaften der MSTJs denen der mikrometergroßen Vorbilder. Die Nanobauteile wurden auch zu einem zweidimensionalen Kreuzschienenschaltkreis verbunden, der als 64-Bit-RAM-Speicher eingesetzt werden kann. Auch der schwierigere Aufbau eines logischen Schaltkreises gelang durch Verdrahtung eindimensionaler Schaltkreise. Für einen echten zweidimensionalen MSTJ-Kreuzschienenschaltkreis fehlen den Kontakten aber noch Merkmale von Dioden und Verstärkern, die auf molekularer Ebene noch nicht realisiert wurden.

Um weitere Anhaltspunkte für einen molekularen elektromechanischen Mechanismus bei der Schaltung dieser rotaxanhaltigen Bauteile zu erhalten, wurden auch nichtineinandergreifende und nichtschaltbare Verbindungen (z.B. eine einfache aliphatische Carbonsäure, freie CBPQT⁴⁺-Ringe und verwandte entartete Catenane) in ähnlichen Experimenten untersucht.^[442c, 443–445] Die Befunde deuten darauf hin, dass Bistabilität und ein Makrocyclus für die Schaltbar-



Schema 81. Struktur des amphiphilen [2]Rotaxans **135**⁴⁺, aus dem der erste elektronische Schalter aus ineinandergreifenden Molekülen hergestellt wurde.^[441] Zur Ausrichtung der Moleküle wurden die hydrophoben (schwarze Stopper, oben) und hydrophilen Molekülteile (hellblaue Hydroxymethylgruppe, unten) genutzt.



Schema 82. Strukturen amphiphiler bistabiler [2]Pseudorotaxane (**136⁴⁺**) und [2]Rotaxane (**137⁴⁺** und **138⁴⁺**), die als aktive Komponenten in Tunnelkontakten aus molekularen Schaltern (MSTJ) eingesetzt wurden.^[444, 445] Die Verbindungen enthalten hydrophobe (schwarz) und hydrophile Bereiche (hellblau); daher tritt ohne Additive eine Selbstorganisation zu Langmuir-Filmen ein.

keit erforderlich sind. Dies ist in Einklang mit einem Mechanismus, bei dem sich die Leitfähigkeit des Kontakts durch das elektronisch ausgelöste Pendeln ändert. Allerdings ändert sich die Leitfähigkeit auch bei Bauteilen, die [2]Rotaxane mit nur einem Haltepunkt enthalten, wenngleich das An-/Aus-Stromstärkenverhältnis dann deutlich kleiner ist.^[444] All diese Festkörperbauteile zeigen eine ausgeprägte Temperaturabhängigkeit, was auf die Beteiligung wenigstens eines thermischen Teilschritts beim Betrieb schließen lässt. Dies deutet auf einen metastabilen Pendelzustand hin, der in Lösung bei tiefen Temperaturen (Abschnitt 4.3.4)^[228f] und bei ähnlichen Verbindungen in geordneten selbstorganisierten Monoschichten,^[410] Langmuir-Filmen, Langmuir-Blodgett-Monoschichten (Abschnitt 8.1)^[411] sowie dispergiert in einem festen, polymeren Elektrolyten nachgewiesen wurde (Abschnitt 8.3.2).^[446] Aus einem Vergleich dieser Systeme mit einem weiteren, analogen Rotaxan in Lösung, in einem polymeren Elektrolyt und in MSTJ-Kontakten^[228j] ergab sich, dass die Thermodynamik der Shuttles im Grundzustand durch chemische Modifikationen steuerbar und grundsätzlich

unabhängig vom umgebenden Medium ist. Erwartungsgemäß beeinflusst die Umgebung aber stark die Relaxationskinetik des Ungleichgewichtszustands, und alle experimentellen Daten sprechen für einen allgemeinen molekularen Schaltmechanismus mit einer Pendelbewegung.^[191ad, 228fi] Der angenommene Betriebsmechanismus bei elektronischen Festkörperbauteilen ist in Abbildung 45 wiedergegeben.

Die Vermutung, der Zustand höchster Leitfähigkeit sei derjenige, bei dem das Cyclophan sich am DNP-Haltepunkt aufhält (Zustand d), Abbildung 45) wird durch quantenmechanische Rechnungen gestützt, bei denen die Strom-Spannungs-Kurve eines Pseudorotaxans als Modellverbindung in jeder der beiden Cokonformationen simuliert wurde, die (a) und (d) in Abbildung 45 entsprechen.^[447] Allerdings ist Abbildung 45 nicht ganz akkurat, besonders was die Konformation des Rotaxans anbelangt. Analysen der Strukturen von Langmuir- und Langmuir-Blodgett-Filmen amphiphiler [2]Rotaxane deuten auf einen sehr spitzen Winkel zwischen Rotaxan und Grenzfläche hin, wenn nicht hohe Oberflächendrücke angewendet werden oder voluminöse hydrophile Stopper angehängt sind. Der Grund dafür ist wahrscheinlich die Hydrophilie des tetrakationischen Cyclophans.^[448] Die experimentellen Befunde wurden kürzlich in einer theoretischen Untersuchung der Moleküldynamik der Langmuir-Filme reproduziert; auch dort wurden für beide Cokonformationen ähnliche gekippte Anordnungen erhalten.^[449] Die Achse ist dabei gefaltet, ihre Konformation insgesamt hängt von der Position des Makrocyclus ab. In Lösung wurden häufig gefaltete Konformationen nachgewiesen, die aus Wechselwirkungen längs der Achse zwischen der CBPQT⁴⁺-Einheit und dem unbesetzten π -Donor-Haltepunkt resultieren.^[191ad, 217j, 225e, 228c,d,h, 238] Wahrscheinlich liegen auch an Oberflächen und im Festkörper solche Anordnungen vor. Der Einfluss der Konformation auf die elektronischen Eigenschaften wurde in einer theoretischen Untersuchung deutlich, bei der die elektronische Struktur der funktionellen Komponenten von Rotaxanen in einer Dichtefunktionalrechnung ermittelt wurde. Dabei wurden auch Informationen über die Grenzorbitale der Rotaxane erhalten.^[450] Demnach ist die Cokonformation mit dem Ring am DNP-Haltepunkt nur dann die leitfähigste, wenn das Cyclophan direkt am Tunneln der Elektronen beteiligt ist und energiearme LUMOs bereitstellt. Dies ist am ehesten für eine gefaltete Konformation gegeben, bei der es direkte Wechselwirkungen zwischen dem Ring und dem unbesetzten Haltepunkt gibt. Die erwähnte Moleküldynamiksimulation^[449] und eine ähnliche Untersuchung an thiolverankerten SAMs auf Au(111)-Flächen^[451] deuten auf die Bildung thermodynamisch günstiger Überstrukturen aus den gefalteten Konformationen; durch die hinzukommenden intra- und intermolekularen Wechselwirkungen ändert sich die relative Stabilität der beiden Cokonformationen aber nicht. In diesen Überstrukturen nehmen die funktionellen Teile eine Position relativ zueinander ein, die derjenigen analoger [2]Catenane ähnelt, die bezüglich ihrer Charakteristik weitgehend den Rotaxanen entsprechen. Dichtefunk-

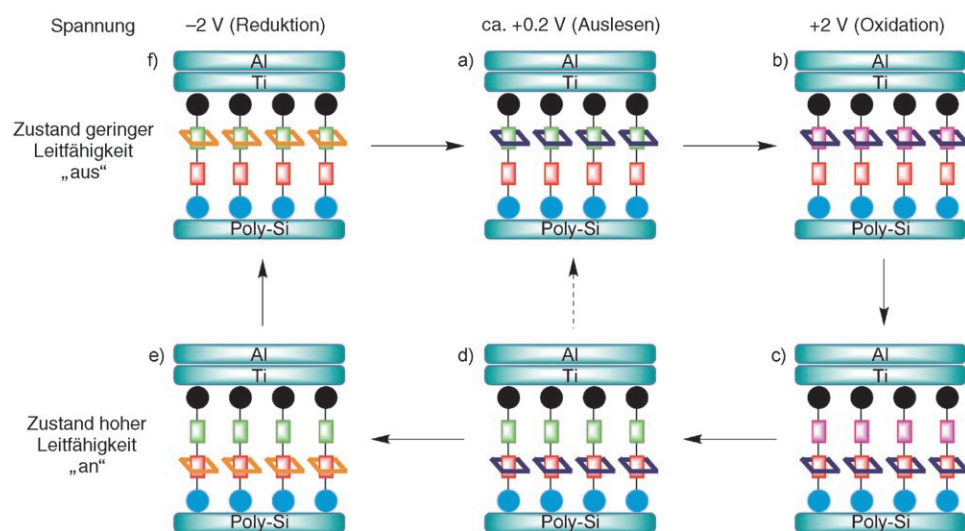


Abbildung 45. Vorgeschlagener Mechanismus für die Funktionsweise von Tunnelkontakten aus molekularen Schaltern auf Rotaxanbasis.^[191x,y,ad,228f] Der Farbcode der funktionellen Gruppen entspricht dem in Schema 82. a) Im Grundzustand hält sich das tetrakationische Cyclophan (dunkelblau) hauptsächlich am TTF-Haltepunkt (grün) auf, die Leitfähigkeit des Kontakts ist dann niedrig. (Das Mengenverhältnis der Cokonformere in diesem Zustand hängt von der genauen Struktur des [2]Rotaxans ab und ist in einigen Fällen auch temperaturabhängig.) b) Bei Anlegen einer positiven Spannung tritt eine Ein- oder eine Zweielektronenoxidation der TTF-Einheiten ein (grün → pink), die resultierende elektrostatische Abstoßung verursacht dann c) das Pendeln des Rings zum DNP-Haltepunkt (rot). d) Bei einer Verringerung der Spannung auf einen Wert nahe 0 V tritt die hohe Leitfähigkeit eines Zustands zu Tage, in dem die TTF-Einheiten zwar schon wieder neutral sind, eine Verschiebung des Cyclophans wegen einer beträchtlichen Aktivierungsbarriere aber noch nicht eingetreten ist. Der thermische Zerfall dieses metastabilen Zustands kann je nach Temperatur langsam verlaufen (d → a) oder e) durch das Anlegen einer negativen Spannung ausgelöst werden, die den Cyclophanring vorübergehend zum Diradikaldikation reduziert (dunkelblau → orange) und eine leichte Rückbildung der thermodynamisch begünstigten Cokonformation ermöglicht (f). Bauteile mit den analogen [2]Catenanen verhalten sich ähnlich.

tionalrechnungen für ideale Monoschichten von [2]Catenan 92^{4+} zwischen zwei Goldelektroden lieferten für die „Ringam-DNP“-Cokonformation bei kleinen Auslesespannungen eine höhere Leitfähigkeit, die auf HOMOs der TTF- und DNP-Einheiten und LUMOs von CBPQT $^{4+}$ zurückgeht.^[452]

Ein eindeutiger Beweis für einen elektromechanischen Mechanismus der Leitfähigkeitsumschaltung wäre der direkte Nachweis des Pendelns in einem Bauteil in Echtzeit. Untersuchungen einzelner molekularer Monoschichten zwischen zwei Elektroden sind selbst für moderne Analytiklabors noch nicht routinemäßig möglich, und erste Versuche zur Kleinwinkel-Reflektions-Absorptions-IR-Spektroskopie (grazing-angle reflection-absorption infrared spectroscopy, RAIRS) an mechanischen Bewegungen in diesen Systemen waren erfolglos.^[453] Nachdem die Pendelbewegung in Langmuir-Monoschichten bereits indirekt nachgewiesen worden war (siehe Abschnitt 8.1),^[411] gelang an diesem System kürzlich röntgenreflektometrisch der erste direkte Beweis.^[454] Dabei wurde auch die Neigung und Faltung der Rotaxane bestätigt, auf die es bereits die oben genannten Hinweise gab.

Diese Bauteile haben zwar das Potential zu Komponenten für echte elektromechanische Einzelmolekülschalter, ein Hindernis ist aber die Art der physikalischen Verbindungen zwischen den Bauteilen. Bei sehr kleinen Dimensionen wird für Metalldrähte die beste Leitfähigkeitscharakteristik er-

wartet, an einer Reihe von Bauteilen, die molekulare Shuttles und zwei Metallelektroden enthielten, konnte allerdings kein auf die organische Monoschicht zurückführbares Schaltverhalten nachgewiesen werden.^[455] Tatsächlich zeichnet sich ab, dass die Polarität von Molekül-Metall-Schnittstellen und die Möglichkeit einer Metallfilamentbildung innerhalb organischer Monoschichten eine wichtige Rolle in der organischen molekularen Elektronik spielen werden.^[456] Immerhin gelang die Herstellung catenanhaltiger MSTJ-Kontakte mit einwandigen Kohlenstoffnanoröhren anstelle von Siliciumelektroden; dies könnte ein wertvoller alternativer Zugang zu praktisch einsetzbaren Bauteilen sein.^[457] Ob der Ansatz, thermische Bewegungen von Atomkernen, die mehrere Größenordnungen langsamer verlaufen als die Elektronenbewegung, als Grundlage für molekulare Computer einzusetzen, richtig ist oder nicht, ist dabei nicht entscheidend. Die Verbindung aus molekularen Maschinen und Elektronik lässt zahlreiche Hybridbauteile machbar erscheinen und wird zweifellos molekularen Motoren und Maschinen den Weg aus den Labors hin zu technischen Anwendungen ebnen.

8.3.2. Mechanische Schalter zur Beeinflussung optischer Materialeigenschaften

Die Konfigurationsänderungen in photochromen Dotierungsmitteln sind jahrelang zur Beeinflussung der Eigenschaften von Flüssigkristallen eingesetzt worden.^[458] So kann die *trans* → *cis*-Photoisomerisierung von Dotierungsmitteln auf Stilben- oder Azobenzolbasis zur reversiblen Auflösung der nematischen Mesophase eingesetzt werden; der flüssigkristalline Zustand wird dabei „abgeschaltet“. In Systemen, in denen die Struktur der Mesophase erhalten bleibt, sind subtilere Formen mechanischer molekularer Steuerung möglich. Photochrome Dotierungsmittel in Flüssigkristallen lassen sich durch achsensensitive Reaktionen photochemisch ausrichten, indem mit linear polarisiertem Licht wiederholt Photoisomerisierungen ausgelöst werden. Dieser Vorgang führt dann zu einer Umorientierung im ganzen Flüssigkristall. Mit Licht einer anderen Polarisationssebene lässt sich dann eine leicht abweichende Anordnung herbeiführen. Dieser Prozess kann als Brown'sche Ratsche betrachtet werden: Die beiden sich ineinander umwandelnden Formen des Dotierungsmittels befinden sich wegen der Wechselwirkungen mit den Flüssigkristallen auf unterschiedlichen Potentialflächen, und die Energiequelle für die Übergänge ist die Strahlung.^[459] Eine relativ kleine photoinduzierte Konfigurationsänderung wird

also erheblich verstärkt und bewirkt eine globale Änderung der Orientierung. Es sind sogar Systeme hergestellt worden, bei denen eine Monoschicht einer photochromen Verbindung die Ausrichtung einer ganzen Flüssigkristallschicht steuert, die mit ihr in Kontakt steht. Potenzielle Anwendungen für diese photoinduzierte mechanische Molekülbewegung sind optische Speichermedien und durch Licht ansprechbare Anzeigen.^[458]

Chirale Dotierungsmittel können zur Entstehung chiraler nematischer (cholesterischer) Phasen führen. Enthalten die Dotierungsmittel photochemisch schaltbare Einheiten, lässt sich so die Chiralität beeinflussen. Kürzlich wurde ein Dotierungsmittel mit festgelegter Konfiguration, das an einen Azobenzol-Photoschalter gebunden war, eingesetzt, um die Schraubenrichtung einer cholesterischen Phase umzukehren.^[460] Bei einigen chiroptischen Schaltern wie den sterisch stark beanspruchten Alkenen in Abschnitt 2.2 ändert sich beim photochromen Umschalten die Helicität. Diese Schalter eignen sich daher zur Steuerung der Chiralität cholesterischer Flüssigkristalle.^[461] Das gleiche gilt für den unidirektionalen molekularen Motor **46** (Abbildung 18, Abschnitt 2.2).^[462] Alle drei bei Raumtemperatur isolierbaren Isomere üben eine jeweils andere helicale Verdrehungskraft auf die Flüssigkristallmatrix aus, wobei entgegengesetzte Händigkeiten auch Flüssigkristalle mit konträren Schraubenrichtungen liefern. In der Flüssigkristallmatrix wurden photochemische und thermische unidirektionale Rotationen des Motors nachgewiesen, die Effizienz und Geschwindigkeit war allerdings geringer als in Lösung. Flüssigkristallfilme, die mit (*P,P*)-*trans*-**46** dotiert waren, lieferten eine violette cholesterische Phase mit rechtsgängiger Helix. Durch Bestrahlung ($\lambda > 280$ nm) bei Raumtemperatur nimmt der Anteil dieses Isomers ab, und gleichzeitig steigt der Gehalt an (*P,P*)-*cis*-**46** (dessen Einfluss auf die Bildung rechtsgängiger Helices viel schwächer ist) und (*M,M*)-*trans*-**46** (das den Impuls zur Bildung linksgängiger Helices gibt). Durch diese Änderungen der Isomerenkonzentrationen verschiebt sich die Farbe des reflektierten Lichts stufenweise von violett nach rot (Abbildung 46). Beim Erwärmen des Films auf 60 °C tritt dagegen eine Blauverschiebung des reflektierten Lichts ein, weil aus (*M,M*)-*trans*-**46** dann wieder (*P,P*)-*trans*-**46** entsteht.^[462] Wegen der induzierten Helicität der Flüssigkristalle ist es wahrscheinlich, dass die durch die Isomerisierung des Dotierungsmittels ausgelösten Bewegungen bei der Umorganisation gerichtet verlaufen. Die Farbänderung ist dabei keine Folge der unidirektionalen Trajektorie des Motors, sondern sie drückt vielmehr den Zustand des Systems zu einer bestimmten Zeit aus und ist damit eine Funktion der verän-

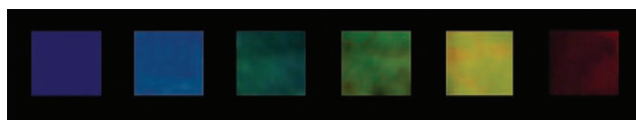


Abbildung 46. Farbänderungen in einem Flüssigkristallfilm, der mit 6.16 Gew.-% **46** dotiert wurde.^[462] Anfangs liegt nur (*P,P*)-*trans*-**46** vor. Die Probe wurde dann bei Raumtemperatur mit $\lambda > 280$ nm bestrahlt. Die Bilder des Films wurden nach 0, 10, 20, 30, 40 und 80 s aufgenommen (von links nach rechts). Wiedergabe mit freundlicher Genehmigung aus Lit. [462].

derlichen Populationsdichten in den drei (oder vier) Schalterzuständen (siehe auch Abschnitt 8.3.3). Anders ausgedrückt wirkt das Motormolekül einfach als Schalter, und die Drehrichtung seiner Komponenten nimmt keinen Einfluss auf den Farbwechsel des Flüssigkristalls.

Durch die Steuerung molekularer Bewegungen in Polymerfilmen lassen sich auch Muster herstellen, die mit bloßem Auge erkennbar sind (Abbildung 47). Dies gelang beim

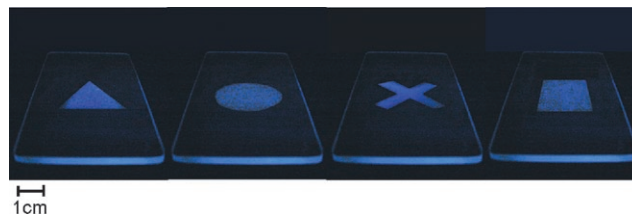
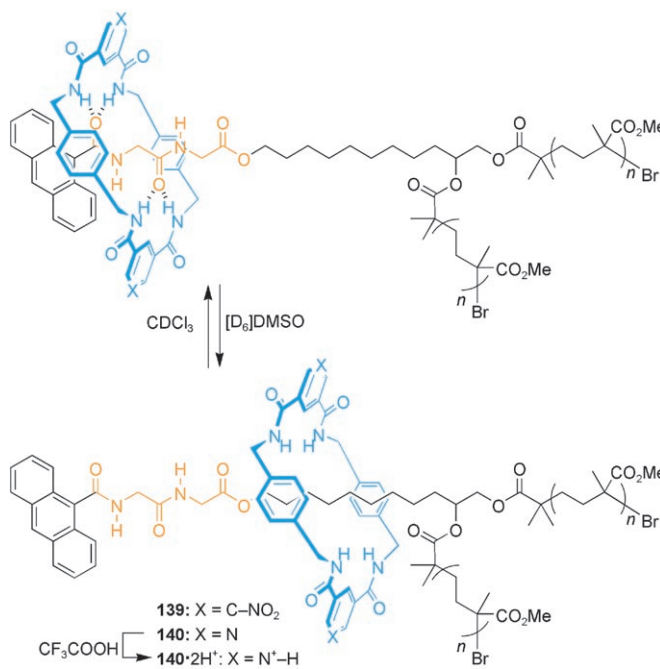


Abbildung 47. Aufnahmen präparierter Quarzglasscheiben bei Bestrahlung mit UV-Licht ($\lambda = 254\text{--}350$ nm). Auf die Scheiben wurde zuvor zunächst eine dünne Schicht von Polymer **139** gegossen, die Scheiben dann mit Aluminiummasken abgedeckt und die exponierten Bereiche 5 min lang Dimethylsulfoxid-Dämpfen ausgesetzt.^[463] Die Symbole der Sony-Playstation verdeutlichen die Art der erhältlichen Muster.

Fluoreszenzschalter **139**, der aus einem mit Poly(methylmethacrylat) derivatisierten molekularen Shuttle bestand (Schema 83).^[463] Auch ein logisches Inhibit-Gatter aus einem Polymerfilm wurde erhalten, dessen Funktion auf einer Steuerung der Position des Rings im Molekül durch einen Stimulus und einer Protonierung beruht (**140/140-2H⁺**, Schema 83, Abbildung 48).^[463]

Bei vielen schaltbaren Rotaxanen und Catenanen, bei denen Charge-Transfer-Wechselwirkungen zwischen den



Schema 83. Die polymeren, durch Umgebungseinflüsse schaltbaren molekularen Shuttles **139** und **140/140-2H⁺**.^[463]

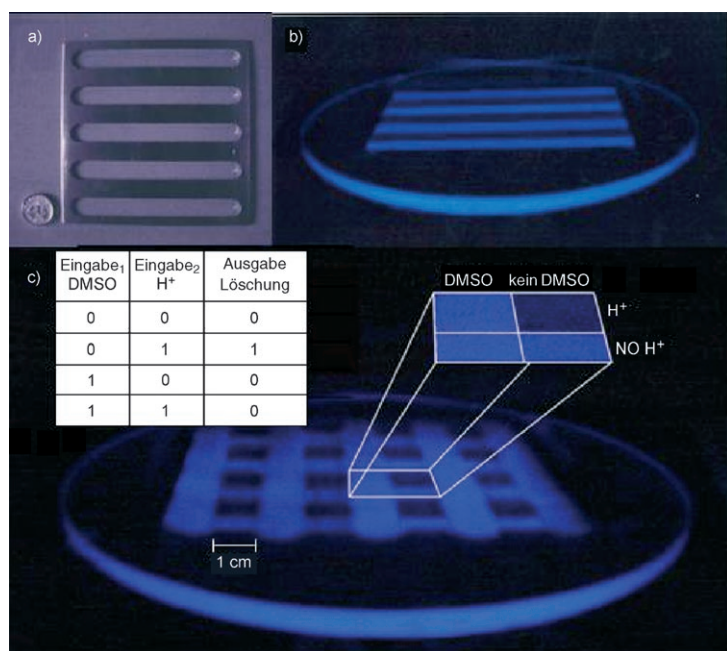


Abbildung 48. Ein Boole'sches logisches Gatter aus einem molekularen Shuttle, das in einen Polymerfilm eingebettet ist.^[463] a) Das verwendete Aluminiumgitter und eine britische Fünf-Pence-Münze zum Größenvergleich. b) Ein Muster wurde erhalten, wenn Filme von 140 5 min lang durch das Gitter Trifluoressigsäuredampf ausgesetzt wurden. c) Das Kreuzmuster entstand durch Drehen des Gitters um 90° und Bedampfen des Films aus (b) mit DMSO. Nur Bereiche, die mit Trifluoressigsäure, aber nicht mit DMSO in Kontakt kamen, bleiben dunkel. Als Einschub ist die Wahrheitstabelle für ein logisches Inhibit-Gatter abgebildet. Die Bilder der Glasscheiben wurden im Dunkeln unter Bestrahlung mit UV-Licht ($\lambda = 254\text{--}350\text{ nm}$) aufgenommen.

Komponenten genutzt werden, ändern sich parallel zur Pendelbewegung die Absorptionsspektren und damit die Farbe. Der Einbau eines Rotaxans, das 124^{4+} ähnelt (Schema 73), in einen festen polymeren Elektrolyt lieferte eine elektrochrome Einheit, die bei Anlegen einer oxidierenden Spannung die Farbe ändert.^[446] Ähnliche Farbänderungen treten bei diesen Catenanen und Rotaxanen auch in Lösung bei Pendelbewegungen auf (z.B. beim [2]Catenan 92^{4+} , Schema 54, Abschnitt 4.6.1). Bei der anschließenden Reduktion ändert sich die Farbe langsam in umgekehrter Richtung, was auf eine langsame Relaxation des Ungleichgewichtszustands im Festkörper hindeutet. Diese Beobachtungen sind ein starker Hinweis auf eine Pendelbewegung in kondensierter Phase (wie in Abschnitt 8.3.1 beschrieben). Stoddart und Goddard schlugen kürzlich eine Erweiterung dieses Konzepts vor, bei dem das [2]Catenan 92^{4+} um einen dritten, mittleren elektroaktiven Haltepunkt ergänzt wird. Dabei sollte ein schaltbares Catenan mit drei Zuständen entstehen, bei dem jeder Zustand durch andere Charge-Transfer-Wechselwirkungen zwischen den Komponenten und eine andere Farbe charakterisiert ist.^[464]

8.3.3. Mechanische Schalter beeinflussen mechanische Materialeigenschaften

Das beste Beispiel für Werkstoffe, die externe Einflüsse in eine mechanische Reaktion umsetzen, sind wahrscheinlich

piezoelektrische Bauteile. Gegenwärtig wird intensiv nach molekularen Werkstoffen mit vielleicht noch besseren Eigenschaften gesucht.^[465] Konformationsänderungen in Polymeren können auf makroskopischer Ebene zu anderen mechanischen Eigenschaften führen. Dieser Zusammenhang ist bei reaktiven Hydrogelen mehr als ein halbes Jahrhundert lang intensiv erforscht worden. Diese in Wasser quellenden, dreidimensional vernetzten, neutralen oder ionischen (Polyelektrolyte) amphiphilen Polymere können als Reaktion auf eine Reihe von Stimuli wie pH-Wert, Temperatur, Lösungsmittelzusammensetzung, elektrische Felder und Licht reversible Phasenübergänge eingehen, die von einer Verschiebung des Verhältnisses hydrophiler und hydrophober Kräfte herühren und von Volumenänderungen um das 100-fache begleitet sein können.^[466] Dies waren vielleicht die ersten synthetischen chemomechanischen Systeme, die untersucht wurden. Ihre Bedeutung wurde von Katchalsky und Mitarbeitern früh erkannt, die eine Reihe makroskopischer Bauteile zur direkten und kontinuierlichen Umwandlung chemischer Potentiale in mechanische Arbeit entwickelten.^[467, 468] Später wurden Phasenübergänge mit Photonen ausgelöst,^[469] oszillierende chemische Reaktionen zur Kontrolle der Umgebung pH-empfindlicher Gele eingesetzt (und so selbständige fluktuierende chemomechanische Systeme erhalten),^[470] und Kern-Schale-Materialien synthetisiert, deren Volumen sich schrittweise ändert.^[471] Ein supramolekularer Ansatz könnte die Synthese und Optimierung solcher Systeme beschleunigen.^[472] Es sind zahlreiche Vorschläge für technologisch wichtige Bauteile aus diesen Materialien gemacht worden, und ihre Entwicklung ist im Gang. Ihre Funktionen umfassen die Bindung und Freisetzung von Gastmolekülen,^[473] Flussregelventile für Mikrofluidbauteile,^[474] einen makroskopischen Läufer,^[475] Steuereinheiten für die Enzymaktivität^[476] und biomedizinische Anwendungen.^[477] Der Einbau von molekularen Erkennungseinheiten ins Netzwerk kann zu Volumenänderungen bei der Bindung bestimmter Gastmoleküle oder -ionen führen (die wiederum andere Effekte zeitigen können).^[478] Dieser Ansatz war nicht nur bei relativ einfachen Wirt-Gast-Systemen erfolgreich, sondern auch bei redoxaktiven Enzymen wie der Glucoseoxidase. Die Bindung an das Substrat und dessen anschließende Oxidation liefert den Cofaktor des Enzyms in geladener Form, die einen Übergang der Gelphase auslöst.^[478c,d]

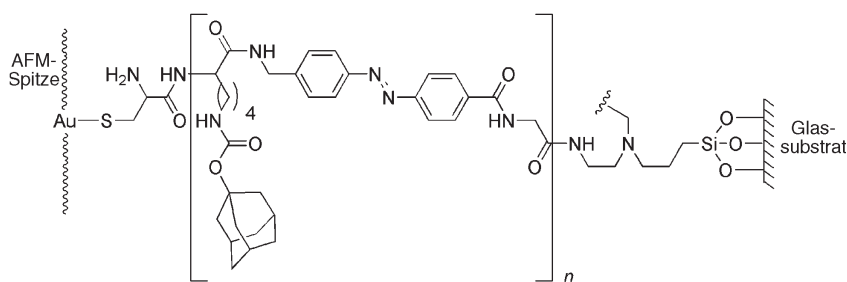
Hydrogele und andere reaktive Polymere wurden auch in einem anderen aktuellen Forschungsgebiet eingesetzt, das auf die Entwicklung (bioverträglicher) Formgedächtnis-Werkstoffe abzielt, in denen molekulare mechanische Bewegungen auftreten.^[479] In den meisten Fällen induzieren Temperaturänderungen die Rückbildung der „gespeicherten“ Gestalt. Kürzlich wurde aber auch über lichtinduzierte Formgedächtniseffekte berichtet. Dabei lagerten sich entweder in einer photoinduzierten Radikalreaktion kovalente Bindungen um,^[480] oder es bilden sich reversibel Verknüpfungen durch [2+2]-Photocycloadditionen. Bei anderen Wellenlängen tritt eine Cycloreversion ein.^[481]

Auch in leitfähigen Polymeren können mechanische Veränderungen induziert werden. Bei der elektrochemischen Oxidation und Reduktion von Polypyrrol-, Polythiophen- oder Polyanilinfilmern wandern Gegenionen in die Polymer-

matrix bzw. aus ihr heraus, und das Volumen ändert sich.^[482] Zuerst wurde dieser Effekt an makroskopischen Bauteilen nachgewiesen, die in wässrige Elektrolyte eintauchten. Nachteilig waren aber die lange Reaktionszeit und die kleinen entstehenden Kräfte. Später wurden Festkörper-,^[483] Gel-^[484] und flüssige ionische Elektrolyte^[485] eingesetzt, und komplexe Mikrobeile wurden entwickelt, die als elektrochemomechanische Aktuatoren interessant werden könnten.^[482c] Alle genannten Ansätze weisen aber auch Nachteile auf. Um diese zu umgehen, wurden leitfähige Polymere mit einem Hydrogel zu einem neuartigen Wirkstoffabgabesystem kombiniert.^[486] Ähnliche Strategien werden gegenwärtig im Hinblick auf leitfähige supramolekulare Kristalle untersucht.^[487] Ein neuartiger Mechanismus elektromechanischer Aktuation, bei dem viele der Probleme bei der redoxinduzierten Diffusion von Dotierungsmitteln nicht auftreten, wurde in Lagen miteinander verwobener Bündel von Nanoröhren^[488] und in Filmen aus porösen Goldnanopartikeln realisiert.^[489] Bei dieser „Doppelschichtaufladung“ laufen keine Redoxreaktionen ab, sondern Ladungen, die in die Materialoberfläche injiziert werden, ziehen Ionen aus dem Elektrolyten an. Dadurch entstehen Spannungen in der Oberfläche, die zu ihrer Deformation führen.

In den genannten Fällen resultieren die makroskopischen mechanischen Veränderungen aus einer Kombination unspezifischer Konformationsänderungen im Polymer. Selbst wenn dies in einigen Systemen von spezifischen Erkennungsvorgängen herrührt, ist die mechanische Veränderung kein Grundmerkmal der betreffenden molekularen Bestandteile. Es gibt aber einige Systeme, in denen makroskopische Bewegungen durch Betätigung submolekularer konformativer, cokonformativer und/oder konfigurativer Schalter ausgelöst werden können. Die Schwierigkeiten einer durch die Diffusion begrenzten Geschwindigkeit und der Einheitlichkeit der Werkstoffreaktion werden dann umgangen. Auf konfigurative Schalter, besonders Azobenzole, zur reversiblen Steuerung der Sekundär- und Tertiärstruktur von Biopolymeren und synthetischen Oligomeren (Abschnitt 2.2) oder zur Kontrolle der Fernordnung in Flüssigkristallen (Abschnitt 8.3.2) sind wir bereits eingegangen. Ähnlich wurde auch bei synthetischen Polymeren verfahren, das Ergebnis war dann häufig eine makroskopisch nachweisbare Reaktion.

Bei einer Reihe azobenzolhaltiger Polymere dehnt sich das Material parallel zur Photoisomerisierung zyklisch aus und zieht sich wieder zusammen,^[490] und auch andere physikalische Eigenschaften wie Viskosität und Löslichkeit lassen sich steuern.^[491] Längenänderungen bei einem derartigen Polymer wurden kürzlich auf molekularer Ebene AFM-mikroskopisch verfolgt.^[492] Dabei wurde ein Ende eines Polyaazozeptids (eines Polymers aus Azobenzoleinheiten, die durch Dipeptidspacer verknüpft sind) isoliert auf einer Glasscheibe angebracht und das andere über eine Thioether-Gold-Bindung an der goldüberzogenen Spitze des AFM-Geräts (Schema 84). Ohne Krafteinwirkung verkürzte sich das Polymer wiederholt bei der Photoisomerisierung der



Schema 84. Experimenteller Aufbau zum Nachweis der Dehnung und Kontraktion einzelner Moleküle mit einem AFM-Mikroskop. (Die Azogruppe ist in der gestreckten *Z*-Konfiguration abgebildet.)^[492]

Azogruppen zum *cis*-Isomer und verlängerte sich bei Bildung des *trans*-Isomers. Auch die experimentelle Umwandlung von Lichtenergie in mechanische Arbeit wurde in diesem System nachgewiesen. Dann wirkte eine „Last“ auf ein all-*trans*-Polyaazozeptidmolekül ein, indem die von der AFM-Spitze ausgeübte Kraft von 80 pN auf 200 pN gesteigert wurde, und das Polymer wurde gedehnt. Bei der Isomerisierung einiger Azogruppen zur *cis*-Form zog sich der Polymerstrang gegen die externe Kraft zusammen („Anheben der Last“). Nach Verkleinerung der wirkenden Kraft und der Rückisomerisierung zum *trans*-Isomer nahm das Polymer seine ursprüngliche Länge wieder an. Das einzelne Molekül leistete in diesem optomechanischen Bauteil dabei eine Arbeit von ungefähr 5×10^{-20} J.

Analog zur Steuerung der Chiralität von Flüssigkristallen und nach dem Nachweis umgebungsabhängiger Änderungen der Schraubenrichtung in Biopolymeren wird nun die externe Steuerung der Händigkeit synthetischer helicaler Polymere intensiver untersucht.^[493] Eine Kontrolle ist unspezifisch möglich (beispielsweise durch eine Änderung des Lösungsmittels oder der Temperatur), aber auch durch molekulare Schalter. So konnte in einem Polymer mit chiralen Azobenzol-Seitenketten reversibel zwischen *P*- und *M*-Helices umgeschaltet werden, indem die Nähe der Chiralitätszentren zum Polymerrückgrat kontrolliert wurde.^[494] Mit circular polarisiertem Licht wurde in einer axial-chiralen Seitenkette eines Alkens ein Enantiomerenüberschuss hervorgerufen.^[495] Wie bei Flüssigkristallen wird schon ein sehr kleiner Überschuss eines Enantiomers zu einer chiralen Umlagerung der Polymermasse verstärkt. Die Ordnung in dünnen Filmen flüssigkristalliner oder amorpher Polymere mit Azobenzol-seitenketten ändert sich im Nanomaßstab bei Bestrahlung mit linear polarisiertem Licht.^[496] Die induzierte Anisotropie führt zum Auftreten von Dichroismus und macht das Material doppelbrechend, was für eine holographische Datenspeicherung interessant sein könnte.^[497] Der Vorgang, in dem diese doppelbrechenden Gitter entstehen, kann auch von einem Massentransport an die Oberfläche begleitet sein und zu Reliefs auf der Oberfläche führen, die mithilfe von AFM nachweisbar oder sogar mit bloßem Auge sichtbar sind.^[498, 499] Die Eigenschaften von Flüssigkristallen und Polymeren können zu Flüssigkristall-Elastomeren kombiniert werden, also zu Polymeren aus mesogenen Monomeren, die eine Ordnung annehmen können. Der Übergang von der nematischen zur isotropen Phase kann zu einer makroskopischen

Antwort führen.^[500] Ist auch ein konfigurativer Azobenzol-Schalter zugegen, tritt bei der Bestrahlung mit linear polarisiertem Licht eine Umschaltung zwischen nematischer und isotroper Phase oder eine Umorientierung der Chromophore ein, und hochspezifische Veränderungen können im Elastomerfilm ausgelöst werden.^[501] Dies gelang sogar in einem System, in dem der Azobenzol-Photoschalter nicht kovalent mit dem Polymerrückgrat verbunden ist; die durch Licht hervorgerufene Deformation kann das Elastomer auch über eine Wasseroberfläche treiben.^[501g,502]

Wird ein nichtpolymerer Flüssigkristallfilm mit dem lichtgetriebenen unidirektionalen Rotor **141** der „dritten Generation“ (Abschnitt 2.2) dotiert, nehmen die Flüssigkristalle eine helicale Anordnung ein, die zu einer Oberflächenstruktur ähnlich einem Fingerabdruck führt (Abbildung 49a).^[503] Bei diesem molekularen Motor laufen beide

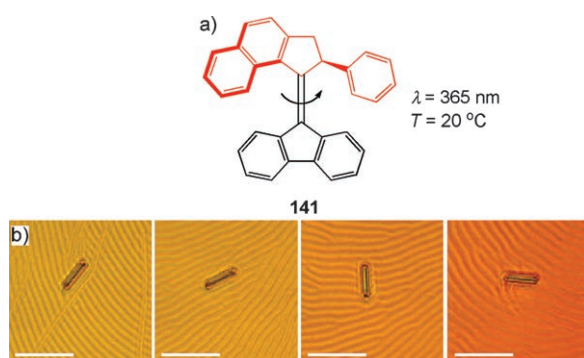


Abbildung 49. a) Struktur des lichtgetriebenen unidirektionalen molekularen Rotors **141**.^[503] b) Rotation eines Glasstabs (5 x 28 μm) auf einem mit **141** dotierten Flüssigkristallfilm (1 Gew.-%). Die Bilder nach 0, 15, 30 und 45 s (von links nach rechts) zeigen die Drehung des Stabs im Uhrzeigersinn um 0°, 28°, 141° bzw. 226°. Maßstab 50 μm . Die Fotos sind mit freundlicher Genehmigung aus Lit. [503] wiedergegeben.

thermischen Relaxationsschritte bereits bei Raumtemperatur ab. Eine Bestrahlung des Films verschiebt die Mengenverhältnisse der Isomere, und wegen des unterschiedlichen Verdrehungsvermögens beider Isomere ändert sich die Ordnung im Flüssigkristall: Die Oberfläche ordnet sich in einer Rotationsbewegung um, die mit einem auf der Oberfläche ruhenden Glasstab nachgewiesen werden kann (Abbildung 49b). Nach zehnminütiger Bestrahlung kommt die Drehbewegung zum Stillstand, was auf das Erreichen eines photostationären Zustands hindeutet. Der gerichtete Fluss an Motormolekülen zwischen den Isomeren besteht fort, die Netto-Isomerenverteilung ändert sich aber nicht mehr (siehe Abschnitt 2.2). Nach Abschalten der Lichtquelle nimmt die Populationsdichte des „instabilen“ Isomers ab und das System kehrt zum Ausgangszustand zurück; dabei dreht sich der Glasstab in entgegengesetzter Richtung. Ähnlich wie bei der Farbverschiebung in Abschnitt 8.3.2 (Abbildung 46) resultiert dieser Effekt nicht aus einer Vorzugsrichtung des Motors. Die Ordnung im Flüssigkristall spiegelt vielmehr die Verteilung der Isomere des Dotierungsmittels zu einer be-

stimmten Zeit wider, während der Richtungssinn bei der Bewegung des Glasstabs durch die ursprüngliche Chiralität des Flüssigkristalls und des Dotierungsmittels gegeben ist.

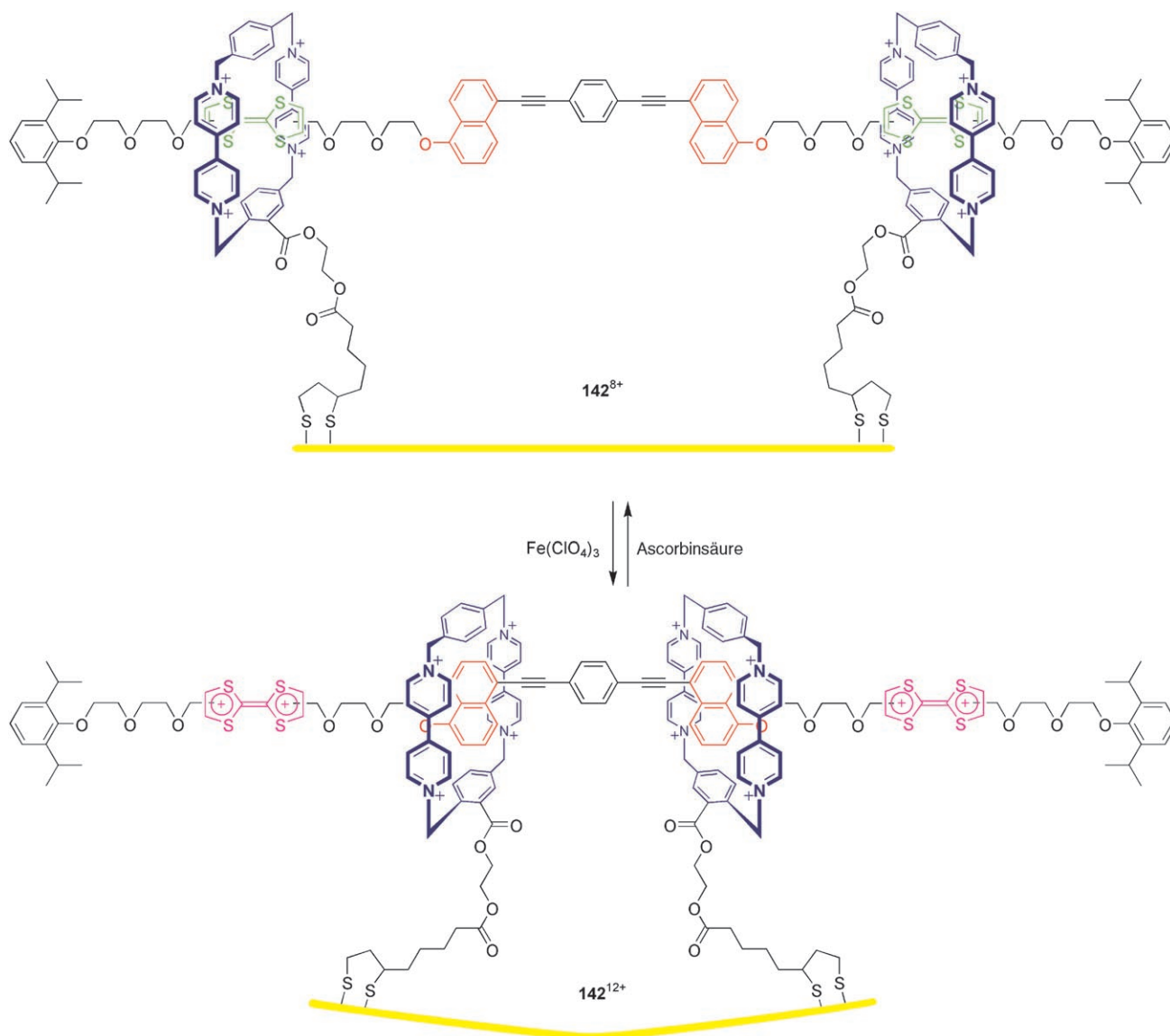
Bei leitfähigen Polymeren könnte die Längenänderung der Moleküle zum Wirkmechanismus polyanilinhaltiger elektrochemomechanischer Aktuatoren beitragen.^[504] Derzeit werden Verbindungen entwickelt, bei denen Konformationsänderungen gezielt mechanische Bewegungen auslösen. Ein Beispiel ist ein thiophenverknüpftes [8]Annulen, bei dem durch eine Änderung des Oxidationszustands zwischen gewinkelten und planaren Konformationen umgeschaltet werden kann.^[505] Wegen ihrer flexiblen Konformationen wurden Calix[4]arene als Scharniere in leitfähige Polymere auf Oligothiophenbasis eingebaut.^[506] Es wird vermutet, dass ein elektrochemisches Umschalten der π - π -Wechselwirkungen zwischen benachbarten Oligothiopheneinheiten zu mikroskopischen und makroskopischen mechanischen Bewegungen führen sollte, doch der genaue Mechanismus ist noch strittig.^[507]

Obleich bei dem dimeren Rotaxan in Abbildung 41 (Abschnitt 8.2.2) reversibel zwischen zwei unterschiedlich langen Isomeren umgeschaltet werden kann, war eine kooperative kohärente Bewegung in einer Probe von **130**, die zu einer makroskopischen Antwort führt, bisher nicht nachweisbar. Eine makroskopische mechanische Bewegung, die durch das Pendeln in einem Rotaxan ausgelöst wurde, wurde kürzlich erstmals beim elektroaktiven [3]Rotaxan **142**⁸⁺ nachgewiesen.^[508] Die Oxidation der TTF-Haltepunkte (grün \rightarrow rosa) führt zum Pendeln der Cyclophanringe zu den Hydroxynaphthalineinheiten (rot). Dabei verringert sich der Abstand zwischen den Ringen deutlich (Schema 85). Eine selbstorganisierte Monoschicht von **142**⁸⁺ wurde auf einer Anordnung von Mikrocantilever-Trägern abgeschieden, die auf einer Seite mit einer Goldschicht überzogen waren. Dieser Aufbau wurde dann in eine Fluidzelle eingebracht. Als Oxidationsmittel wurde $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ zur Lösung zugesetzt, und die gemeinschaftliche Cokonformationsänderung von etwa 6 Milliarden zufällig angeordneten Rotaxanmolekülen auf jedem Cantilever führte zu einer Krümmung des Trägers um etwa 35 nm. Nach der Reduktion mit Ascorbinsäure kehrte der Cantilever in seinen Ausgangszustand zurück. Der Prozess konnte mehrere Male wiederholt werden, die Amplitude nahm dabei aber langsam ab.^[509]

8.3.4. Mechanische Schalter beeinflussen Grenzflächeneigenschaften

Die Oberfläche eines Objekts bestimmt über zahlreiche Aspekte seines Verhaltens. Eine Veränderung der Flächeneigenschaften von außen könnte technologisch wichtig werden. Bei vielen stimulierbaren Oberflächen beruht die Änderung der Eigenschaften auf induzierten submolekularen Bewegungen.^[510]

Die Verankerung stimulierbarer Polymere auf festen Substraten führte zu Systemen mit schaltbaren Flächeneigenschaften. Dazu zählen auf Umgebungseinflüsse reagierende Hydrogele und Polyelektrolyte, lichtempfindliche azobenzolhaltige Polymere und dendritische Polymere sowie Blockcopolymere und gemischte Polymerbürsten, die auf die



Schema 85. Struktur von [3]Rotaxan 142^{8+} und Darstellung seiner Arbeitsweise als molekularer Aktuator.^[508]

Trennung von Mikrophasen reagieren. Über diese Verfahren, die die Musterbildung auf schaltbaren Oberflächen, die Benetzung, Haftung und die Steuerung weiterer Grenzflächeneigenschaften erlauben, wurde andernorts ausführlich berichtet.^[510,511] Die Verbindung dieser funktionellen organischen Systeme mit anorganischen und Biomaterialien, und besonders potenzielle Anwendungen, werden gegenwärtig untersucht.^[511d] Beispielsweise wurden Goldnanopartikel in ein lösungsmittlempfindliches Polymergel eingebracht, das sich auf einer Elektrode befand. Durch Verändern des Abstands der Nanoteilchen konnte die Leitfähigkeit der Grenzfläche gesteuert werden.^[512] Der Einschluss eines wärmeempfindlichen Polymers in einer porösen anorganischen Matrix lieferte einen schaltbaren molekularen Filter,^[513,514] und eine kovalent fixierte Monoschicht des gleichen Polymers wurde zur reversiblen Adsorption von Proteinen in einem integrierten Mikrofluidchip eingesetzt.^[515]

Die direkte Ablagerung dünner Filme kleiner bistabiler Moleküle auf festen Substraten kann ebenfalls zu interessanten Schaltphänomenen führen, bei denen die molekulare Bewegung sich zu einem großen makroskopischen Effekt verstärkt. Auf polaren Oberflächen wie Glimmer nehmen Monoschichten des amphiphilen Benzylamid-[2]Catenans **91** (Schema 53) unabhängig von der Art der Lösung, aus der sie abgeschieden werden, bevorzugt die Cokonformation Alkyl-**91** an.^[516] Wird die Ablagerung aus Aceton fortgesetzt, bilden sich Stapel monomolekularer Terrassen, die durch AFM gut erkennbar sind. Bei einer kontinuierlichen Abscheidung aus Chloroform induzieren die auftretenden Moleküle (die in diesem unpolaren Medium die Cokonformation Amido-**91** annehmen) eine Cokonformationsänderung auch im Film zu Amido-**91**, bei der Energie frei wird. Die Morphologie des Niederschlags ändert sich dabei stark: schwächere Wechselwirkungen mit dem Substrat führen zur vollständigen Zer-

störung des Films, und es bilden sich Stapel von mehreren Dutzend Nanometern Höhe.

Ein molekulares Rotaxan-Shuttle wurde mit mesoporösen Siliciumoxidpartikeln verbunden, auf denen es den Zugang zu Poren im Material steuerte (Abbildung 50); dies

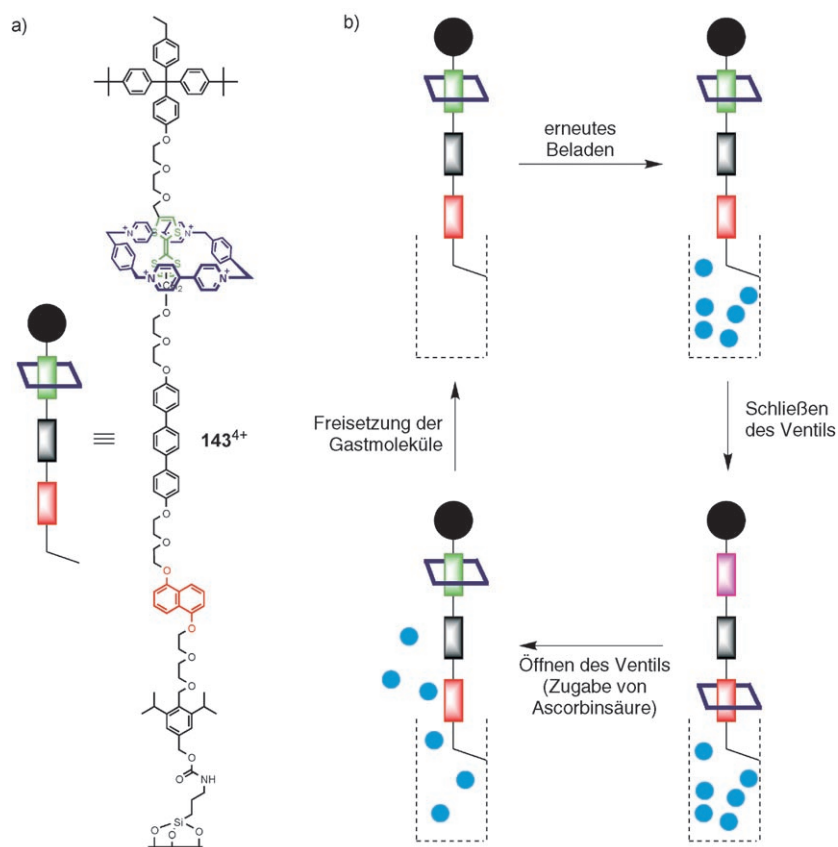


Abbildung 50. a) Struktur des bistabilen [2]Rotaxans 143^{4+} , mit dem ein reversibles molekulares Ventil realisiert wurde.^[517] b) Schema der Arbeitsschritte eines reversiblen molekularen Ventils. Farbcode: TTF⁺ violett, Gastmolekül hellblau.

ist das reversible Analogon zu einem früheren Versuch mit einem Pseudorotaxan (Abschnitt 8.1).^[517] Wenn sich der CBPQT⁴⁺-Ring am bevorzugten TTF-Haltepunkt aufhält, ist der Zugang zum Inneren der Nanopartikel nicht beschränkt, und Lösungsbestandteile können eindiffundieren. Nach einer chemischen Oxidation der TTF-Einheit pendelt der Ring näher zur Feststoffoberfläche und blockiert dann den Zugang zu den Poren. Bereits eingedrungene Moleküle werden dabei eingeschlossen. Bei der Reduktion der TTF-Einheit kehrt sich der Vorgang um.

Eine gute Möglichkeit zum Nachweis und zur anschließenden Übermittlung des Zustands beliebiger molekularer Schalter könnte die Umsetzung des Schalterzustands in ein elektrisches Signal sein.^[97s, 403e, 518] Bei einem molekularen Shuttle, dessen eines Achsende an der Oberfläche einer Goldelektrode befestigt war, gelang das bereits.^[519] Das photochemisch induzierte Pendeln eines Cyclodextrinrings näher zur Elektrodenoberfläche war dabei an einem schnelleren Elektronentransfer bei der Oxidation einer redoxakti-

ven Ferroceneinheit, die mit dem Cyclodextrin verbunden war, ablesbar. Mit einer Pendelbewegung wurden auch die experimentellen Befunde in einem System erklärt, bei dem das redoxaktive Enzym Glucoseoxidase über ein Rotaxan mit einer Elektrodenoberfläche verbunden ist.^[520] Enthielt das

Bauteil keinen Makrocyclus, war keine elektronische Wechselwirkung zwischen dem Enzym und der Elektrode nachweisbar. Mit dem makrocyclischen Cyclophan CBPQT⁴⁺ trat dagegen eine bioelektrokatalysierte Oxidation von Glucose ein. Vermutlich vermittelt das Cyclophan als Zweielektronenrelais die Elektronenübertragung zwischen Enzym und Elektrode. Wenn eine Reduktion des Rings die Charge-Transfer-Wechselwirkungen des Rings mit der Achse unterbindet, dann bewegt sich der reduzierte Ring wahrscheinlich auf die Elektrode zu. Dieser Mechanismus könnte auch in einem früher synthetisierten System ablaufen, bei dem der Ring das Relais zwischen einem photoelektroaktiven CdS-Nanopartikel und der Elektrode ist.^[521] Für ein strukturell einfacheres System (Schema 86) wurde eine elektrochemisch ausgelöste Pendelbewegung direkt nachgewiesen, durch die bei einigen Eigenschaften der funktionalisierten Elektrode Zustandsänderungen eintreten.^[522] Das Cyclophan lässt sich durch Anlegen geeigneter Spannungen an die Elektrode reversibel reduzieren und oxidieren. Chronoamperometrisch wurde gezeigt, dass der reduktive Elektronentransfer deutlich langsamer verläuft als der oxidative, was auf einen geringeren Abstand zwischen Elektrode und Makrocyclus im reduzierten Zustand hinweist. Die Positionstreuung des Makrocyclus war in beiden Zuständen innerhalb der Nachweisgrenze perfekt. Durch chronoamperometrische Kurzzeit-Experimente mit zwei Potentialstufen wurde die Kinetik des Pendelns (k_1 und k_2 in Schema 86) in jeder Richtung bei unterschiedlichen Temperaturen und Lösungsmittelviskositäten detailliert untersucht.^[522b] Impedanzspektroskopische Befunde

deuten auf unterschiedliche Kapazitäten der Doppelladungsschicht in beiden Zuständen hin; die abnehmende Ladung des Cyclophanrings und die Zugänglichkeit der alkylkettenhaltigen Achse beim Pendeln erhöhen die Hydrophobie der Elektrodenoberfläche. Dies wurde anhand eines Elektrolyttropfens auf der Elektrode nachgewiesen, dessen Kontaktwinkel sich änderte.^[522a]

Oberflächen mit besonderen und speziell mit schaltbaren Benetzungseigenschaften wurden in den letzten Jahren intensiver untersucht.^[523] Mit Monoschichten photochromer Schalter wurde die Benetzbarkeit von Oberflächen gesteuert.^[510] In Übereinstimmung mit früheren Rechnungen^[524] ändert sich die Konformation selbstorganisierter Monoschichten langkettiger Alkanthiole mit Carboxylat-Endgruppen bei Variation der elektrostatischen Potentiale. Dadurch wird die Hydrophobie der Oberfläche beeinflusst.^[525] Durch ein negatives Potential an der Goldoberfläche werden die Carboxylatgruppen abgestoßen, die Ketten strecken sich dann von der Oberfläche weg und diese wird stark hydrophil.

hin zu der Seite mit weniger *trans*-Isomer. Diese Bewegung ließ sich fortsetzen, indem der Tropfen mit Licht „gejagt“ wurde oder indem die Konzentration an *cis*-Isomeren an der Tropfenvorderseite durch eine gezielte Bestrahlung bei $\lambda = 365$ nm erhöht wurde. Anschließend konnte die Rückseite wieder bei 436 nm bestrahlt und ein neuer Zyklus begonnen werden. Insgesamt führte der Tropfen also eine schrittweise Bewegung aus. Einige Anwendungen dazu wurden bereits untersucht. So gelang es, eine millimetergroße Glaskugel mit dem Tropfen über die Oberfläche zu bewegen, eine Kapillare wurde funktionalisiert und Flüssigkeiten darin gezielt bewegt, und eine chemische Reaktion wurde ausgeführt, indem zwei Tropfen, die jeweils eines der beiden Reagentien enthielten, vereinigt wurden.^[536]

Auch lichtempfindliche Monoschichten eines molekularen Shuttles wurden zum Transport eingesetzt.^[537] Der gerichtete Transport von Diiodmethantropfen im Millimetermaßstab über eine Oberfläche (Abbildung 51) gelang durch die gelenkte Brown'sche Molekularbewegung von Bestandteilen des steuerbaren Rotaxans **145** (Schema 88), durch die Fluoralkylreste freigelegt oder abgeschirmt und so die Oberflächenspannung verändert wurde. Die kollektive Beeinflussung einer Monoschicht der molekularen Shuttles, die mit einer SAM von 11-Mercaptoundecansäure (11-MUA) auf einer Au(111)-Fläche verknüpft war (Abbildung 52), reichte

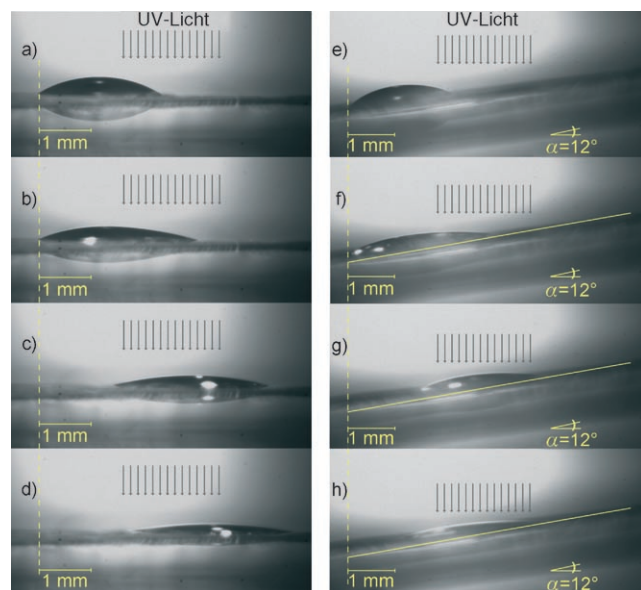
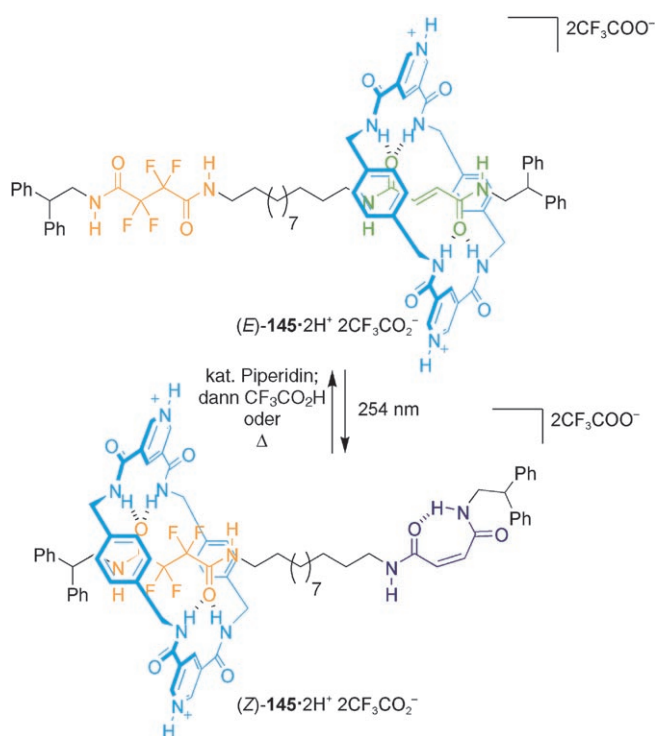


Abbildung 51. Fotos des durch Licht angetriebenen gerichteten Transports (Seitenansicht) eines 1.25- μ L-Diiodmethantropfens über die Oberfläche von (*E*)-**145**-11-MUA-Au(111) auf Glimmer. In a)–d) ist der Träger horizontal, in e)–h) um 12° geneigt.^[537] a) Vor der ersten Bestrahlung. b) Nach 215 s UV-Bestrahlung (20 s vor dem Transport) im markierten Bereich (rechtes Ende des Tropfens und benachbarte Oberfläche). c) Nach 370 s Bestrahlung (unmittelbar nach dem Transport). d) Nach 580 s Bestrahlung (im photostationären Zustand). e) Vor der Bestrahlung. f) Nach 160 s Bestrahlung (unmittelbar vor dem Transport) mit UV-Licht im markierten Bereich (dem rechten Ende des Tropfens und der benachbarten Oberfläche). g) Nach 245 s Bestrahlung (unmittelbar nach dem Transport). h) Nach 640 s Bestrahlung (photostationärer Zustand). Die Substratoberfläche ist in den Fotos (f)–(h) durch eine gelbe Linie kenntlich gemacht.



Schema 88. Stimulierte Positionsänderung des Makrocyclen im fluorierten molekularen Shuttle **145**·2H⁺.^[537]

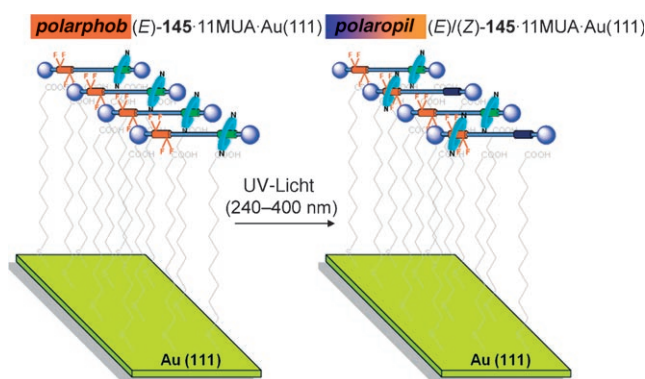


Abbildung 52. Eine lichtempfindliche Oberfläche aus fluorierten schaltbaren molekularen Shuttles.^[537] Das Rotaxan (*E*)-**145** mit ungeschützter Fluoralkylgruppe (orange) wurde auf einer selbstorganisierten Monoschicht von 11-Mercaptoundecansäure (11-MUA) auf einer Au(111)-Oberfläche physisorbiert, die auf einer Glas- oder Glimmerunterlage abgelagert worden war. Die Oberfläche aus (*E*)-**145**-11-MUA-Au(111) ist dann polarphob. Bei einer Bestrahlung mit 240–400 nm isomerisieren einige der *E*-konfigurierten Olefine zu den *Z*-Isomeren. Dabei verschieben sich die Rotaxanachsen um einige Nanometer und umschließen die Fluoralkaneinheiten. Die (*E*)/(*Z*)-**145**-11-MUA-Au(111)-Oberfläche wird dadurch polarophiler, und die Kontaktwinkel von Tröpfchen zahlreicher Flüssigkeiten ändern sich.

zum Antrieb mikrolitergroßer Tropfen aus, die sich eine Steigung mit einem Winkel von 12° hinauf bewegten (Abbildung 51 e–h). Die molekularen Maschinen arbeiten dabei effizient: Sie nutzen die Energie der isomerisierend wirkenden Photonen etwa zur Hälfte aus.

Durch kollektive submolekulare Bewegungen lassen sich also die makroskopischen Eigenschaften von Oberflächen verändern und damit Bewegungen makroskopischer Objekte induzieren.^[538] Die Änderung der freien Oberflächenenergie ist dabei relativ gering. Die Rauigkeit von Oberflächen kann sowohl ihre Hydrophobie als auch ihre Hydrophilie verstärken.^[523] Eine mikrostrukturierte Oberfläche, die mit einer lösungsmittlempfindlichen „Bürste“ aus einem Polymergemisch funktionalisiert wurde, kann einen hydrophilen und einen äußerst hydrophoben Zustand annehmen.^[539] Die reversible Umschaltung zwischen Superhydrophobie und -hydrophilie gelang auf statisch mikrostrukturierten^[540] und auf dynamisch nanostrukturierten Oberflächen.^[541] In beiden Fällen waren die Oberflächen mit einem wärmeempfindlichen Polymer beschichtet. Für eine spiropyranfunktionalisierte Oberfläche wurde die lichtinduzierte Änderung der Benetzbarkeit in ähnlicher Weise verstärkt.^[542] Bei der rauen Oberfläche änderte sich nicht nur der Kontaktwinkel bei Bestrahlung stärker als bei der glatten, sondern die Kontaktwinkelhysterese war auch kleiner, sodass ein Wassertropfen durch asymmetrische Bestrahlung über die Oberfläche bewegt werden konnte.

9. Künstliche biomolekulare Maschinen

9.1. Hybride biomolekulare Motoren

Motorproteine liefern Syntheschemikern nicht nur Anregungen für die Herstellung künstlicher Motormoleküle, sondern sie dienen auch als Prüfsteine. Umgekehrt können die immer komplexeren synthetischen Verbindungen vielleicht schon bald das Verständnis natürlicher Systeme erleichtern. Durch die Kombination vollständiger biomolekularer Motoren mit ihren erstaunlichen mechanischen Eigenschaften mit künstlichen Systemen wurden hybride Miniaturbauteile erhalten. Anfänglich diente dies nur dem Zweck, die mechanochemischen Mechanismen natürlicher Systeme besser zu klassifizieren. In heute als klassisch angesehenen Experimenten gelang der direkte Nachweis einer gerichteten Rotation von F_1 -ATPase auf Glasoberflächen, die durch die Hydrolyse von ATP angetrieben wurde.^[543] In kompletten F_0F_1 -ATPase-Komplexen konnte diese Bewegung auch auf den F_0 -Motor übertragen werden.^[544] Der umgekehrte Vorgang, die Synthese von ATP, gelang später durch ein physisches Drehen des F_1 -Motors in entgegengesetzter Richtung. Dies war die erste chemische Synthese, die durch eine gerichtete Kraft angetrieben wurde.^[545]

Derzeit wird der Einbau biomolekularer Motoren in künstliche Systeme untersucht, um nanomechanische Systeme zu erhalten, die durch funktionsfähige molekulare Motoren angetrieben werden.^[546] Dieses interessante Forschungsgebiet^[547] umfasst unter anderem die Kombination weicher organischer Stoffe aus funktionalisierten Molekülen mit harten anorganischen Komponenten und Trägermaterialien, die gentechnische Manipulation von Motorproteinen mit ausgewählten Funktionen, die mit synthetischen Komponenten wechselwirken, sowie die Entwicklung von Schaltern, die natürliche Motoren starten und ausschalten können.

In einer der ersten In-vitro-Untersuchungen zur Mechanochemie von Motorproteinen wurden auf festen Trägern immobilisierte Myosinmoleküle zum Transport von Actinsträngen über Oberflächen eingesetzt.^[548] Gegenwärtig wird die praktische Anwendbarkeit von Systemen untersucht, bei denen häufig Kinesin (oder Dynein) als Motor dient und Mikrotubuli die „Last“ sind.^[549] Eine Einsatzmöglichkeit ist natürlich der Transport von Lasten im Nanomaßstab, daher werden die Steuerung von Bewegungen sowie das Abfangen und die Freisetzung von Molekülen erforscht.^[11,547a,c] Temperaturempfindliche Polymere eignen sich als Steuerelemente für Motorproteine (siehe Abschnitt 8.3.3),^[476] seit kurzem ist aber bekannt, dass sich auch aus den Proteinen selbst polymere gelförmige Aktuatoren herstellen lassen. Insbesondere kann sich ein chemisch vernetztes Actingel in Gegenwart von ATP über ein vernetztes Myosin gel bewegen. Dabei erreicht es ähnliche Geschwindigkeiten wie das native Proteinagglomerat. Dies könnte einen Zugang zu Gel-Bauteilen eröffnen, die von Proteinmotoren anstelle von osmotischen Effekten angetrieben werden.^[550]

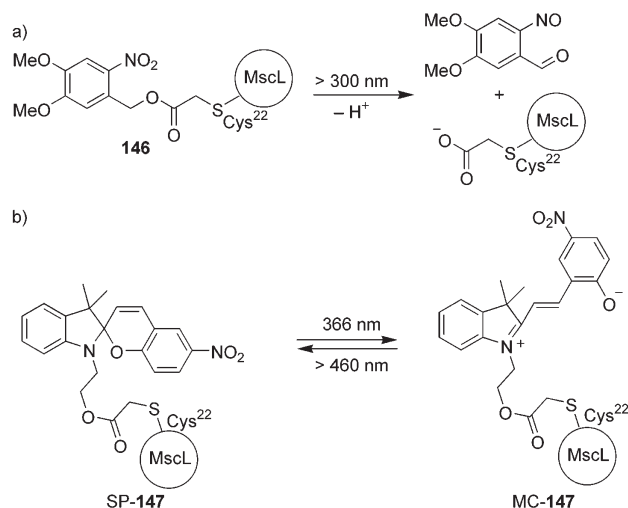
Wie auch bei vollsynthetischen Systemen wird jede makroskopische mechanische Anwendung biomolekularer Motoren wahrscheinlich den Parallelbetrieb einer riesigen Zahl molekularer Einheiten erfordern, wie ja auch die Bewegung des Beins eines Tieres das Ergebnis einer koordinierten Anstrengung vieler Millionen von Myosinmotoren ist. Kürzlich gelang die Selbstorganisation von Muskelzellen auf Mikrobauteilen aus Silicium. Der Vorteil beim Einsatz ganzer Zellen (hier Cardiomyozyten) zum Heranziehen von Muskelfaserbündeln ist, dass die ganze für kooperative Bewegungen erforderliche Maschinerie schon vorhanden ist. So wurde das erste Mikrobau teil erhalten, das sich als Folge der kooperativen Kontraktion von Muskeln selbständig bewegen kann.^[551]

Ein anderes lebhaftes Forschungsgebiet ist die biomolekulare Elektronik, bei der aus nativen und gentechnisch hergestellten Proteinen molekulare elektronische und photonische Bauteile hergestellt werden. Der elektronische Schaltvorgang beruht dabei häufig auf einer molekularen Bewegung, vor allem auf Systemen, die die photochromen und photoelektrischen Eigenschaften von Bakteriorhodopsin nutzen.^[552]

9.2. Membrangebundene Hybridmaschinen

Die Entwicklung synthetischer Ionophore und Ionenkanäle ist seit Jahrzehnten einer der Schwerpunkte der supramolekularen Chemie, und sogar Enantioselektivität und stimulierter Transport wurden erfolgreich umgesetzt.^[553] Biologische Kanalproteine wurden inzwischen auch in künstlichen Systemen implementiert und von außen gesteuert. Mechanisch beeinflussbare Kanäle mit großer Leitfähigkeit aus *Escherichia coli* (mechanosensitive channel of large conductance, MscL) sind homopentamere Proteinkanäle, die sich als Reaktion auf innere Drücke im Bakterium öffnen und einen unselektiven Ausstrom von Ionen und kleinen gelösten Bestandteilen ermöglichen.^[554] Der Einbau polarer oder geladener Reste an einer bestimmten Stelle im Protein kann aber

dazu führen, dass sich die Pore spontan öffnet.^[555] Einen an dieser entscheidenden Stelle der Aminosäuresequenz eingebrachten Cysteinbaustein verknüpften Feringa et al. mit einem künstlichen, auf Licht reagierenden Schalter.^[556] Dieser bestand aus einem Acetatrest, der durch eine photochemisch abspaltbare Gruppe geschützt war (Schema 89a).

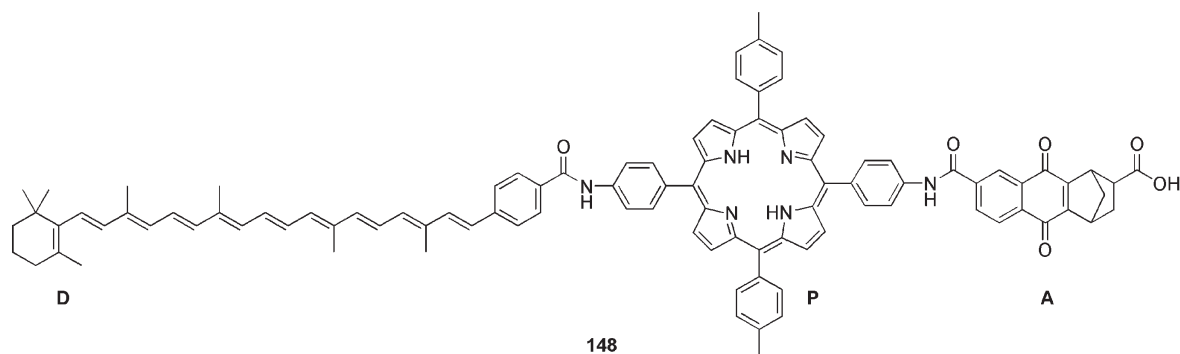


Schema 89. Strukturen der photochromen Schalter, mit denen a) irreversible und b) reversible, durch Licht ausgelöste mechanisch beeinflussbare Kanäle mit großer Leitfähigkeit (MscL) erhalten wurden.^[556] Da MscL-Kanäle Homopentamere sind, weist jeder Kanal fünf Zentren zur Bindung photochromer Einheiten auf.

Das so entstandene Hybrid **146** wurde in eine synthetische Lipidmembran eingebaut. Die Photolyse der Schutzgruppe lieferte freie Acetatreste; mit Patch-Clamp-Verfahren wurde die gleichzeitige Öffnung der Kanäle nachgewiesen. Durch Verknüpfen des Cysteinrests mit einem Spiropyran-Schalter wurde das reversible Analogon SP-**147** erhalten (Schema 89b). Auch hier wurde das Öffnen und Schließen des Kanals nachgewiesen, im zweiten Zyklus nahm die Zahl der sich öffnenden Poren allerdings deutlich ab. In einem Experiment strömte nach dem Öffnen der Kanäle ein Farbstoff aus Liposomen aus, der die eigene Fluoreszenz löscht. Bei Be-

strahlung nahm die Permeabilität deutlich zu, aber auch bei geschlossenen Kanälen war ein gewisser Ausstrom zu verzeichnen. In einer anderen Untersuchung wurden Azobenzolchromophore als reversible Hindernisse in Shaker-K⁺-Kanälen in den hippokampalen Neuronen von Ratten eingesetzt^[557] und so, wiederum in lebenden Zellen, ein Agonist mit einer Bindungsstelle in einem ligandengesteuerten Ionenkanal in Kontakt gebracht.^[558] Dies könnte ein allgemeiner Weg zu optisch schaltbaren Varianten allosterisch regulierter Proteine sein. Statt Aminosäureseitenketten nach der Synthese zu funktionalisieren, können Photoschalter auch chemisch als nichtnatürliche Aminosäuren anstelle endständiger Reste eingebaut werden. Auf diese Weise wurden photochemisch schaltbare Varianten des niedermolekularen Kanalpeptids Gramicidin hergestellt.^[559]

Der künstliche, durch Trägermoleküle vermittelte Transport von Ionen durch eine Membran kann mit Redoxreaktionen gekoppelt werden. Der Träger wird dann auf einer Seite der Membran oxidiert und auf der anderen reduziert, sodass seine Affinität für die transportierte Spezies je nach Ort modifiziert wird.^[560] Eine besonders beeindruckende Umsetzung dieses Ansatzes beruht auf dem Mechanismus der Energieumwandlung in der natürlichen Photosynthese, bei dem photochemisch ladungsgetrennte Zustände entstehen.^[561] Das künstlich hergestellte Photosynthesezentrum **148** (Schema 90) enthält Komponenten, die in der Natur vorkommen: einen Photosensibilisator auf Porphyrinbasis (P), ein Carotinoidpolyen als Elektronendonator (D) und ein Naphthochinon als Elektronenakzeptor; es liefert ladungsgetrennte Zustände des Typs D⁺-P-A⁻. Die gerichtete Insertion von **148** in Liposomenmembranen führt bei Bestrahlung mit Licht zu elektrochemischen Transmembranpotentialen. Dies ermöglicht eine ortsspezifische Kontrolle des Oxidationszustands für chinonhaltige Trägermoleküle, die gelöst vorliegen und frei in der Membran diffundieren. Bei einer Änderung des Oxidationszustands werden in Abhängigkeit von ihrer Nähe zur inneren oder äußeren Oberfläche der Membran der pK_s-Wert der Trägermoleküle^[562] oder ihre Bindungsaffinität für Calciumionen^[563] umgeschaltet. Dies erleichtert das Pumpen von Protonen oder Calciumionen durch diese „künstlichen Photosynthesemembranen“. Die Möglichkeit eines kontinuierlichen Betriebs des Protonentransportsystems und die gleichzeitige Entstehung einer



Schema 90. Mit dem künstlichen Photosynthesezentrum **148** wurden elektrische Transmembranpotentiale erzeugt, die die Energie für den Transport von Protonen^[562, 564] oder Calciumionen^[563] lieferten.

protonmotorischen Kraft wurden durch den Einbau intakter F_0F_1 -ATPase in die Membran nachgewiesen: In vitro wurde dann ATP synthetisiert.^[564]

Der gerichtete Elektronentransfer in diesen Systemen führt zu dem für Ionentransporte erforderlichen elektrochemischen Gradienten. Sie entsprechen daher mechanistisch den Redox- oder Mitchell-Schleifen, die bei natürlichen Transportphänomenen auftreten (Abschnitt 1.3).^[33] Andererseits konnten künstliche konformative Pumpen bisher nicht synthetisiert werden, mögliche Komponenten werden aber bereits entwickelt.^[565]

9.3. Schalter und Motoren auf DNA-Basis: Moleküle, die laufen können

Nicht nur ganze natürliche Maschinen oder Teile davon können in künstlichen Systemen eingesetzt werden, sondern auch bei den Materialien lässt sich eine Anleihe machen. Der Einsatz von Nucleinsäuren in Nanostrukturen ist im vergangenen Jahrzehnt in vielfältiger Weise untersucht worden.^[566,567] Nach einem ersten Bericht über die gesteuerte Wanderung von Verzweigungsstellen in doppelsträngiger DNA^[568] gelang die Synthese des ersten definierten konformativen Schalters großer Amplitude auf DNA-Basis. Hierbei wurde die Fähigkeit bestimmter DNA-Sequenzen genutzt, je nach Umgebung in rechtshändiger B- oder linkshändiger Z-Form vorzuliegen.^[569] Mit einer derartigen Sequenz wurden zwei starre, doppelsträngige „Double-Crossover“-DNA-Motive durch eine Brücke aus rechtshändiger DNA miteinander verbunden und so ein unverzweigtes mechanisches Bauteil erhalten. B-Z-Übergänge führten zu einer Verdrehung um die Zentraleinheit (und einer kleinen Längenänderung), bei der sich der Abstand zweier zueinander äquivalenter Punkte auf den „Armen“ änderte. Dieser umkehrbare Vorgang wurde anhand von FRET-Messungen zwischen Farbstoffen nachgewiesen, die mit den Armen verbunden waren.^[569]

Die Verbindung in Abbildung 53 wird nicht nur aus DNA aufgebaut, sondern benötigt zum Betrieb auch spezifische Oligonucleotide. Drei DNA-Stränge (A, B und C) organisieren sich selbst zu einem „relaxierten“ Addukt. Ein vierter Strang, der „Treibstoff“ F, ist zu den einsträngigen Regionen sowohl von A (rot) als auch von B (blau) komplementär. Die Hybridisierung dieser Strangabschnitte führt zur „geschlossenen“ Form. F enthält daneben aber auch ein Endstück aus acht Basen (rosa) am 3'-Ende, das als „Handgriff“ für einen „Abspaltstrang“ R dient, der zu F als Ganzem komplementär ist. An die Bindung von R an den Handgriff schließt sich die vollständige Hybridisierung beider Stränge unter Wanderung der Verzweigungsstelle an, sodass das doppelsträngige Abfallprodukt FR entsteht und die Maschine in ihren relaxierten Ausgangszustand zurückkehrt. Der Prozess ist nach FRET-Befunden reversibel, und mehrere Zyklen können durchlaufen werden; die Messungen deuten ferner darauf hin, dass sich die Abstände der Endpunkte in den beiden Formen um etwa 6 nm unterscheiden.^[570] Auf die gleiche Weise kann auch bei einem ähnlichen Bauteil zwischen einem relaxierten und einem „offenen“ Zustand umgeschaltet werden, die Zugabe

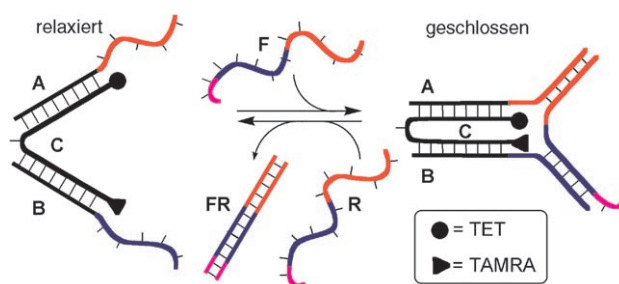


Abbildung 53. Der Einsatz von DNA-Pinzetten.^[570] Die Pinzette greift zu, wenn die beiden starren doppelsträngigen Bereiche (schwarz) durch die Hybridisierung mit einem Treibstoffstrang F zusammengebracht werden. Die Abspaltung von F und die Rückbildung geöffneter Pinzettenschenkel gelingen durch Zugabe eines Abspaltstrangs R, der zunächst an einen „Handgriff“ an F bindet. Dann wandert die Verzweigungsstelle so lange weiter, bis F vollständig abgespalten wurde; dabei bildet sich ein Duplexmolekül FR als Abfall. Zueinander komplementäre Strangteile sind in gleicher Farbe wiedergegeben. Die Striche symbolisieren schematisch die Paarung von Basen, sie stehen nicht für eine bestimmte Anzahl an Basen. TET = 5'-Tetrachlorfluoresceinphosphoramidit; TAMRA = Carboxytetramethylrhodamin.

von Treibstoffsträngen führt hier zu einer annähernd linearen Konformation.^[571] Schließlich wurden diese beiden Systeme auch zu einem Bauteil mit drei Zuständen kombiniert, das wiederholt über den flexibleren relaxierten Zustand zwischen den konformativ definierten offenen und geschlossenen Formen umgeschaltet wurde.^[572] Dass der Schaltvorgang zwischen zwei definierten Konformationen auch durch eine Hybridisierung ausgelöst werden kann, wurde in einem anderen Crossover-System nachgewiesen.^[573] Hier vollzieht ein Ende eines linearen Bauteils relativ zum anderen Ende eine 180°-Drehung. Aus diesem Bauteil wurden eindimensionale oligomere Anordnungen hergestellt, wobei ein DNA-Substituent mit starrer Struktur an jedes Monomer angehängt wurde. Die Bewegung beim Schaltvorgang wurde dann mithilfe von AFM als Änderung der relativen Orientierung der starren Untereinheiten registriert. Eine verwandte Verbindung wurde so entworfen, dass sich ein lineares DNA-Konstrukt streckt und kontrahiert.^[574] Dieser Baustein wurde in ein zweidimensionales DNA-Gitter integriert; sein Umschalten wurde zu einer reversiblen Veränderung der Gitterdimensionen eingesetzt und mit AFM beobachtet.

Die relative Orientierung angehängter funktioneller Einheiten lässt sich also durch das Öffnen, Schließen oder Verdrehen von DNA-Bauteilen verändern, ähnlich wie bei den cokonformativen Rotaxanschaltern (Abschnitt 8.2.2). Es wurde auch vermutet, diese Einheiten könnten mechanische Kräfte ausüben, wie die genannten Schalter (Abschnitt 8.3.3). Spezifische Oligonucleotide als Auslöser molekularer Bewegungen könnten für die Entwicklung komplexerer Maschinen vorteilhaft sein, die aus jeweils leicht unterschiedlichen molekularen Komponenten bestehen. Jede Maschine könnte dann selektiv durch ein bestimmtes Oligonucleotid stimuliert werden, wobei der Treibstoff auch Informationen zwischen Bediener und Maschine oder sogar zwischen einzelnen Maschinenteilen austauschen könnte. Nachteilig ist allerdings, dass bei jedem Arbeitszyklus ein doppelsträngiges Abfall-

stück entsteht und das System weiter verdünnt wird. Beide Faktoren führten in obigen Untersuchungen zur Abnahme der Fluoreszenz von Zyklus zu Zyklus. Ferner verläuft die Hybridisierung relativ langsam: Die Hälfte des Gesamtumsatzes ist gewöhnlich erst nach einigen Dutzend Sekunden erreicht.

Kürzlich wurde ein pH-steuerbarer konformativer DNA-Schalter synthetisiert (Abbildung 54).^[575] Bestimmte cytosin-

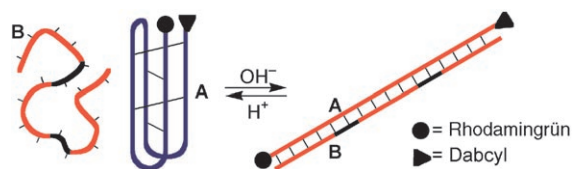


Abbildung 54. Eine über den pH-Wert steuerbare molekulare Quadruplex-Duplex-DNA-Maschine.^[575] In saurer Umgebung wird der cytosinreiche Strang **A** partiell protoniert und bildet dann das viersträngige, selbstkomplementäre *i*-Motiv, in dem die beiden Farbstoffe einander so nahe sind, dass ein FRET-Effekt auftritt. Bei steigendem pH-Wert werden die selbstkomplementären Wechselwirkungen abgeschaltet (blau → rot), und der Strang kann nun durch einen teilweise komplementären Strang **B** abgefangen werden. Dabei entsteht eine ausgedehnte Duplexstruktur, in der Fluorophor und fluoreszenzlöschende Gruppe weit voneinander entfernt sind, der FRET-Effekt ist daher nur schwach. Zueinander komplementäre Bereiche sind durch gleiche Farben gekennzeichnet; die Striche symbolisieren schematisch die Paarung von Basen, sie stehen nicht für eine bestimmte Anzahl an Basen.

reiche Stränge werden bei niedrigen pH-Werten partiell protoniert und bilden dann eine kompakte Quadruplex-Struktur, die als *i*-Motiv bekannt ist. Bei steigendem pH-Wert löst dieses sich auf, und die einsträngige DNA kann durch einen in der Lösung vorhandenen, teilweise komplementären Strang abgefangen werden. Nach der Abnahme der FRET-Intensität zwischen den Farbstoffresten zu schließen, entsteht dabei ein ausgedehnter Duplex. Sofern die Bindung zwischen beiden Strängen nicht zu stark ist, wird nach erneutem Ansäuern das *i*-Motiv zurückgebildet. Die Langzeitstabilität des Systems ist sehr gut (über 30 Zyklen), und jeder Schaltvorgang dauert nur etwa 5 s.^[576] Auch über zwei weitere Triplex-Duplex-Kontraktions-Ausdehnungs-Systeme wurde berichtet, die ebenfalls durch den Protonierungsgrad von Cytosin gesteuert wurden.^[577] Beide Systeme sind komplett eigenständig, alle Oligonucleotide (im einen Fall zwei Stränge, im anderen drei) bleiben in offener und geschlossener Form miteinander assoziiert. Auch Quadruplex-Duplex-Kontraktions-Ausdehnungs-Systeme wurden mit den beschriebenen Konkurrenzhybridisierungsverfahren erhalten.^[578] Durch die Kombination mit der Aptamertechnologie gelang die Herstellung einer Einheit, die reversibel ein Protein (den menschlichen Blutgerinnungsfaktor α -Thrombin) binden und freisetzen kann.^[579] Diese Systeme ähneln etwas den schaltbaren helicalen Oligomeren in Abschnitt 2.1.4.

Bei den meisten bisher beschriebenen Schaltern und Motoren sind wenigstens zwei nacheinander eingesetzte Stimuli für einen Arbeitszyklus erforderlich. Aus DNA wurde aber auch ein konformativer Schalter mit den zwei Zuständen „offen“ und „geschlossen“ erhalten, der ohne Eingriff von

außen kontinuierlich seinen Zyklus durchläuft, solange noch Treibstoff vorhanden ist.^[580] Die doppelsträngige cyclische Verbindung (Abbildung 55) besteht aus zwei Duplexschenkeln, die an einem Ende durch ein „Scharnier“ aus nur einer

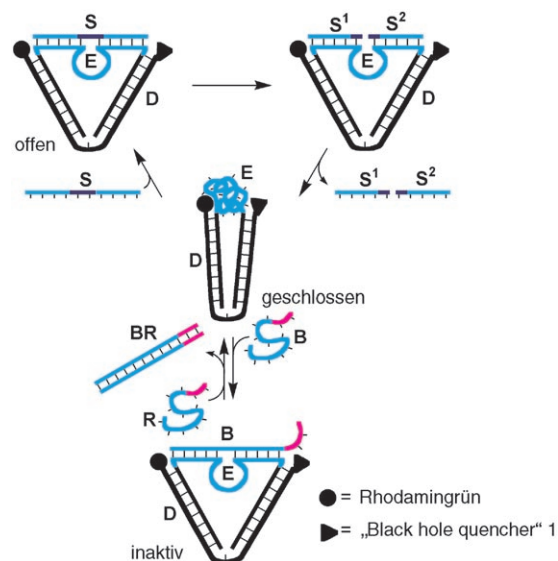


Abbildung 55. Eine autonome DNA-Maschine^[580,581] aus zwei DNA-Strängen **D** und **E**. Der einsträngige Bereich der Basen 10–23 des DNAzyms in **E** (hellblau) nimmt eine Knäuelkonformation ein und erzwingt damit eine „geschlossene“ Anordnung der Maschine. Die Bindung eines kombinierten DNA-RNA-Substrats **S** führt zum offenen Zustand der Maschine. Unter der anschließenden Einwirkung eines Enzyms auf das Substrat entstehen zwei Produkte **S¹** und **S²**, die beide nur schwach komplementär zum Enzymstrang **E** sind. Sie lösen sich daher ab, und die Maschine nimmt wieder die kompakte Konformation ein. Auch der Zusatz eines reinen DNA-Strangs **B**, der komplementär zum aktiven Zentrum ist, führt zur Entstehung der offenen Konformation, blockiert aber die enzymatische Aktivität. Durch eine konkurrierende Hybridisierung mit dem Abspaltstrang **R** lässt sich **B** wieder ablösen. Zueinander komplementäre Bereiche sind durch gleiche Farben gekennzeichnet; die Striche symbolisieren schematisch die Basenpaarung, sie stehen nicht für eine bestimmte Zahl an Basen.

Base, am anderen durch eine längere einsträngige Sequenz verbunden sind. Der einsträngige Teil **E** besteht aus 29 Basen, von denen die Basen 10–23 als DNA-Enzym (hellblau) RNA spalten können. Sind keinerlei Substrate, aber zweiwertige Kationen vorhanden, liegt es in geschlossenem Zustand und in einer aufgewickelten spulenförmigen Konformation vor. Substrate (**S**) für dieses DNAzym sind DNA-RNA-Chimären, die Abschnitten auf einer Seite des katalytischen Zentrums komplementär sind; die Hybridisierung erzwingt daher eine offene Anordnung. Das Substrat wird dann in die Fragmente **S¹** und **S²** gespalten, die nicht stark an **E** binden und abgestoßen werden. Danach kann sich der kompakte geschlossene Zustand erneut einstellen, und der Zyklus wird solange durchlaufen, bis der Treibstoff verbraucht ist.

Die autonome Maschine kann durch die Zugabe oder das Entfernen eines „Bremsstrangs“ **B**, der eine größere Affinität für **E** hat, aber selbst nicht gespalten werden kann, gestartet bzw. gestoppt werden (Abbildung 55).^[581] In einer anderen autonomen Einheit wurde elegant die topologische Situation

genutzt, durch die eine konkurrierende Hybridisierung kinetisch verhindert wurde.^[582] Dabei handelt es sich hier einfach um ein kurzes Oligonucleotid, das zwischen einem einsträngigen Zustand mit zufälliger Konformation und einem geordneten Duplexzustand oszilliert.

Wie bei kleinen organischen Molekülen besteht die Hauptschwierigkeit für DNA-Maschinen darin, eine gerichtete, schrittweise fortschreitende lineare oder Rotationsbewegung auszulösen. Vier Arbeitsgruppen hatten hier kürzlich unabhängig voneinander Erfolg,^[583] als erstes Seeman (Abbildung 56).^[584] Eine dreifache Crossover-Verbindung dient

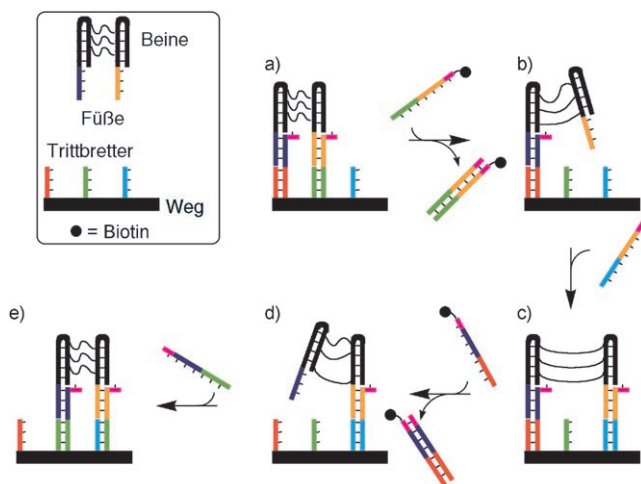


Abbildung 56. Ein nichtautonomer DNA-Läufer, der sich wie eine Raupe fortbewegt.^[584] Gleiche Farben kennzeichnen komplementäre Strangabschnitte, die Striche deuten die Basenpaarung an, stellen aber keine bestimmte Zahl an Basen dar. a) Anfangs sind beide „Füße“ des Läufers über „Kupplungsstränge“, die jeweils zum Fuß wie auch zum Trittbrett komplementäre Sequenzen aufweisen, mit der Schiene verbunden. b) Wird der Kupplungsstrang des Vorderfußes durch komplementäre Hybridisierung abgespalten (die an einem einsträngigen „Handgriff“ beginnt, rosa), wird der Fuß freigesetzt. Der Abspaltstrang enthält Biotin, der als Abfall gebildete Duplex kann daher leicht entfernt werden. c) Der Vorderfuß wird durch einen geeigneten Kupplungsstrang mit dem nächsten Trittbrett verbunden. d) Nun wird der Hinterfuß durch konkurrierende Hybridisierung seines Kupplungsstrangs freigesetzt. e) Schließlich wird der Hinterfuß mit dem erforderlichen Kupplungsstrang an der neuen Stelle fixiert.

dabei als starre Schiene, an die drei einsträngige „Trittbretter“ angebracht sind (rot, grün und hellblau). Aus zwei helicalen Domänen („Beinen“), die jeweils in einem einsträngigen „Fuß“ enden (dunkelblau und orange) und durch ein flexibles Zwischenstück verbunden sind, wurde ein zweibeiniger Läufer aufgebaut. Über „Kupplungsstränge“ aus einer zum Fuß und einer zweiten zum Trittbrett komplementären Sequenz ist der Läufer mit der Schiene verbunden. Anfangs sind beide Füße auf der Schiene verankert (Abbildung 56a); der vordere Fuß kann dann durch Abspaltung des Kupplungsstrangs angehoben werden (Abbildung 56b). Dies gelingt durch eine konkurrierende Hybridisierung, die wie für die einfacheren Maschinen an einem einsträngigen „Handgriff“ (rosa) ausgelöst wird. Durch Zugabe eines anderen Kupplungsstrangs wird dieser Fuß dann auf dem nächsten

Trittbrett abgesetzt (Abbildung 56c). Schließlich wird das Hinterbein freigegeben (Abbildung 56d), auf das gerade freigeordnete Trittbrett aufgesetzt und dort verankert (Abbildung 56e). Der Läufer kann durch eine ähnliche Reaktionsfolge in den Ausgangszustand zurückversetzt werden. Diese Bewegung, bei der das Hinterbein stets nachgezogen wird, wurde als „Raupegang“ bezeichnet (siehe Abschnitt 4.4). Das System enthält derzeit nur drei Trittbretter, daher ist die Bewegungsrichtung des Läufers zu allen Zeiten festgelegt, und es handelt sich eher um einen Positionsschalter als um einen Motor. Mit einer sich wiederholenden Sequenz dreier Anknüpfungspunkte könnte aber eine fortgesetzte gerichtete Bewegung möglich sein. Von entscheidender Bedeutung ist die Verknüpfung zwischen den beiden Beinen: Sie muss einerseits flexibel genug sein, um das grüne Trittbrett zu überspannen und die beiden anderen Zentren miteinander zu verbinden, darf aber nicht so flexibel sein, dass die Bewegung in der „falschen“ Richtung verlaufen kann (indem das Vorderbein zurückgezogen und dort verankert wird).

Auf ähnliche Weise erhielten Shin und Pierce einen zweibeinigen Läufer (Abbildung 57), bei dessen Gang das Hinterbein vor dem Vorderbein aufgesetzt wird (eine „Schreit“-Bewegung; siehe Abschnitt 4.4).^[585] Die Schiene besteht hier aus sechs Oligonucleotiden, die eine helicale „Leiter“ bilden, aus der in regelmäßigen Abständen vier einsträngige, 20 Basen lange Trittbretter hervorragen (rot, grün, hellblau und gelb). Der Läufer besteht aus zwei partiell komplementären Oligonucleotiden, die an einem Ende eine Helix aus 20 Basen bilden und am anderen Ende zwei einsträngige Beine aus 23 Basen aufweisen (dunkelblau und orange). Eine Reaktionssequenz aus der durch Kupplungsstränge vermittelten Bindung und Abspaltung durch kon-

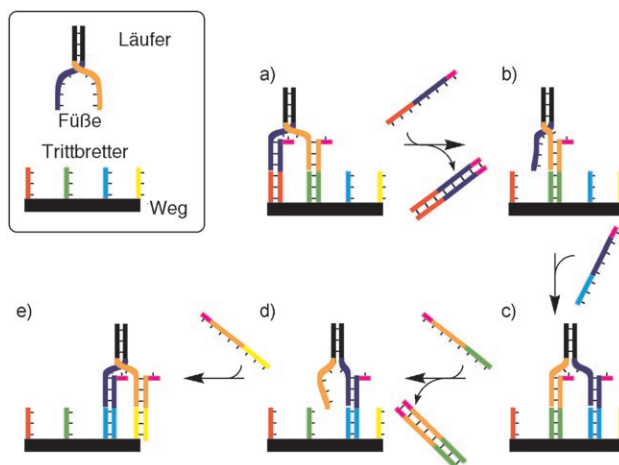


Abbildung 57. Ein nichtautonomer DNA-Läufer, der seinen Hinterfuß am Vorderfuß vorbeizieht.^[585] Gleiche Farben stehen für komplementäre Strangabschnitte, die Striche symbolisieren die Basenpaarung, ohne eine bestimmte Zahl an Basen zu spezifizieren. Durch sukzessive Zugabe eines Abspalt- und eines Kupplungsstrangs wird der Hinterfuß abgelöst und auf dem nächsten freien Trittbrett vor dem Läufer abgesetzt (zu Einzelheiten siehe Haupttext). Jedes Trittbrett ist mit einem anderen Fluorophor verbunden (nicht abgebildet) und jeder Fuß mit einer fluoreszenzlöschenden Einheit, die Vorwärtsbewegung des Läufers kann daher anhand von Messungen der Multiplex-Fluoreszenzlöschung aufgezeichnet werden.

kurrierende Hybridisierung führt zu einer gerichteten Gehbewegung (Abbildung 57).

Die gleichen Prinzipien unterliegen den beiden DNA-„Zahnradern“ von Ye und Mao, die sich unidirektional gegeneinander drehen können (Abbildung 58).^[586] Dieses System umfasst zwei DNA-Duplexringe, die aus einem zentralen ringförmigen Strang bestehen, der von drei unterschiedlichen geraden Strängen umgeben ist. Letztere weisen am Ende einen einsträngigen „Zahn“ auf. Die beiden Zahnräder können über je einen Zahn mit einem geeigneten Kupplungsstrang verbunden werden. Ein zweiter Kupplungsstrang kann dann zwei der verbleibenden Zähne verknüpfen. Nach Abspaltung des ursprünglichen Kupplungsstrangs bleibt eine Brücke zwischen den Zahnradern bestehen, diese haben sich aber, verglichen mit dem Anfangszustand, um 120° gedreht. Dieser Vorgang kann in beiden Richtungen bis zu einer vollen 360°-Umdrehung fortgesetzt werden.

Es gibt mehrere Ansätze für autonome fortschreitende DNA-Maschinen.^[587] Über das erste derartige System berichteten kürzlich Turberfield und Mitarbeiter.^[588] Der Läufer besteht dabei aus einem sechs Basen langen DNA-Fragment (rot in Abbildung 59), das sich in einer Reihe von Bindungs- und Abspaltungsschritten auf den drei Trittbrettern einer Schiene voran bewegt. Diese Reaktionen werden durch eine Ligase und zwei unterschiedliche Restriktionsendonucleasen

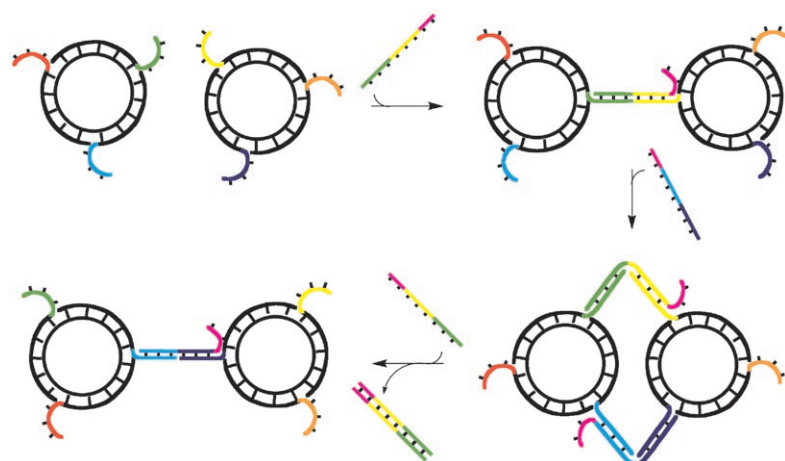


Abbildung 58. Unidirektionale korrelierte Rotation eines Paares von DNA-Zahnradern, die durch Hybridisierungsreaktionen angetrieben werden.^[586] Gleiche Farben kennzeichnen komplementäre Abschnitte; Striche deuten die Basenpaarung an, stehen aber nicht für eine konkrete Zahl an Basen.

katalysiert. Anfangs ist der Läufer mit dem Trittbrett **A** verbunden, er kann aber über ein drei Basen langes Endstück, das komplementär zu einem einsträngigen, freien Abschnitt am äußeren Ende von Trittbrett **B** ist, mit diesem hybridisieren (Abbildung 59b). Dabei entsteht ein Substrat für die T4-Ligase, unter deren Wirkung die beiden DNA-Abschnitte kovalent zu **A*B** miteinander verbunden werden (Abbildung 59c). Dadurch wiederum bildet sich ein Zentrum, das vom Restriktionsenzym PflM1 erkannt wird. Entscheidend ist hierbei die Selektivität des Schneidevorgangs: Der Läufer

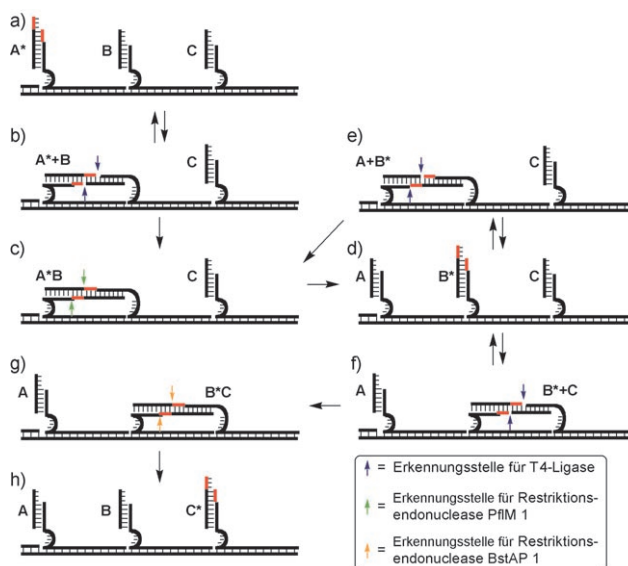


Abbildung 59. Ein unidirektionaler autonomer DNA-Läufer,^[588] der aus einer sechs Nucleotide langen Sequenz (rot) besteht. Die kovalente Verknüpfung des Läufers mit einem Trittbrett ist durch einen Stern gekennzeichnet, die Überbrückung zweier Trittbretter durch Hybridisierung durch ein Pluszeichen. Kovalente Verknüpfung zwischen zwei Trittbrettern: **X*Y**. Die Sequenzen der Trittbretter **A** und **C** waren identisch. Die Basenpaarung symbolisierende Striche stehen nicht für eine bestimmte Zahl an Basen.

wechselt stets auf das Trittbrett **B** über (Abbildung 59d), und das Zentrum, an dem die Restriktion ablief, wird zerstört. Anschließend könnten **B*** und **A** dann zwar unter Rückbildung von **A + B*** wieder hybridisieren (Abbildung 59e), und eine Verknüpfung zu **A*B** könnte eintreten, dies ist aber nur ein „Leerschritt“, denn danach ist nur eine erneute Spaltung unter Rückbildung von **B*** möglich. Die Selektivität der Restriktionsendonuclease führt also zu einer ratschenartigen Bewegung. Auch Trittbrett **C** weist den gleichen überstehenden Abschnitt aus drei Basen wie **A** auf, und eine weitere Hybridisierung in „Vorwärtsrichtung“ kann eintreten, dabei entsteht **B* + C** (Abbildung 59f). Auch am daraus resultierenden Komplex kann die T4-Ligase angreifen, und **B*C** wird gebildet (Abbildung 59g). **B*C** wird dann von einer zweiten Restriktionsendonuclease BstAP1 erkannt und zu **B** und **C*** gespalten (Abbildung 59h). Auch hier ist unter neuerlicher Bindung von **B** ein Leerschritt möglich, eine Spaltung zu **B*** tritt aber nicht ein, die Bewegung ist daher nicht umkehrbar. Bei diesem Gerät handelt es sich um eine Informationsratsche (siehe Abschnitt 1.4.2). Die freie Energie der Zustände **A***, **B*** und **C*** ist nahezu identisch und invariant; die Bewegungsrichtung ist kinetisch festgelegt (die Bewegung von links nach rechts ist schneller als diejenige in Gegenrichtung) und unabhängig davon, welches Trittbrett besetzt ist.

Inzwischen wurde noch über zwei weitere autonome Läufer berichtet.^[589,590] Beide Maschinen enthalten Schienen, an denen nahezu identische Trittbretter angebracht sind, und ein Enzym, das die Schiene an bestimmten Stellen schneiden kann, aber nur dann, wenn der Läufer darauf fixiert ist. Im

ersten System^[589] wird ein „Einkerbe-Enzym“ eingesetzt (Abbildung 60), also eine Restriktionsendonuclease, die an eine bestimmte Sequenz doppelsträngiger DNA bindet, anschließend aber nur die Spaltung eines Strangs katalysiert.

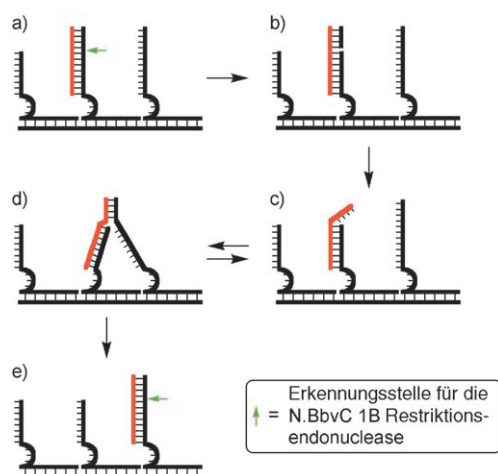


Abbildung 60. Ein autonomer DNA-Läufer (rot) auf halbem Weg von links nach rechts.^[589] Die Striche kennzeichnen schematisch die Basenpaarung, eine konkrete Zahl an Basen ist damit nicht gemeint.

Eine Hybridisierung des Oligonucleotids des Läufers mit einem einsträngigen Trittbrett liefert genau die Sequenz, die vom Enzym erkannt wird (Abbildung 60a), dieses spaltet das Trittbrett daher an einer Stelle, die acht Basen vom Ende entfernt ist (Abbildung 60b). Die Schmelztemperatur des entstehenden acht Basen langen Duplexfragments liegt unter der Reaktionstemperatur, deshalb dissoziieren die Stränge (Abbildung 60c). Mit dem am Läufer verbleibenden Teilstück kann dieser anschließend an das nächste Trittbrett binden (Abbildung 60d–e). Die Bewegung setzt sich in dieser Richtung fort, Rückwärtsschritte werden durch die sukzessive und irreversible Spaltung der bereits beschrittenen Trittbretter verhindert. Der Läufer kann auf jedem Trittbrett angehalten werden, indem eine Fehlstelle in das Erkennungsmotiv eingebaut wird. Beim zweiten System^[590] sind Läufer und Enzym identisch: ein 10–23-DNAzym, das demjenigen der autonomen Pinzetten in Abbildung 55 ähnelt. Die Trittbretter sind DNA-RNA-Chimären und die Duplexbildung mit dem Läufer führt direkt zur Spaltung des Trittbretts zwischen zwei RNA-Resten. Wie im vorigen Fall wird dabei ein Teil des Läufers freigelegt, der dann in Wechselwirkung mit dem nächsten Trittbrett treten kann, mit dem er kompatibel ist. Wie im vorigen Fall (Abbildung 59) ist auch bei diesen beiden Systemen die Laufrichtung durch eine extrem hohe Barriere für die Rückwärtsbewegung festgelegt. Anders als beim ersten Läufer zerstören diese Maschinen aber die Schiene hinter sich, die Bewegung ist daher vollständig irreversibel und die Schiene kann kein weiteres Mal eingesetzt werden. Bei jeder Spaltungsreaktion entsteht daher Oligonucleotid-„Abfall“.^[591]

Die raschen Fortschritte auf dem Gebiet von DNA-Maschinen belegen die Leistungsfähigkeit dieser programmier-

baren, selbstorganisierenden und Informationen enthaltenden molekularen Systeme.^[592] In der komplexen Umgebung lebender Organismen kommen Oligonucleotiden vielfältige Aufgaben zu. Auf der nächsten Entwicklungsstufe der künstlichen Systeme werden diese relativ einfachen Maschinen sicher mit anderen Nucleotidtechnologien kombiniert werden. Eine DNA-Pinzette, die mit derjenigen in Abbildung 53 eng verwandt ist, wurde bereits mit Genom-DNA zusammengebracht.^[593] In diesem System wird das genetische Material transkribiert, dabei entsteht ein mRNA-Strang, der als Treibstoff dient und die Pinzette selbständig zum Zugreifen bringt. Ein ähnlicher Prozess könnte den Abspaltungsstrang erzeugen; Mechanismen zur Regulierung der Gentranskription sind ebenfalls eingeführt worden. Auch auf einem anderen aufstrebenden Gebiet wurden DNA-Schalter bereits eingesetzt: beim Einsatz von DNA als Gerüsttemplat für kovalente Reaktionen.^[594] Dabei vermag ein durch den pH-Wert gesteuerter Duplex-Triplex-Schalter die Reaktivitäten zweier ähnlicher Amine bei einer Acylierung mit einer Carbonsäure umzukehren. All diese Maschinen nutzen nur einen Bruchteil der Strukturmerkmale und Fähigkeiten von DNA, und auch die Fabrikation von nanoskopischen Werkstoffen mit DNA-Templaten ist interessant.^[566a,f–h,592,595] Die mechanischen und Erkennungseigenschaften von DNA fanden kürzlich in Sensoren Anwendung. Insbesondere mit fluorophormarkierten haarnadelförmigen DNA-Sequenzen, so genannten „molekularen Leuchtfedern“, können Oligonucleotide spezifisch und sehr empfindlich nachgewiesen werden.^[596] Die Fähigkeit bestimmter DNA-Sequenzen, spezifisch an Proteine zu binden (häufig mit der Folge einer Konformationsänderung) wurde in einer DNA-Maschine genutzt, die nanomechanisch freie Bindungsenergien abschätzen kann.^[597] Ferner wurde ein DNA-Aptamer mit einem fluoreszierenden, komplementären Oligonucleotidstrang kombiniert; die Bindung des Aptamers an sein Ziel (in diesem Fall Adenosin) wird dann an der Freisetzung des markierten Strangs erkennbar.^[598] Der freigesetzte Strang kann gezielt so synthetisiert werden, dass er als Reaktion auf den Analyten mit einem anderen Oligonucleotid hybridisiert. Die Zugabe eines mit dem Gastmolekül reagierenden Enzyms dagegen versetzt das System wieder in den Ausgangszustand zurück. Oligonucleotide können also selektiv bestimmte Sequenzen in einem molekularen „Grundrauschen“ erkennen, ferner wurden die enzymatischen Verfahren der Molekularbiologie stark verfeinert. Beides zusammen ist der Grund für eine schnell wachsende Zahl von Systemen, in denen DNA-Moleküle logische und Rechenfunktionen übernehmen, und dies sowohl in vitro^[599] als auch in lebenden Zellen.^[600] Derartige Netzwerke könnten für die Steuerung komplizierterer mechanischer DNA-Maschinen wichtig werden.

10. Schlussfolgerungen und Ausblick

Wir haben hier zusammengefasst, wie die relative Anordnung von Komponenten in Molekülen durch Stimuli umgeschaltet, durch Drehung verändert, beschleunigt, verlangsamt und in einer Richtung vorangetrieben werden kann.

Dabei können sich die nanoskopischen und makroskopischen Eigenschaften des betreffenden Systems ändern. Ob man diese Verbindungen nun „Motoren“ und „Maschinen“ nennt oder klassisch als spezifisch ausgelöste konformative, konfigurative oder strukturelle Änderungen mit großer Amplitude ansieht, ist nicht maßgeblich. Wichtig ist der Unterschied (sowohl bezüglich des Wegs als auch der Auswirkungen) zwischen gesteuerten molekularen Bewegungen, die Eigenschaften modifizieren, und Verfahren, die sich lediglich auf Veränderungen funktioneller Gruppen oder der Elektrostatik stützen.

Zurzeit werden bei der Entwicklung synthetischer molekularer Maschinen zwei unterschiedliche Ansätze verfolgt: Der Ansatz mit „harter Materie“ versucht, mechanische Prinzipien und Bauweisen aus dem makroskopischen Bereich auf Moleküle zu übertragen. Stellvertretend hierfür stehen durch Felder angetriebene Rotoren sowie molekulare Gyroskope, Scheren und Schubkarren, aber auch Nanoautos. Dieser Ansatz vermeidet Reibung und bindende Wechselwirkungen weitgehend, und in starren Moleküle sollen alle Freiheitsgrade – außer denjenigen der gewünschten Bewegung – möglichst eingeschränkt werden. Die Energie wird durch eine gerichtete Kraft eingebracht, die die molekulare Maschine in der gewünschten Richtung bewegt, oder durch ein Drehmoment, das die Rotation bewirkt. Dieser Ansatz ist direkt an makroskopische Maschinen angelehnt, in denen Reibung und Anhaften ebenfalls reduziert sind. Schwanken, Schwingungen und unnötige Bewegung werden vermieden, da sie zu Energieverlust führen und die Effizienz der Maschine verringern.

Beim Ansatz mit „weicher Materie“ versucht man, chemische Prinzipien zu nutzen (selektive Stabilisierung und Destabilisierung bindender nichtkovalenter Wechselwirkungen, symmetrische Strukturen und kinetische/thermodynamische Kontrolle von Prozessen), um eine gerichtete molekulare Bewegung effizient herbeizuführen. Dieser Ansatz unterliegt beispielsweise unseren Studien zu Catenanen und Rotaxanen, aber auch den DNA-Läufern und ähnlichen Systemen. Gerichtete Bewegung entsteht durch eine Reaktionsfolge, in der unterschiedliche kovalent und nichtkovalent gebundene Anordnungen abwechselnd stabilisiert und destabilisiert werden. Hierbei wird Energie aufgewendet, um sicherzustellen, dass die Reaktionen in einer bestimmten Reihenfolge ablaufen. Die Bewegung ergibt sich aus dem Überschreiten einer Energiebarriere; die konformativen Änderungen werden am treffendsten als thermisch aktivierte Übergänge zwischen Zuständen beschrieben, die in einem lokalen Gleichgewicht vorliegen.

Der Vorteil des Ansatzes der „harten Materie“ besteht darin, dass wir die makroskopische Mechanik sehr gut verstehen. Daher können entsprechende mechanische Maschinen leicht konstruiert werden. Ein Nachteil dieser Maschinen ist, dass sie meist gegen physikalische und chemische Prinzipien ankämpfen müssen, die auf Teilchen ihrer Größe zutreffen. Der Ansatz mit „weicher Materie“ nutzt dagegen die natürlichen Rahmenbedingungen der Nanometerebene (siehe die Abschnitte 1.4.2, 1.4.3 und 4.4). Nachteilig wirkt sich aber aus, dass kein vertrautes makroskopisches Modell verfügbar ist. Die Beispiele aus der Natur sind aber zu

komplex und detailliert, als dass sie uns auf unserem derzeitigen Stand weiterhelfen könnten.

Dieser Aufsatz hat gezeigt, dass beide Ansätze bereits achtbare Erfolge erzielt haben, und dass sie sich nicht gegenseitig ausschließen. Kombinierte Ansätze werden in Zukunft immer wichtiger werden.

Allerdings haben die Aufregung über „chirurgische Nanobots“ und die Hysterie um den „grauen Schleim“ leider zu Kontroversen geführt und die Erwartungen an synthetische molekulare Maschinen gedämpft. In einem Kommentar^[601] zu den faszinierenden aktuellen Entwicklungen bei katalytisch angetriebenen Mikropartikeln (Abschnitt 6.1) wurde die Frage gestellt: „*Welches Problem benötigt zu seiner Lösung einen Nanomotor?*“ Um das technologische Potenzial gesteuerter molekularer Bewegungen einzuschätzen, sollte man sich klarzumachen, dass diese Frage bereits über Milliarden von Jahren immer wieder von der Evolution gestellt und beantwortet wurde: Nanomotoren und molekulare Maschinen bilden den Kern nahezu jedes wichtigen biologischen Prozesses. Die Natur hat sich nicht ohne guten Grund wiederholt für diese Lösung entschieden. Abgesehen von der Biologie nutzt keine der unzähligen modernen Technologien (ausgenommen die Flüssigkristalle) in irgendeiner Weise gesteuerte molekulare Bewegungen. Wenn wir erst Systeme aufbauen können, die zufällige dynamische Vorgänge gleichrichten und dies anderen Molekülteilen und der Umgebung kommunizieren können, wären vollkommen neuartige funktionelle Moleküle und Werkstoffe denkbar. Auch ein besseres Verständnis von Physik und Biologie wären die Folge.

Wir schließen uns dabei nicht der Sichtweise an, es werde für Synthesechemiker unmöglich sein, molekulare Maschinen zu entwickeln, die durch gesteuerte Bewegungen ähnliche Funktionen ausführen können wie komplexe biologische Maschinen. (Es wurden schließlich auch außergewöhnliche Erfolge in der homogenen und heterogenen Katalyse erzielt, ohne dass de novo Enzyme hätten entwickelt werden müssen.) Einige Anwendungen, bei denen molekulare mechanische Schalter eingesetzt wurden, um Aufgaben auf Oberflächen und in Lösung zu bearbeiten, sind bereits bekannt. Für weitere Fortschritte wird es hier allerdings noch zahlreicher neuer Synthesen und Methoden bedürfen. Erst in den vergangenen zehn Jahren hat die Synthese so große Fortschritte gemacht, dass die Strukturen, die zur Lenkung konformativer und cokonformativer Bewegungen erforderlich sind, aufgebaut werden können. Dies allein reicht aber allenfalls zur Herstellung der einfachsten molekularen Maschinen. Jede solche Maschine muss in der Lage sein, Ungleichgewichtskonformationen und/oder Cokonformationen zu manipulieren, seien es nun eigene oder die eines Substrats. Obwohl zahlreiche Verfahren entwickelt wurden, mit denen Bindungswechselwirkungen „an“- und „abgeschaltet“ werden können, ist relativ wenig darüber bekannt, wie die Kinetik durch äußere Stimuli variiert werden kann. Ganz unklar ist, wie dies in Systemen gelingen soll, bei denen kein Austausch zwischen Substrat und umgebendem Medium möglich ist.

In den Abschnitten 2.1.2, 2.2 und 4.6 haben wir die ersten unidirektionalen Motoren beschrieben, deren Funktion auf einer Rotation um Einfach- und Doppelbindungen sowie um

mechanische Bindungen beruht. Molekulare Systeme, die auf einen Stimulus hin Funktionen der Boole'schen Logik ausführen,^[252] sind wichtig für die Entwicklung von unterteilten oder mit Schnittstellen versehenen molekularen Maschinen, die ausgefeilter sind als heutige mechanische Schalter und Motoren. Die aktuelle Forschung zur molekularen Logik dreht sich zwar mehr um supramolekulare Systeme als um mechanische Bewegungen, die Erfolge weisen aber den Weg zum Aufbau nützlicher, komplexer Bauteile aus den relativ einfachen Komponenten molekularer Maschinen (Abschnitt 4.4).

Neue Synthesemethoden führen fast immer zu Fortschritten bei Messverfahren und apparativer Ausstattung. Spektakuläre Erfolge in der Spektroskopie^[602] und bei der Manipulation einzelner Moleküle (siehe Abschnitt 7) haben die Untersuchung molekularer Maschinen bereits stark beeinflusst, weitere Verbesserungen sind in den nächsten Jahren sehr wahrscheinlich.

Trotz der Einfachheit der aktuellen Generation synthetischer molekularer Maschinen werden mögliche Anwendungen zur Abarbeitung von Aufträgen bereits untersucht. Anregungen und Hilfen resultieren wiederum aus einem besseren Verständnis biologischer Motorproteine und der Informationsverarbeitung sowie den bemerkenswerten Leistungen der modernen Mikroelektronik und des Ingenieurwesens. Synthetische mechanische Maschinen werden aber immer andere Charakteristika, Stärken und Schwächen haben als ihre Pendants auf anderen Größenskalen. Wie auch bei vielen anderen bahnbrechenden Entwicklungen in der Wissenschaft, von der Elektrizität über die bemannte Raumfahrt und Computer bis zum Internet, ist ganz am Anfang (und genau dort stehen wir experimentell gesehen) noch unklar, wie synthetische molekulare Maschinen die Technik verändern werden. Auf kurze Sicht erscheinen Veränderungen der Eigenschaften von Oberflächen, Schalter und Speichergeräte besonders interessant. Schwieriger wird die Umsetzung der Energiezufuhr zu einer molekularen Maschine in den gerichteten Transport einer Ladung oder das Pumpen eines Substrats gegen einen chemischen Gradienten. Bei der Organisation und Ansteuerung von molekularen Maschinen auf Oberflächen und an Grenzflächen sind in naher Zukunft besonders wichtige Fortschritte zu erwarten.

Der Umfang dieses Aufsatzes belegt die multidisziplinäre Natur des Themas. Wir hoffen, es wird für Biologen interessant sein zu sehen, welche Einblicke in die Abläufe bei komplexen Motorproteinen sich aus der Untersuchung einfacherer molekularer Analoga ergeben. Mathematiker und Physiker erfahren, was Synthesechemiker können (und was noch nicht) und welche molekularen Designansätze ihren Theorien entspringen. Wir hoffen, dass es auch für Materialwissenschaftler und Oberflächenspezialisten faszinierend sein wird, welche molekularen Maschinen verfügbar sind, deren Organisation, Charakterisierung und Anwendung sie erwägen können. Auch für Ingenieure wird es interessant sein, mehr über die möglichen Auswirkungen der Eigenschaften und mögliche Stimuli für Moleküle an der Schnittstelle zur Umwelt zu erfahren. Vor allem aber hoffen wir, dass dieser Beitrag Chemiker aller Fachrichtungen zur Erforschung eines unbekannten Gebiets anregen wird, in dem mancher wissenschaftliche Schatz verborgen sein dürfte.

Addendum (22. September 2006)

Seit der Annahme dieses Aufsatzes zur Publikation hat das Forschungsgebiet weitere Fortschritte gemacht. Die Faszination synthetischer molekularer Maschinen zeigt sich im Erscheinen kurzer Übersichten, die aktuelle Entwicklungen auf bestimmten Teilgebieten beleuchten: konformatives Schalten in Cavitanden,^[603] konformative Steuerung durch stereochemische Relais,^[604] Chiralitätsschaltung,^[605] lichtinduzierte Maschinen,^[606] schaltbare molekulare Shuttles,^[607] Übergangsmetalle in molekularen Maschinen,^[608] kristalline molekulare Maschinen,^[609] selbständige Fortbewegung,^[610] elektromechanische molekulare Bausteine mit elektronischen Funktionen,^[611] Ausrichten flüssigkristalliner Phasen,^[612] flüssigkristalline Elastomere als Aktuatoren^[613] und Biomotoren für Selbstorganisationsprozesse.^[614]

Experimente und theoretische Untersuchungen haben interessante Effekte für Ratschensysteme gezeigt, in denen wechselwirkende Partikel sich auf derselben Potentialfläche bewegen.^[615] Derzeit sind Polyrotaxane so gut wie nicht unter den synthetischen molekularen Maschinen vertreten, diese ineinandergreifenden Architekturen könnten aber in Zukunft interessant werden. Das lange bekannte Konzept korrelierter Konformationsbewegungen wird auch heute noch weiter entwickelt;^[616] eine Untersuchung zeigte beispielsweise die Wirkung eines molekülorbitalgesteuerten Getriebes bei einer sigmatropen Umlagerung.^[616c] Auch zu den jüngeren molekularen Gyroskopen liegen neue Beispiele vor, deren Dynamik interessant sein könnte.^[617] STM-Untersuchungen zeigten, dass die Rotation einzelner Moleküle eines Porphyrinderivats auf einer Silberoberfläche reversibel geschaltet werden kann, wenn ein kleines Molekül als Nabe zugegeben wird.^[618] Auf der Grundlage eines sterisch stark beanspruchten Alkens wurde ein Lumineszenzschalter mit drei Zuständen erhalten. Rote und blaue Fluoreszenz sowie ein nicht-fluoreszierender Zustand sind durch Einwirkung von Licht, Wärme und Elektronen gezielt zugänglich.^[619] Im Zuge der systematischen Erforschung unidirektionaler Motoren wurde eine zweite Generation sterisch überladener Alkene beschrieben,^[620] der auch der schnellste bekannte Rotator angehört.

Das Verständnis und die Charakterisierung isolierter molekularer mechanischer Schalter sind mittlerweile so weit fortgeschritten, dass komplexere Konstrukte mit einer Reihe grundlegender Funktionen denkbar werden. Aida und Mitarbeiter nutzten eine Konformationswechsel durch Isomerisierung einer Azobenzoleinheit an einem Metallocen als Angelpunkt, um die relative Anordnung zweier Porphyrin-substituenten festzulegen. Diese regulierten wiederum die Konformation einer kinetisch gebundenen Gastspezies.^[621] In einem verwandten System wurde ein auf Licht ansprechendes Gastmolekül beeinflusst, um zwischen zwei kinetisch stabilen Konformationen des Wirtmoleküls zu schalten.^[622] Eine makroskopische Maschine diente als Vorbild bei der Konstruktion eines vielversprechenden molekularen „Nanoautos“, das in Lösung charakterisiert wurde; das Modell verbindet die Merkmale der ursprünglichen, durch eine STM-Spitze angetriebenen Moleküle mit einem sterisch befrachteten Alken als molekularem Motor.^[623]

Bei Schaltern mit Rotaxan-Einheiten wurden unter anderem folgende Fortschritte erzielt: die ersten quantitativen Kraftspektroskopiemessungen zu Wechselwirkungen zwischen den Komponenten eines Shuttles,^[624] die Charakterisierung amphiphiler Shuttles an der Luft/Wasser-Grenzfläche^[625] und die Herstellung fester elektronischer Funktionseinheiten aus Monoschichten,^[626] Rechnungen und Experimente zum Mechanismus von Festkörper-MSTJs^[627] und Fortschritte beim Aufbau eines elektrisch betriebenen Aktuators aus solchen Rotaxanen.^[628] Das Gebiet dynamischer ineinandergreifender Moleküle wurde um ein neuartiges Rotaxan bereichert, dessen Komponenten sich bei Temperaturerhöhung weniger gegeneinander bewegen, da sich zwischen Makrocyclen und Achse reversibel Iminbindungen bilden.^[629]

Das mechanische^[630] und elektrostatische^[631] Ineinanderschieben von MWNTs wurde kürzlich in einem abstimmbaren Nanoresonator bzw. einem nanoelektromechanischen Schalter angewendet. Auch Aktuatoren aus Polymermaterialien haben sich im Hinblick auf mögliche Anwendungen weiterentwickelt. Die Entdeckung stimulierbarer biochemisch abbaubarer Hydrogele,^[632] die auf wichtige biologische Analyte im entsprechenden Medium^[633] ansprechen, sollte sich als wichtiger Fortschritt erweisen. Beim Optimieren bekannter Aktuormaterialien sind die Steuerung der Brennweite flüssiger Mikrolinsen^[634] durch stimulierbare Hydrogele zu erwähnen. Gleichfalls interessant ist die direkte Umwandlung von chemischem Potential in Arbeit an Brennstoffzellenelektroden aus ladungs- oder wärmegetriebenen Aktuormaterialien (aus Schichten von Kohlenstoffnanoröhren bzw. einer Legierung mit Formgedächtnis).^[635]

Mithilfe von STM wurden Konformationsänderungen in einzelnen Chlorophyll-a-Molekülen als Folge der Injektion von Elektronen untersucht; dabei war ein vierstufiger Schaltmechanismus erkennbar.^[636] Weitere Modifizierungen an MscL-Kanalproteinen führten zu einem abstimmbaren pH-empfindlichen Ventil, das in Wirkstofftransportsystemen Anwendung finden könnte,^[637] und ein vollsynthetisches Peptid erzeugte schaltbare Kanäle, die sich in Gegenwart von Eisen(III)-Ionen öffnen.^[638] Mikrotubuli, die entlang Kinesin-beschichteter Kanäle transportiert werden, können durch ein äußeres elektrisches Feld zu Verzweigungsstellen in den Kanälen dirigiert werden.^[639] Ein pH-empfindlicher DNA-Konformationsschalter wurde unlängst auf einem festen Substrat verankert und mit einer oszillierenden chemischen Reaktion gekoppelt, die seine Funktion antreibt.^[640] Ein bemerkenswertes System aus selbstorganisierten aromatischen Chromophoren kann schließlich eine Lipiddoppelschicht überspannen und ein photoinduziertes elektrisches Potential erzeugen. Auf diese Weise gelang die Reduktion von Chinonen, die in Vesikeln aus der Membran eingeschlossen waren, unter Bildung eines transmembranären Protonengradienten. Durch Zugabe einer intercalierenden aromatischen Verbindung wurde der Komplex irreversibel zerstört; an seine Stelle trat ein Ionenkanal, über den der Protonengradient abgebaut wurde.^[641] Das mag streng genommen noch keine synthetische Ionenpumpe sein, doch man ist auf einem guten Weg!

In den ersten vier Jahrzehnten der supramolekularen Chemie wurde vor allem die Veränderung von Molekül-

strukturen unter thermodynamischer Kontrolle untersucht.^[169a] Komplexe funktionsfähige molekulare Maschinen können nur synthetisiert werden, wenn neuartige Verfahren der supramolekularen und molekularen Chemie zur Steuerung und zum Betrieb fern des Gleichgewichts entwickelt werden. Die Prinzipien hierfür wurden in den Abschnitten 1.4.2 und 4.4 umrissen.

D.A.L. und F.Z. danken allen gegenwärtigen und früheren Mitarbeitern ihrer Arbeitsgruppen für ihre Ideen, ihre Kreativität und ihren Enthusiasmus in den letzten 15 Jahren. Wir danken auch den britischen und italienischen Institutionen, die uns gefördert haben, sowie der EU und dem Carnegie Trust für ihre großzügige Unterstützung unserer Forschungen auf dem Gebiet molekularer Motoren und Maschinen.

Eingegangen am 5. Dezember 2005

Online veröffentlicht am 29. November 2006

Übersetzt von Dr. Jürgen Eckwert, Seeheim-Jugenheim

- [1] a) R. P. Feynman, *Eng. Sci.* **1960**, *23*, 22–36; b) A. P. Davis, *Nature* **1999**, *401*, 120–121; c) V. Balzani, A. Credi, F. M. Raymo, J. F. Stoddart, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 3484–3530; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3349–3391; d) B. L. Feringa, *Nature* **2000**, *408*, 151–154; e) Sonderheft über „Molecular Machines“: *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 409–522; f) Band über „Molecular Machines and Motors“: *Struct. Bonding (Berlin)* **2001**, *99*, 1–281; g) V. Balzani, A. Credi, M. Venturi, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 5524–5532; h) V. Balzani, M. Venturi, A. Credi, *Molecular Devices and Machines. A Journey into the Nanoworld*, Wiley-VCH, Weinheim, **2003**; i) C. J. Easton, S. F. Lincoln, L. Barr, H. Onagi, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 3120–3128; j) C. P. Mandl, B. König, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 1650–1652; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 1622–1624; k) G. S. Kottas, L. I. Clarke, D. Horinek, J. Michl, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 1281–1376; l) K. Kinbara, T. Aida, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 1377–1400; m) E. R. Kay, D. A. Leigh in *Functional Artificial Receptors* (Hrsg.: T. Schrader, A. D. Hamilton), Wiley-VCH, Weinheim, **2005**, S. 333–406; n) Band über „Molecular Machines“: *Top. Curr. Chem.* **2005**, *262*, 1–236. Aktueller Überblick zu molekularen Maschinen aus der Sicht der Physik: o) Themenheft über „Molecular Motors“: *J. Phys.: Condens. Matter* **2005**, *17*, S3661–S4024.
- [2] Dies ist keinesfalls als Kritik der zuerst verwendeten Terminologie aufzufassen. Diese Experimente und die Aussicht, Maschinen molekularer Größe herzustellen, begeisterten eine ganze Chemikergeneration. Sprache kann immer nur im Zusammenhang mit dem aktuellen Wissen eingesetzt werden.
- [3] E. R. Kay, D. A. Leigh, *Nature* **2006**, *440*, 286–287.
- [4] a) R. E. Smalley, *Sci. Am.* **2001**, *285*(3), 68–69; b) G. M. Whitesides, *Sci. Am.* **2001**, *285*(3), 70–75; c) Korrespondenz zwischen R. E. Smalley und K. E. Drexler, *Chem. Eng. News* **2003**, *81*(48), 37–42.
- [5] Physiker unterscheiden manchmal zwischen thermischen Ratschen und Motoren, denn erstere tragen keine Last. Da die Mechanismen identisch sind, ist diese Unterscheidung beim chemischen Design unerheblich.
- [6] „Motormoleküle“ können auch als Schalter wirken; mit der Änderung der Position oder Verteilung der Komponenten kann ein System abhängig vom Zustand beeinflusst werden (siehe Abschnitte 8.3.2 und 8.3.3).
- [7] a) R. Brown, *Philos. Mag.* **1828**, *4*, 171–173; b) R. Brown, *Edinb. New Philos. J.* **1828**, *5*, 358–371; c) R. Brown, *Philos. Mag.* **1829**, *6*, 161–166; die Aufzeichnungen von Brown über

- diese Untersuchungen wurden auch abgedruckt in d) R. Brown in *The Miscellaneous Botanical Works of Robert Brown*, Bd. 1 (Hrsg.: J. J. Bennett), Ray Society, London, **1866**, S. 463–486; eine moderne Rekonstruktion der Originalexperimente: e) B. J. Ford, *Microscope* **1992**, 40, 235–241.
- [8] A. Einstein, *Ann. Phys.* **1905**, 17, 549–560; abgedruckt in *Einstein's Annalen Papers: The Complete Collection 1901–1922* (Hrsg.: J. Renn), Wiley-VCH, Weinheim, **2005**, S. 182–193.
- [9] J. Perrin, *Atoms* (englische Übersetzung: D. L. Hammick), 2. Aufl. in engl., Constable & Co., London, **1923**.
- [10] Detailliertere Berichte über diese Entdeckungen und ihren Einfluss auf die Wissenschaft: a) M. D. Haw, *J. Phys.: Condens. Matter* **2002**, 14, 7769–7779; b) G. Parisi, *Nature* **2005**, 433, 221–221; c) M. Haw, *Phys. World* **2005**, 18(1), 19–22; d) P. Hänggi, F. Marchesoni, *Chaos* **2005**, 15, 026101; e) J. Renn, *Ann. Phys.* **2005**, 14, S23–S37; abgedruckt in: *Einstein's Annalen Papers: The Complete Collection 1901–1922* (Hrsg.: J. Renn), Wiley-VCH, Weinheim, **2005**, S. 23–37.
- [11] *Molecular Motors* (Hrsg.: M. Schliwa), Wiley-VCH, Weinheim, **2003**.
- [12] R. D. Astumian, P. Hänggi, *Phys. Today* **2002**, 55(11), 33–39.
- [13] R. A. L. Jones, *Soft Machines: Nanotechnology and Life*, Oxford University Press, Oxford, **2004**.
- [14] Nachdrucke der wichtigsten Artikel und Kommentare zu einigen Aspekten des Maxwell'schen Dämons: *Maxwell's Demon 2. Entropy, Classical and Quantum Information, Computing* (Hrsg.: H. S. Leff, A. F. Rex), Institute of Physics Publishing, Bristol, **2003**.
- [15] Die ersten schriftlichen privaten (a) und veröffentlichten Äußerungen (b) über den „Temperaturdämon“ sind: a) J. C. Maxwell, *Letter to P. G. Tait, 11 December 1867*; zitiert in C. G. Knott, *Life and Scientific Work of Peter Guthrie Tait*, Cambridge University Press, London, **1911**, S. 213–214; Nachdruck in *The Scientific Letters and Papers of James Clerk Maxwell Bd. II 1862–1873* (Hrsg.: P. M. Harman), Cambridge University Press, Cambridge, **1995**, S. 331–332; b) J. C. Maxwell, *Theory of Heat*, Longmans, Green & Co., London, **1871**, Kap. 22; c) Maxwell erwähnte in einem späteren Brief an Tait (vermutlich von Anfang 1875) einen „Druckdämon“; zitiert in C. G. Knott, *Life and Scientific Work of Peter Guthrie Tait*, Cambridge University Press, London, **1911**, S. 214–215; Nachdruck in *The Scientific Letters and Papers of James Clerk Maxwell Bd. III 1874–1879* (Hrsg.: P. M. Harman), Cambridge University Press, Cambridge, **2002**, S. 185–187; „Über Dämonen... Ist die Herbeiführung eines Temperaturunterschieds ihr einziger Sinn? Nein, denn weniger intelligente Dämonen können sowohl Druck- wie Temperaturunterschiede erzeugen, indem sie einfach alle Teilchen in einer Richtung passieren lassen, alle in Gegenrichtung aber aufhalten. Der Dämon wird so zu einem Ventil.“ Etwas formaler würde ein Druckdämon in einem System, das mit einem Reservoir konstanter Temperatur verbunden ist, einzig dem Wärmespeicher Energie entziehen und damit Arbeit verrichten (siehe Szilards Maschine, Abb. 2 und Lit. [17]). Dies widerspricht der Kelvin-Planck-Formulierung des 2. Hauptsatzes, während der Temperaturdämon der Definition von Clausius entgegensteht.
- [16] a) M. von Smoluchowski, *Phys. Z.* **1912**, 13, 1069–1080; b) M. von Smoluchowski in *Vorträge über die Kinetische Theorie der Materie und der Elektrizität* (Hrsg.: M. Planck), Teubner, Leipzig, **1914**, 89–121; c) Maxwell war der Prämisse bei Smoluchowskis Falltür zuvor in seiner Privatkorrespondenz ausgewichen [J. C. Maxwell, *Letter to J. W. Strutt, 6 December 1870*; nachgedruckt in *The Scientific Letters and Papers of James Clerk Maxwell Bd. II 1862–1873* (Hrsg.: P. M. Harman), Cambridge University Press, Cambridge, **1995**, S. 582–583] und beschrieb sein „finites Wesen“ als einen „sehr intelligenten und überaus schnellen Türsteher“ und fügte hinzu „ich sehe nicht, warum das Wesen nicht Intelligenz verliehen bekommen und dann eigenständig handeln könnte“.
- [17] L. Szilard, *Z. Phys.* **1929**, 53, 840–856. Eine englische Übersetzung durch A. Rapoport und M. Knoller: Lit. [14], S. 110–119.
- [18] R. P. Feynman, R. B. Leighton, M. Sands, *The Feynman Lectures on Physics*, Bd. 1, Addison-Wesley, Reading, MA, **1963**, Kap. 46).
- [19] *The Second Law of Thermodynamics. Memoirs by Carnot, Clausius and Thomson: Harper's Scientific Memoirs* (Hrsg.: W. F. Magie), Harper & Brothers, New York, **1899**.
- [20] a) W. Ehrenberg, *Sci. Am.* **1967**, 217(5), 103–110; b) C. H. Bennett, *Sci. Am.* **1987**, 257(5), 88–96.
- [21] W. Thomson, *Proc. R. Soc. Edinburgh* **1874**, 8, 325–334.
- [22] W. Thomson, *Nature* **1874**, 9, 441–444.
- [23] Thomson nahm an, Maxwell habe den Begriff „Dämon“ geprägt, Maxwell korrigiert das aber in Lit. [15c].
- [24] Diese Einsicht ist umso bemerkenswerter als sie vor der Erfindung des Computers erlangt wurde. Die Zerlegung der Argumentationskette eines lebenden Wesens in einfache Rechenschritte ist die Grundlage der modernen Kybernetik.
- [25] Eine moderne Kritik der Analyse von Feynman: a) J. M. R. Parrondo, P. Español, *Am. J. Phys.* **1996**, 64, 1125–1130; b) K. Sekimoto, *J. Phys. Soc. Jpn.* **1997**, 66, 1234–1237; andere aktuelle Auseinandersetzungen mit diesem Modell: c) H. Sakaguchi, *J. Phys. Soc. Jpn.* **1998**, 67, 709–712; d) T. Hondou, F. Takagi, *J. Phys. Soc. Jpn.* **1998**, 67, 2974–2976; e) M. O. Magnasco, G. Stolovitzky, *J. Stat. Phys.* **1998**, 93, 615–632; f) C. Jarzynski, O. Mazonka, *Phys. Rev. E* **1999**, 59, 6448–6459; g) D. Abbott, B. R. Davis, J. M. R. Parrondo in *Proceedings of the Second International Conference on Unsolved Problems of Noise and Fluctuations* (Adelaide, 1999), *AIP Conf. Proc.* **511** (Hrsg.: D. Abbott, L. B. Kiss), American Institute of Physics, New York, **2000**, S. 213–218; h) S. Velasco, J. M. M. Roco, A. Medina, A. C. Hernandez, *J. Phys. D* **2001**, 34, 1000–1006; i) R. Kawai, X. Sailer, L. Schimansky-Geier, C. Van den Broeck, *Phys. Rev. E* **2004**, 69, 051109; j) C. Van den Broeck, R. Kawai, P. Meurs, *Phys. Rev. Lett.* **2004**, 93, 090601; k) C. Van den Broeck, P. Meurs, R. Kawai, *New J. Phys.* **2005**, 7, 10.
- [26] In jüngerer Vergangenheit simulierten Skordos und Zurek die Falltür von Smoluchowski und wiesen die Richtigkeit der intuitiven Schlussfolgerungen von Smoluchowski (und der theoretischen Überlegungen von Feynman): a) P. A. Skordos, W. H. Zurek, *Am. J. Phys.* **1992**, 60, 876–882; Nachdruck in Lit. [14], S. 94–100; eine Kühlung der Falltür bei jeder Annäherung an den Zustand „geschlossen“ führt zur Beibehaltung des Ratschenmechanismus und zur Entstehung eines Druckgradienten zwischen den beiden Abteilungen. Rex und Larsen haben eine ähnliche Analyse vorgelegt: b) A. F. Rex, R. Larsen in *Proceedings of the Workshop on Physics and Computation*, IEEE Computer Society Press, Los Alamitos (PhysComp, Dallas, 1992), **1992**, S. 93–101; Nachdruck in Lit. [14], S. 101–109. Dabei quantifizierten sie den statistischen Entropieverlust beim Sortieren der Teilchen und zeigten, dass dieser niedriger ist als der thermodynamische Entropiegewinn bei der Kühlung der Falltür.
- [27] E. M. Purcell, *Am. J. Phys.* **1977**, 45, 3–11.
- [28] J. Siegel, *Science* **2005**, 310, 63–64.
- [29] R. B. Gennis, *Biomembranes – Molecular Structure and Function*, Springer, New York, **1989**.
- [30] a) P. Läger, *Electrogenic Ion Pumps*, Sinauer Associates, Sunderland, MA, **1991**; b) E. Gouaux, R. MacKinnon, *Science* **2005**, 310, 1461–1465.
- [31] a) C. Toyoshima, G. Inesi, *Annu. Rev. Biochem.* **2004**, 73, 269–292; b) J. V. Møller, P. Nissen, T. L.-M. Sørensen, M. le Maire, *Curr. Opin. Struct. Biol.* **2005**, 15, 387–393.

- [32] M. N. Chatterjee, E. R. Kay, D. A. Leigh, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 4058–4073.
- [33] D. G. Nicholls, S. J. Ferguson, *Bioenergetics 3*, Academic Press, London, **2002**.
- [34] In allen Fällen sind die Mechanismen natürlich komplexer und schwierig im Detail aufzuklären. Ein Grund dafür ist, dass Teile konformativer und gradientengetriebener Pumpmechanismen zur gleichen Zeit ablaufen können.
- [35] Ein eng verwandtes Analogon, Halorhodopsin, ist eine durch Licht angetriebene, konformative Pumpe für Chlorid.
- [36] a) J. K. Lanyi, H. Luecke, *Curr. Opin. Struct. Biol.* **2001**, *11*, 415–419; b) R. Neutze, E. Pebay-Peyroula, K. Edman, A. Royant, J. Navarro, E. M. Landau, *Biochim. Biophys. Acta* **2002**, *1565*, 144–167.
- [37] L. Onsager, *Phys. Rev.* **1931**, *37*, 405–426.
- [38] Einführung in Brown'sche Motoren: Lit. [12] und R. D. Astumian, *Sci. Am.* **2001**, *285*(1), 56–64.
- [39] Übersichten zu Brown'schen Ratschenmechanismen: a) P. Hänggi, R. Bartussek in *Nonlinear Physics of Complex Systems – Current status and future trends: Lecture Notes in Physics*, Bd. 476 (Hrsg.: J. Parisi, S. C. Müller, W. Zimmermann), Springer, Berlin, **1996**, S. 294–308; b) R. D. Astumian, *Science* **1997**, *276*, 917–922; c) M. Bier, *Contemp. Phys.* **1997**, *38*, 371–379; d) F. Jülicher, A. Ajdari, J. Prost, *Rev. Mod. Phys.* **1997**, *69*, 1269–1281; e) Themenheft über „The constructive role of noise in fluctuation-driven transport and stochastic resonance“: *Chaos* **1998**, *8*, 533–664; f) P. Reimann, *Phys. Rep.* **2002**, *361*, 57–265; g) P. Reimann, P. Hänggi, *Appl. Phys. A* **2002**, *75*, 169–178; h) J. M. R. Parrondo, B. J. De Cisneros, *Appl. Phys. A* **2002**, *75*, 179–191; i) J. M. R. Parrondo, L. Dinís, *Contemp. Phys.* **2004**, *45*, 147–157; j) B. J. Gabryś, K. Pesz, S. J. Bartkiewicz, *Physica A* **2004**, *336*, 112–122; k) H. Linke, M. T. Downton, M. J. Zuckermann, *Chaos* **2005**, *15*, 026111. Zwischen den Ausdrücken „thermische Ratsche“ und „Brown'sche Ratsche“ wird in der physikalischen und biophysikalischen Literatur oft nicht unterschieden (auch „Brown'scher Gleichrichter“ und „stochastische Ratsche“ sind gelegentlich zu lesen). Dies spiegelt die Tatsache wider, dass thermische Energie, in Form von Brown'scher Bewegung, dabei randomisierend wirkt. Zwar ist der zweite Ausdruck in der aktuellen Literatur häufiger zu finden, einige Forscher bevorzugen aber den erstgenannten (z.B. Lit. [39f–h]), weil der Begriff „Brown'sche Ratsche“ zuerst speziell für das Phänomen der Proteintranslokation durch Poren eingeführt wurde, bei dem die Brown'sche Bewegung durch Bindungsprozesse auf einer Seite der Membran eingerastet wird [l) S. M. Simon, C. S. Peskin, G. F. Oster, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1992**, *89*, 3770–3774]. Auch die Begriffe „thermische Ratsche“ und „Temperaturratsche“ geben Anlass zur Verwirrung; der zweite Begriff sollte Ratschensystemen vorbehalten sein, die mit Temperaturgradienten angetrieben werden (dies ist eine Unterklasse der thermischen Ratschen). Unserer Meinung nach wird die Verwendung der Bezeichnung „Brown'sche Ratsche“ durch die Verbreitung und Bildhaftigkeit des Begriffs gerechtfertigt. Darüber hinaus ist der Ausdruck „Brown'scher Motor“ für Maschinen, die nach solch einem Mechanismus arbeiten (siehe Lit. [5]), weithin anerkannt.
- [40] Neben der Brown'schen Molekularbewegung können auch andere zufällige Einflüsse zur Realisierung von Ratschen eingesetzt werden (z.B. Quanteneffekte wie Tunneln oder Interferenz von Elektronenwellen in Quantenradschen): H. Linke, T. E. Humphrey, P. E. Lindelof, A. Lofgren, R. Newbury, P. Omling, A. O. Sushkov, R. P. Taylor, H. Xu, *Appl. Phys. A* **2002**, *75*, 237–246.
- [41] Die Ursache für den Symmetriebruch durch räumliche Inversion ist in den meisten Fällen ein asymmetrisches (also „Ratschen“-)Potential. In bestimmten Fällen reicht aber ein symmetrisches Potential aus, wenn die Energiezufuhr, obwohl ungerichtet, zu einer räumlichen Asymmetrie führt. Möglich ist auch ein spontaner Symmetriebruch in gekoppelten Systemen, die aus dem Gleichgewicht gebracht werden. Darauf gehen wir hier nicht ein. Natürlich kann die räumliche Inversionssymmetrie auch durch eine Kombination beider Faktoren durchbrochen werden.
- [42] a) R. D. Astumian, M. Bier, *Biophys. J.* **1996**, *70*, 637–653; b) R. D. Astumian, I. Derényi, *Eur. Biophys. J.* **1998**, *27*, 474–489; c) L. Mahadevan, P. Matsudaira, *Science* **2000**, *288*, 95–99; d) R. Lipowsky in *Stochastic Processes in Physics, Chemistry and Biology: Lecture Notes in Physics*, Bd. 557 (Hrsg.: J. A. Freund, T. Pöschel), Springer, Berlin, **2000**, S. 21–31; e) C. Bustamante, D. Keller, G. Oster, *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 412–420; f) R. D. Astumian, *Appl. Phys. A* **2002**, *75*, 193–206; g) A. Mogilner, G. Oster, *Curr. Biol.* **2003**, *13*, R721–R733; h) G. Oster, H. Y. Wang, *Trends Cell Biol.* **2003**, *13*, 114–121; i) M. Kurzyński, P. Chelminiak, *Physica A* **2004**, *336*, 123–132.
- [43] Für einen kurzen Überblick über den aktuellen Stand von Experimenten und Anwendungen in biologischen Systemen und für Zukunftstechnologien siehe das Themenheft über „Ratchets and Brownian motors: Basics, experiments and applications“: *Appl. Phys. A* **2002**, *75*, 167–352.
- [44] Eine Auswahl experimenteller Beispiele: a) J. Rousselet, L. Salome, A. Ajdari, J. Prost, *Nature* **1994**, *370*, 446–448; b) L. P. Fauchaux, L. S. Bourdieu, P. D. Kaplan, A. J. Libchaber, *Phys. Rev. Lett.* **1995**, *74*, 1504–1507; c) L. P. Fauchaux, G. Stolorovitzky, A. Libchaber, *Phys. Rev. E* **1995**, *51*, 5239–5250; d) L. P. Fauchaux, A. Libchaber, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1995**, *3163–3166*; e) L. Gorre, E. Ioannidis, P. Silberzan, *Europhys. Lett.* **1996**, *33*, 267–272; f) L. Gorre-Talini, S. Jeanjean, P. Silberzan, *Phys. Rev. E* **1997**, *56*, 2025–2034; g) L. Gorre-Talini, P. Silberzan, *J. Phys. I* **1997**, *7*, 1475–1485; h) L. Gorre-Talini, J. P. Spatz, P. Silberzan, *Chaos* **1998**, *8*, 650–656; i) A. Lorke, S. Wimmer, B. Jäger, J. P. Kotthaus, W. Wegscheider, M. Bichler, *Physica B* **1998**, *251*, 312–316; j) H. Linke, W. Sheng, A. Lofgren, H. Q. Xu, P. Omling, P. E. Lindelof, *Europhys. Lett.* **1998**, *44*, 341–347; k) C. Mennerat-Robilliard, D. Lucas, S. Guibal, J. Tabosa, C. Jurczak, J. Y. Courtois, G. Grynberg, *Phys. Rev. Lett.* **1999**, *82*, 851–854; l) A. van Oudenaarden, S. G. Boxer, *Science* **1999**, *285*, 1046–1048; m) J. S. Bader, R. W. Hammond, S. A. Henck, M. W. Deem, G. A. McDermott, J. M. Bustillo, J. W. Simpson, G. T. Mulhern, J. M. Rothberg, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1999**, *96*, 13165–13169; n) C. F. Chou, O. Bakajin, S. W. P. Turner, T. A. J. Duke, S. S. Chan, E. C. Cox, H. G. Craighead, R. H. Austin, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1999**, *96*, 13762–13765; o) M. Switkes, C. M. Marcus, K. Campman, A. C. Gossard, *Science* **1999**, *283*, 1905–1908; p) H. Linke, T. E. Humphrey, A. Lofgren, A. O. Sushkov, R. Newbury, R. P. Taylor, P. Omling, *Science* **1999**, *286*, 2314–2317; q) R. W. Hammond, J. S. Bader, S. A. Henck, M. W. Deem, G. A. McDermott, J. M. Bustillo, J. M. Rothberg, *Electrophoresis* **2000**, *21*, 74–80; r) H. Linke, W. D. Sheng, A. Svensson, A. Lofgren, L. Christensson, H. Q. Xu, P. Omling, P. E. Lindelof, *Phys. Rev. B* **2000**, *61*, 15914–15926; s) E. M. Hohberger, A. Lorke, W. Wegscheider, M. Bichler, *Appl. Phys. Lett.* **2001**, *78*, 2905–2907; t) C. Marquet, A. Buguin, L. Talini, P. Silberzan, *Phys. Rev. Lett.* **2002**, *88*, 168301; u) S. Matthias, F. Müller, *Nature* **2003**, *424*, 53–57; v) L. R. Huang, E. C. Cox, R. H. Austin, J. C. Sturm, *Anal. Chem.* **2003**, *75*, 6963–6967. Die Auswirkungen der Brown'schen Theorie der Ratschen reichen viel weiter. So lassen sich Elemente zahlreicher physikalischer Phänomene, die durch das Rauschen unterstützt werden, als Ratschenprozesse darstellen: Lit. [39f, 43].
- [45] a) H. X. Zhou, Y.-D. Chen, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 194–197; b) I. Derényi, M. Bier, R. D. Astumian, *Phys. Rev. Lett.* **1999**,

- 83, 903–906; c) A. Parmeggiani, F. Jülicher, A. Ajdari, J. Prost, *Phys. Rev. E* **1999**, *60*, 2127–2140.
- [46] Ein Kolbenhub unterscheidet sich mechanistisch grundsätzlich nicht von diesen Ratschenmechanismen. Der Unterschied ist nur, ob das Teilchen bei der Diffusion meist unter dem Einfluss einer Kraft steht (d.h. sich einen Energiegradienten hinunter bewegt) oder nicht.
- [47] Ein Nettofluss von Teilchen ist auch bei einem symmetrischen periodischen Potential möglich, wenn sich räumlich die Temperatur mit gleicher Periodizität wie das Potential ändert, aber nicht in Phase damit. Schon Landauer wies nach, dass eine lokale Inhomogenität der Temperatur in einem bistabilen Potentialtopf die Stabilitätsreihenfolge der beiden Minima ändern kann [a) R. Landauer, *Phys. Rev. A* **1975**, *12*, 636–638]; Büttiker [b) M. Büttiker, *Z. Phys. B* **1987**, *68*, 161–167] und van Kampen [c) N. G. van Kampen, *IBM J. Res. Dev.* **1988**, *32*, 107–111] untersuchten diesen Effekt unabhängig voneinander und zeigten, dass Teilchen gerichtet transportiert werden, wenn der Potentialverlauf periodisch wird (d.h. eine Folge bistabiler Potentiale vorliegt oder die Bewegung in einer Endlosschleife verläuft). Kurz danach erweiterte Landauer dieses Modell [d) R. Landauer, *J. Stat. Phys.* **1988**, *53*, 233–248] zu einer „Lötlampe“; [siehe auch: e) K. Sinha, F. Moss, *J. Stat. Phys.* **1989**, *54*, 1411–1423; f) M. Bekele, S. Rajesh, G. Ananthakrishna, N. Kumar, *Phys. Rev. E* **1999**, *59*, 143–149]. Eine Realisierung dieses Konzepts im Mikromaßstab ist zwar schwierig (siehe Abschnitt 1.3), in der Elektronik wurden Kreisströme in geschlossenen Stromkreisen aber bereits 1821 von Thomas Johann Seebeck nachgewiesen. Ein elektrischer Strom fließt dabei in einem Stromkreis, der zwei Widerstände mit unterschiedlicher Temperatur enthält (das moderne Gegenstück dazu ist ein Thermogenerator mit zwei Halbleitern, die auf einer anderen Temperatur als der Rest des Stromkreises gehalten werden). Teilchentransporte über symmetrische periodische Potentiale, die durch räumliche Temperaturunterschiede angetrieben werden, werden daher auch häufig als „Seebeck-Ratsche“ bezeichnet. Die Ähnlichkeit mit Feynman-Ratschen ist offenkundig (Abschnitt 1.2.1), wenn $T_1 \neq T_2$. Die Äquivalenz der beiden Modelle lässt sich auch mathematisch zeigen.^[25]
- [48] R. Landauer, *IBM J. Res. Dev.* **1961**, *5*, 183–191.
- [49] Ein Schaltvorgang zwischen zwei unterschiedlichen periodischen Potentialen (chemischen Reaktionen) je nach der Teilchenposition ist die chemische Form des „Parrondo-Paradoxons“, einer Entdeckung in der Spieltheorie, nach der in einer Serie von Spielen, die stochastisch oder periodisch nacheinander gespielt werden, aus zweimaligem Verlust ein Gewinn resultieren kann. Siehe Lit. [38] und: a) P. V. E. McClintock, *Nature* **1999**, *401*, 23–24; b) G. P. Harmer, D. Abbott, *Nature* **1999**, *402*, 864.
- [50] Das gerichtete Auffädeln in Cyclodextrinen und anderen unsymmetrischen Rotaxanen, Polyrotaxanen und Pseudorotaxanen, die Makrocyclen enthalten, kann hierzu eingesetzt werden, wenn der Vorgang mit einer geeigneten Energiezufuhr gekoppelt ist (z.B. mit der Isomerisierung von Azobenzolen oder Olefinen), siehe Abschnitt 4.3.1 und: a) R. Isnin, A. E. Kaifer, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 8188–8190; b) H. Yonemura, M. Kasahara, H. Saito, H. Nakamura, T. Matsuo, *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 5765–5770; c) A. Abou-Hamdan, P. Bugnon, C. Saudan, P. G. Lye, A. E. Merbach, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 592–602; d) J. E. H. Buston, J. R. Young, H. L. Anderson, *Chem. Commun.* **2000**, 905–906; e) M. R. Craig, M. G. Hutchings, T. D. W. Claridge, H. L. Anderson, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 1105–1108; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 1071–1074; f) C. Saudan, F. A. Dunand, A. Abou-Hamdan, P. Bugnon, P. G. Lye, S. F. Lincoln, A. E. Merbach, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 10290–10298; g) J. S. Lock, B. L. May, P. Clements, S. F. Lincoln, C. J. Easton, *Org. Biomol. Chem.* **2004**, *2*, 337–344; h) J. W. Park, H. J. Song, *Org. Lett.* **2004**, *6*, 4869–4872; i) J. W. Park, S. Y. Lee, H. J. Song, K. K. Park, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 9505–9513; j) T. Oshikiri, Y. Takashima, H. Yamaguchi, A. Harada, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 12186–12187; k) Q.-C. Wang, Q. Ma, D.-H. Qu, H. Tian, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 1088–1096; l) A. G. Cheetham, M. G. Hutchings, T. D. W. Claridge, H. L. Anderson, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 1626–1629; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 1596–1599; m) G. Wenz, B.-H. Han, A. Müller, *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 782–817.
- [51] J. V. Hernández, E. R. Kay, D. A. Leigh, *Science* **2004**, *306*, 1532–1537.
- [52] Dies könnte unserer Ansicht nach für das Verständnis der Proteinfaltung und vielleicht der Funktionsweise einiger Chaperone, Foldasen und Prionen nützlich sein.
- [53] a) K. Mislow, *Acc. Chem. Res.* **1976**, *9*, 26–33; b) Z. Rappoport, S. E. Biali, *Acc. Chem. Res.* **1988**, *21*, 442–449; c) K. Mislow, *Chemtracts: Org. Chem.* **1989**, *2*, 151–174; d) Z. Rappoport, S. E. Biali, *Acc. Chem. Res.* **1997**, *30*, 307–314.
- [54] M. Ōki, *Angew. Chem.* **1976**, *88*, 67–74; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1976**, *15*, 87–93.
- [55] Eine Zusammenfassung der Arbeit beider Gruppen: H. Iwamura, K. Mislow, *Acc. Chem. Res.* **1988**, *21*, 175–182.
- [56] Die wichtigsten Ergebnisse von Iwamura et al.: a) Y. Kawada, H. Iwamura, *J. Org. Chem.* **1980**, *45*, 2547–2548; b) Y. Kawada, H. Iwamura, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 958–960; c) Y. Kawada, H. Iwamura, *Tetrahedron Lett.* **1981**, *22*, 1533–1536; d) Y. Kawada, H. Iwamura, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 1449–1459; e) Y. Kawada, Y. Okamoto, H. Iwamura, *Tetrahedron Lett.* **1983**, *24*, 5359–5362; f) H. Iwamura, T. Ito, H. Ito, K. Toriumi, Y. Kawada, E. Osawa, T. Fujiyoshi, C. Jaime, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 4712–4717; g) H. Iwamura, *J. Mol. Struct.* **1985**, *126*, 401–412; h) N. Koga, H. Iwamura, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 1426–1427; i) N. Koga, H. Iwamura, *Chem. Lett.* **1986**, 247–250; j) Y. Kawada, H. Yamazaki, G. Koga, S. Murata, H. Iwamura, *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 1472–1477; k) Y. Kawada, J. Ishikawa, H. Yamazaki, G. Koga, S. Murata, H. Iwamura, *Tetrahedron Lett.* **1987**, *28*, 445–448.
- [57] Die wichtigsten Ergebnisse von Mislow et al.: a) W. D. Hounshell, C. A. Johnson, A. Guenzi, F. Cozzi, K. Mislow, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1980**, *77*, 6961–6964; b) F. Cozzi, A. Guenzi, C. A. Johnson, K. Mislow, W. D. Hounshell, J. F. Blount, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 957–958; c) C. A. Johnson, A. Guenzi, K. Mislow, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 6240–6242; d) C. A. Johnson, A. Guenzi, R. B. Nachbar, J. F. Blount, O. Wennerstrom, K. Mislow, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 5163–5168; e) H. B. Burgi, W. D. Hounshell, R. B. Nachbar, K. Mislow, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 1427–1438; f) A. Guenzi, C. A. Johnson, F. Cozzi, K. Mislow, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 1438–1448.
- [58] Der Ausdruck „Verzahnung“ oder „statische Verzahnung“ wird manchmal für Systeme verwendet, bei denen sterische Beanspruchung zur Verdrillung und zum Verhaken von Substituenten an einem planaren Grundkörper führt, wobei alle Gruppen in der gleichen Richtung verdreht werden. Dies ist aber keine hinreichende Bedingung für eine dynamische Getriebefunktion (d.h. eine korrelierte Bewegung) dieser Substituenten.
- [59] Wie Atropisomere entstehen Reststereoisomere, wenn eine Energiezufuhr Rotationen um Bindungen möglich macht, durch die sich zwei Molekülformen ineinander überführen lassen. Positionsstereoisomere weisen dabei nicht eine einzige Konformation auf, sondern liegen vielmehr in sich schnell ineinander umwandelnden Permutationen vor. Verläuft diese Umwandlung über korrelierte Rotationen, so kann auch der Ausdruck Phasenisomere verwendet werden.

- [60] a) N. Koga, Y. Kawada, H. Iwamura, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 5498–5499; b) N. Koga, Y. Kawada, H. Iwamura, *Tetrahedron* **1986**, *42*, 1679–1686.
- [61] Y. Kawada, H. Sakai, M. Oguri, G. Koga, *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 139–142.
- [62] a) G. Yamamoto, M. Ōki, *Chem. Lett.* **1979**, 1251–1254; b) G. Yamamoto, M. Ōki, *Chem. Lett.* **1979**, 1255–1258; c) G. Yamamoto, M. Ōki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1981**, *54*, 473–480; d) G. Yamamoto, M. Ōki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1981**, *54*, 481–487; e) G. Yamamoto, M. Ōki, *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 1233–1236; f) G. Yamamoto, *J. Mol. Struct.* **1985**, *126*, 413–420; g) G. Yamamoto, M. Ōki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1985**, *58*, 1953–1961; h) G. Yamamoto, M. Ōki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1986**, *59*, 3597–3603; i) G. Yamamoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1989**, *62*, 4058–4060; j) G. Yamamoto, *Tetrahedron* **1990**, *46*, 2761–2772.
- [63] A. M. Stevens, C. J. Richards, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 7805–7808.
- [64] Eine Übersicht zu Untersuchungen über korrelierte Bewegungen in anderen sterisch beanspruchten Organometallverbindungen: S. Brydges, L. E. Harrington, M. J. McGlinchey, *Coord. Chem. Rev.* **2002**, *233*, 75–105.
- [65] a) S. Hiraoka, K. Harano, T. Tanaka, M. Shiro, M. Shionoya, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 5340–5343; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 5182–5185; b) S. Hiraoka, M. Shiro, M. Shionoya, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 1214–1218; c) S. Hiraoka, K. Hirata, M. Shionoya, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 3902–3906; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 3814–3818.
- [66] a) M. Kuttenger, M. Frieser, M. Hofweber, A. Mannschreck, *Tetrahedron: Asymmetry* **1998**, *9*, 3629–3645; b) J. Clayden, J. H. Pink, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 2040–2043; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1937–1939; c) E. R. Johnston, R. Fortt, J. C. Barborak, *Magn. Reson. Chem.* **2000**, *38*, 932–936; d) R. A. Bragg, J. Clayden, *Org. Lett.* **2000**, *2*, 3351–3354; e) R. A. Bragg, J. Clayden, G. A. Morris, J. H. Pink, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 1279–1289.
- [67] Zur Entwicklung des Systems von Kelly: a) T. R. Kelly, *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 514–522; b) T. R. Kelly, J. P. Sestelo, *Struct. Bonding (Berlin)* **2001**, *99*, 19–53; c) J. P. Sestelo, T. R. Kelly, *Appl. Phys. A* **2002**, *75*, 337–343.
- [68] T. R. Kelly, M. C. Bowyer, K. V. Bhaskar, D. Bebbington, A. Garcia, F. R. Lang, M. H. Kim, M. P. Jette, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 3657–3658.
- [69] Die Bindung von Metallionen an eine 2,2'-Bipyridyleinheit wurde ebenfalls zur reversiblen Umschaltung der Orientierung zweier angehängter Porphyrineinheiten zwischen einer frei rotierenden und einer starren cofacialen Konformation eingesetzt: Y. Tomohiro, A. Satake, Y. Kobuke, *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 8442–8446.
- [70] P. V. Jog, R. E. Brown, D. K. Bates, *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 8240–8243.
- [71] Die Rotation um (Aryl)C-N-Bindungen kann durch eine elektrochemische Umschaltung zwischen *p*-Phenylendiamin-(benzoide Formen, Drehung möglich) und *p*-Chinondiimin-Einheiten (chinoide Formen, keine Rotation) gesteuert werden. So wurde die Geometrie eines Cyclophans reversibel verändert: H. Kanazawa, M. Higuchi, K. Yamamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 16404–16405.
- [72] a) T. R. Kelly, I. Tellitu, J. P. Sestelo, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1969–1972; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, *36*, 1866–1868; b) T. R. Kelly, J. P. Sestelo, I. Tellitu, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 3655–3665.
- [73] a) A. P. Davis, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 953–954; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 909–910; b) G. Musser, *Sci. Am.* **1999**, *280*(2), 24.
- [74] P. W. Atkins, *Physical Chemistry*, 6. Aufl., Oxford University Press, Oxford, **1998**.
- [75] Das experimentell beobachtete Verhalten von **10** bestätigt sowohl den 2. Hauptsatz der Thermodynamik wie auch das Prinzip des detaillierten Gleichgewichts (siehe Abschnitt 1.4.1). Eine Analyse: K. L. Sebastian, *Phys. Rev. E* **2000**, *61*, 937–939.
- [76] a) T. R. Kelly, H. De Silva, R. A. Silva, *Nature* **1999**, *401*, 150–152; b) T. R. Kelly, R. A. Silva, H. De Silva, S. Jasmin, Y. J. Zhao, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 6935–6949.
- [77] W. L. Mock, K. J. Ochwat, *J. Phys. Org. Chem.* **2003**, *16*, 175–182.
- [78] Die Gegenwart eines kinetisch nicht eingeschränkten Intermediats (Mitte unten in Schema 3) beeinträchtigt die Fähigkeit molekularer Motoren, fortschreitend Arbeit zu verrichten. Obwohl die Chiralität des Moleküls insgesamt zu einer Lenkungswirkung in Richtung der 180°-Drehung führen sollte, würden alle Versuche, dies gegen eine entgegengesetzte Kraft zu erreichen (also Arbeit zu verrichten), eine Äquilibration dieses frei rotierenden Intermediats zur Folge haben. Im vorliegenden Fall verringert eine Präaktivierung des „freien“ Carboxylats vor der Hydrolyse des Anhydrids die Wahrscheinlichkeit einer Rückkehr zur Ausgangsverbindung (Leerschritt), während die Geschwindigkeit der erwünschten Ringschlussreaktion dabei zunimmt. Eine thermische Äquilibration wird dabei weitgehend unterdrückt. Entgegengesetzte Kräfte heben diesen Effekt wahrscheinlich aber wieder auf.
- [79] B. J. Dahl, B. P. Branchaud, *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45*, 9599–9602.
- [80] Y. Lin, B. J. Dahl, B. P. Branchaud, *Tetrahedron Lett.* **2005**, *46*, 8359–8362.
- [81] S. P. Fletcher, F. Dumur, M. M. Pollard, B. L. Feringa, *Science* **2005**, *310*, 80–82.
- [82] a) K. Tashiro, K. Konishi, T. Aida, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 882–884; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 856–858; b) K. Tashiro, T. Fujiwara, K. Konishi, T. Aida, *Chem. Commun.* **1998**, 1121–1122; c) K. Tashiro, K. Konishi, T. Aida, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 7921–7926.
- [83] Umgekehrt dazu ist die Rotation in Lanthan(III)-Komplexen schneller als bei den Cer(IV)-Stammverbindungen: M. Ikeda, M. Takeuchi, S. Shinkai, F. Tani, Y. Naruta, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2001**, *74*, 739–746.
- [84] a) S. Shinkai, M. Ikeda, A. Sugasaki, M. Takeuchi, *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 494–503; b) M. Takeuchi, M. Ikeda, A. Sugasaki, S. Shinkai, *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 865–873; c) S. Shinkai, M. Takeuchi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2005**, *78*, 40–51.
- [85] a) M. Takeuchi, T. Imada, S. Shinkai, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 2242–2246; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 2096–2099; b) A. Sugasaki, M. Ikeda, M. Takeuchi, A. Robertson, S. Shinkai, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1999**, 3259–3264.
- [86] M. Yamamoto, A. Sugasaki, M. Ikeda, M. Takeuchi, K. Frimat, T. D. James, S. Shinkai, *Chem. Lett.* **2001**, 520–521.
- [87] A. Robertson, M. Ikeda, M. Takeuchi, S. Shinkai, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2001**, *74*, 883–888.
- [88] a) M. Ikeda, T. Tanida, M. Takeuchi, S. Shinkai, *Org. Lett.* **2000**, *2*, 1803–1805; b) M. Ikeda, M. Takeuchi, S. Shinkai, F. Tani, Y. Naruta, S. Sakamoto, K. Yamaguchi, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 5542–5550.
- [89] a) A. Sugasaki, M. Ikeda, M. Takeuchi, K. Koumoto, S. Shinkai, *Tetrahedron* **2000**, *56*, 4717–4723; b) A. Sugasaki, M. Ikeda, M. Takeuchi, S. Shinkai, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 3997–4000; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3839–3842; c) A. Sugasaki, K. Sugiyasu, M. Ikeda, M. Takeuchi, S. Shinkai, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 10239–10244.
- [90] G. Ercolani, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 803–805.
- [91] Allosterische Rezeptoren, deren Wirkung auf der Abbremsung von Drehbewegungen beruht, sind auch aus Porphyrinen hergestellt worden. Verbunden sind diese Rezeptoren nicht durch ein gemeinsames Metallion, sondern durch C-C-Einfach- und

- Dreifachbindungen: a) M. Ikeda, S. Shinkai, A. Osuka, *Chem. Commun.* **2000**, 1047–1048; b) Y. Kubo, M. Ikeda, A. Sugasaki, M. Takeuchi, S. Shinkai, *Tetrahedron Lett.* **2001**, 42, 7435–7438; c) Y. Kubo, A. Sugasaki, M. Ikeda, K. Sugiyasu, K. Sonoda, A. Ikeda, M. Takeuchi, S. Shinkai, *Org. Lett.* **2002**, 4, 925–928; d) M. Ayabe, A. Ikeda, Y. Kubo, M. Takeuchi, S. Shinkai, *Angew. Chem.* **2002**, 114, 2914–2916; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 2790–2792.
- [92] R. K. Bohn, A. Haaland, *J. Organomet. Chem.* **1966**, 5, 470–476.
- [93] X.-B. Wang, B. Dai, H.-K. Woo, L.-S. Wang, *Angew. Chem.* **2005**, 117, 6176–6178; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 6022–6024.
- [94] a) L. J. Todd, *Adv. Organomet. Chem.* **1970**, 8, 87–115; b) M. F. Hawthorne, G. B. Dunks, *Science* **1972**, 178, 462–471.
- [95] a) L. F. Warren, M. F. Hawthorne, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, 92, 1157–1173; b) D. St. Clair, A. Zalkin, D. H. Templeton, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, 92, 1173–1179; c) M. R. Churchill, K. Gold, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, 92, 1180–1187.
- [96] M. F. Hawthorne, J. I. Zink, J. M. Skelton, M. J. Bayer, C. Liu, E. Livshits, R. Baer, D. Neuhauser, *Science* **2004**, 303, 1849–1851.
- [97] Übersicht zur künstlichen Auslösung des ansonsten natürlichen Phänomens der Proteinfaltung: a) W. A. Eaton, P. A. Thompson, C. K. Chan, S. J. Hagen, J. Hofrichter, *Structure* **1996**, 4, 1133–1139; b) Themenheft über „Protein Folding“: *Acc. Chem. Res.* **1998**, 31, 697–780; c) R. H. Callender, R. B. Dyer, R. Gilmanshin, W. H. Woodruff, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1998**, 49, 173–202; d) C. M. Dobson, A. Sali, M. Karplus, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 908–935; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 868–893; e) M. Gruebele, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1999**, 50, 485–516; f) D. J. Brockwell, D. A. Smith, S. E. Radford, *Curr. Opin. Struct. Biol.* **2000**, 10, 16–25; g) *Mechanisms of Protein Folding: Frontiers in Molecular Biology*, Bd. 32, 2. Aufl. (Hrsg.: R. H. Pain), Oxford University Press, Oxford, **2000**; h) M. Volk, *Eur. J. Org. Chem.* **2001**, 2605–2621; i) A. R. Fersht, V. Daggett, *Cell* **2002**, 108, 573–582; Übersichten zur stimulierten Steuerung der Sekundärstrukturen synthetischer Polypeptide und Polysaccharide: j) M. Sisido, *Prog. Polym. Sci.* **1992**, 17, 699–764; k) D. W. Urry, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 859–883; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 819–841; l) D. M. Whitfield, S. Stojkovski, B. Sarkar, *Coord. Chem. Rev.* **1993**, 122, 171–225; m) J. P. Schneider, J. W. Kelly, *Chem. Rev.* **1995**, 95, 2169–2187; n) T. Kinoshita, *Prog. Polym. Sci.* **1995**, 20, 527–583; o) I. Willner, S. Rubin, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 419–439; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 367–385; p) I. Willner, *Acc. Chem. Res.* **1997**, 30, 347–356; q) O. Pieroni, A. Fissi, G. Popova, *Prog. Polym. Sci.* **1998**, 23, 81–123; r) O. Pieroni, A. Fissi, N. Angelini, F. Lenci, *Acc. Chem. Res.* **2001**, 34, 9–17; s) I. Willner, B. Willner in *Molecular Switches* (Hrsg.: B. L. Feringa), Wiley-VCH, Weinheim, **2001**, S. 165–218; t) F. Ciardelli, O. Pieroni in *Molecular Switches* (Hrsg.: B. L. Feringa), Wiley-VCH, Weinheim, **2001**, S. 399–441; u) G. A. Woolley, *Acc. Chem. Res.* **2005**, 38, 486–493.
- [98] a) A. Fersht, *Enzyme Structure and Mechanism*, 2. Aufl., W. H. Freeman and Company, New York, **1985**; b) M. F. Perutz, *Q. Rev. Biophys.* **1989**, 22, 139–236; c) A. Mattevi, M. Rizzi, M. Bolognesi, *Curr. Opin. Struct. Biol.* **1996**, 6, 824–829; d) J.-P. Changeux, S. J. Edelstein, *Neuron* **1998**, 21, 959–980; e) W. A. Lim, *Curr. Opin. Struct. Biol.* **2002**, 12, 61–68; f) J. A. Hardy, J. A. Wells, *Curr. Opin. Struct. Biol.* **2004**, 14, 706–715; g) J.-P. Changeux, S. J. Edelstein, *Science* **2005**, 308, 1424–1428.
- [99] a) J. Rebek, Jr., *Acc. Chem. Res.* **1984**, 17, 258–264; b) F. Vanveggel, W. Verboom, D. N. Reinhoudt, *Chem. Rev.* **1994**, 94, 279–299; c) B. Linton, A. D. Hamilton, *Chem. Rev.* **1997**, 97, 1669–1680; d) A. Robertson, S. Shinkai, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, 205, 157–199; e) S. Shinkai in *Molecular Switches* (Hrsg.: B. L. Feringa), Wiley-VCH, Weinheim, **2001**, S. 281–307; f) L. Kovbasyuk, R. Krämer, *Chem. Rev.* **2004**, 104, 3161–3187.
- [100] a) J. Rebek, Jr., J. E. Trend, R. V. Wattle, S. Chakravorti, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, 101, 4333–4337; b) J. Rebek, Jr., R. V. Wattle, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 4853–4854.
- [101] J. Rebek, Jr., T. Costello, L. Marshall, R. Wattle, R. C. Gadwood, K. Onan, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 7481–7487.
- [102] a) F.-G. Klärner, B. Kahlert, *Acc. Chem. Res.* **2003**, 36, 919–932; b) M. Harmata, *Acc. Chem. Res.* **2004**, 37, 862–873.
- [103] a) R. P. Sijbesma, S. S. Wijmenga, R. J. M. Nolte, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 9807–9813; b) J. N. H. Reek, H. Engelkamp, A. E. Rowan, J. Elemans, R. J. M. Nolte, *Chem. Eur. J.* **1998**, 4, 716–722; c) A. E. Rowan, J. Elemans, R. J. M. Nolte, *Acc. Chem. Res.* **1999**, 32, 995–1006.
- [104] R. P. Sijbesma, R. J. M. Nolte, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 6695–6696.
- [105] a) Y. S. Chong, M. D. Smith, K. D. Shimizu, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 7463–7464; b) C. F. Degenhardt, J. M. Lavin, M. D. Smith, K. D. Shimizu, *Org. Lett.* **2005**, 7, 4079–4081.
- [106] a) P. Leighton, J. K. M. Sanders, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1984**, 854–856; b) R. J. Abraham, P. Leighton, J. K. M. Sanders, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 3472–3478.
- [107] E. L. Eliel, S. H. Wilen, *Stereochemistry of Organic Compounds*, Wiley-Interscience, New York, **1994**.
- [108] Übersichten zum Konformationsdesign: a) R. W. Hoffmann, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 1147–1157; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 1124–1134; b) R. W. Hoffmann, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 2134–2150; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 2054–2070.
- [109] a) H. Yuasa, H. Hashimoto, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 5089–5090; b) T. Izumi, H. Hashimoto, H. Yuasa, *Chem. Commun.* **2004**, 94–95.
- [110] a) F. M. Menger, P. A. Chicklo, M. J. Sherrod, *Tetrahedron Lett.* **1989**, 30, 6943–6946; b) S. M. Shirodkar, G. R. Weisman, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 236–238; c) M. Raban, D. L. Burch, E. R. Hortelano, D. Durocher, D. Kost, *J. Org. Chem.* **1994**, 59, 1283–1287; d) M. Goodall, P. M. Kelly, D. Parker, K. Gloe, H. Stephan, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1997**, 59–69; e) V. A. Palyulin, S. V. Emets, V. A. Chertkov, C. Kasper, H.-J. Schneider, *Eur. J. Org. Chem.* **1999**, 3479–3482.
- [111] a) D. S. Kemp, K. S. Petrakis, *J. Org. Chem.* **1981**, 46, 5140–5143; b) V. V. Samoshin, V. A. Chertkov, L. P. Vatlina, E. K. Dobretsova, N. A. Simonov, L. P. Kastorsky, D. E. Gremyachinsky, H.-J. Schneider, *Tetrahedron Lett.* **1996**, 37, 3981–3984; c) A. G. D. Santos, W. Klute, J. Torode, V. P. W. Bohm, E. Cabrita, J. Runsink, R. W. Hoffmann, *New J. Chem.* **1998**, 22, 993–997.
- [112] H. Yuasa, H. Hashimoto, *Trends Glycosci. Glycotechnol.* **2001**, 13, 31–55.
- [113] Eine Übersicht über Resorcinarene einschließlich ihrer Konformationsdynamik: P. Timmerman, W. Verboom, D. N. Reinhoudt, *Tetrahedron* **1996**, 52, 2663–2704.
- [114] a) J. R. Moran, S. Karbach, D. J. Cram, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 5826–5828; b) J. R. Moran, J. L. Ericson, E. Dalcanele, J. A. Bryant, C. B. Knobler, D. J. Cram, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 5707–5714.
- [115] a) P. J. Skinner, A. G. Cheetham, A. Beeby, V. Gramlich, F. Diederich, *Helv. Chim. Acta* **2001**, 84, 2146–2153; b) V. A. Azov, F. Diederich, Y. Lill, B. Hecht, *Helv. Chim. Acta* **2003**, 86, 2149–2155; c) V. A. Azov, B. Jaun, F. Diederich, *Helv. Chim. Acta* **2004**, 87, 449–462.
- [116] M. Frei, F. Marotti, F. Diederich, *Chem. Commun.* **2004**, 1362–1363.
- [117] a) F. C. Tucci, D. M. Rudkevich, J. Rebek, Jr., *Chem. Eur. J.* **2000**, 6, 1007–1016; b) T. Haino, D. M. Rudkevich, A. Shivanlyuk, K. Rissanen, J. Rebek, Jr., *Chem. Eur. J.* **2000**, 6, 3797–3805.

- [118] a) D. M. Rudkevich, G. Hilmersson, J. Rebek, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 9911–9912; b) D. M. Rudkevich, G. Hilmersson, J. Rebek, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 12216–12225; c) S. H. Ma, D. M. Rudkevich, J. Rebek, Jr., *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 2761–2764; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2600–2602.
- [119] a) P. Amrhein, P. L. Wash, A. Shivanyuk, J. Rebek, Jr., *Org. Lett.* **2002**, *4*, 319–321; b) P. Amrhein, A. Shivanyuk, D. W. Johnson, J. Rebek, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 10349–10358.
- [120] a) C. D. Gutsche, *Calixarenes: Monographs in Supramolecular Chemistry, Bd. 1*, RSC, Cambridge, **1989**; b) *Calixarenes: A Versatile Class of Macrocyclic Compounds: Topics in Inclusion Science, Bd. 3* (Hrsg.: J. Vicens, V. Böhmer), Kluwer Academic, Dordrecht, **1991**.
- [121] Übersichten: a) A. Ikeda, S. Shinkai, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 1713–1734; b) S. Shinkai, A. Ikeda, *Pure Appl. Chem.* **1999**, *71*, 275–280.
- [122] P. R. Ashton, R. Ballardini, V. Balzani, S. E. Boyd, A. Credi, M. T. Gandolfi, M. Gómez-López, S. Iqbal, D. Philp, J. A. Preece, L. Prodi, H. G. Ricketts, J. F. Stoddart, M. S. Tolley, M. Venturi, A. J. P. White, D. J. Williams, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 152–170.
- [123] Ähnliche Konformationsänderungen wurden auch bei einigen verwandten Verbindungen nachgewiesen: a) P. R. Ashton, M. Gómez-López, S. Iqbal, J. A. Preece, J. F. Stoddart, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 3635–3638; b) M. B. Nielsen, S. B. Nielsen, J. Becher, *Chem. Commun.* **1998**, 475–476; c) M. B. Nielsen, J. G. Hansen, J. Becher, *Eur. J. Org. Chem.* **1999**, 2807–2815; d) V. Balzani, P. Ceroni, A. Credi, M. Gómez-López, C. Hamers, J. F. Stoddart, R. Wolf, *New J. Chem.* **2001**, *25*, 25–31; e) Y. Liu, A. H. Flood, J. F. Stoddart, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 9150–9151.
- [124] Siehe z. B.: a) F. C. de Schryver, P. Collart, J. Vandendriessche, R. Goedeweeck, A. Swinnen, M. van der Auweraer, *Acc. Chem. Res.* **1987**, *20*, 159–166; b) H. Itagaki, W. Masuda, Y. Hirayanagi, *Chem. Phys. Lett.* **1999**, *309*, 402–406; c) H. Itagaki, W. Masuda, Y. Hirayanagi, S. Sugimoto, *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 3316–3322.
- [125] Siehe z. B.: a) X. Y. Lauteslager, M. J. Bartels, J. J. Piet, J. M. Warman, J. W. Verhoeven, A. M. Brouwer, *Eur. J. Org. Chem.* **1998**, 2467–2481; b) X. Y. Lauteslager, I. H. M. van Stokkum, H. J. van Ramesdonk, A. M. Brouwer, J. W. Verhoeven, *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 653–659; c) T. D. M. Bell, K. A. Jolliffe, K. P. Ghiggino, A. M. Oliver, M. J. Shephard, S. J. Langford, M. N. Paddon-Row, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 10661–10666; d) X. Y. Lauteslager, I. H. M. van Stokkum, H. J. van Ramesdonk, D. Bebelaar, J. Fraanje, K. Goubitz, H. Schenk, A. M. Brouwer, J. W. Verhoeven, *Eur. J. Org. Chem.* **2001**, 3105–3118.
- [126] Übersichten und Highlights mit umfassenderer Perspektive: a) A. Williams, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 15–19; b) S. H. Gellman, *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 173–180; c) A. E. Rowan, R. J. M. Nolte, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 65–71; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 63–68; d) M. S. Cubberley, B. L. Iverson, *Curr. Opin. Chem. Biol.* **2001**, *5*, 650–653; e) D. J. Hill, M. J. Mio, R. B. Prince, T. S. Hughes, J. S. Moore, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 3893–4011; f) C. Schmuck, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 2552–2556; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 2448–2452; g) M. Albrecht, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 6606–6609; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 6448–6451; zu aromatischen Oligoamiden: h) B. Gong, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 4336–4342; i) A. R. Sanford, K. Yamato, X. W. Yang, L. H. Yuan, Y. H. Han, B. Gong, *Eur. J. Biochem.* **2004**, *271*, 1416–1425; j) I. Huc, *Eur. J. Org. Chem.* **2004**, 17–29; über Helicate mit Metalltemplat: k) E. C. Constable, *Tetrahedron* **1992**, *48*, 10013–10059; l) C. Piguet, G. Bernardinelli, G. Hopfgartner, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 2005–2062; m) M. Albrecht, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 3457–3497; über biomimetische Foldamere wie β -Peptide und Peptidnucleinsäuren: n) D. Seebach, J. L. Matthews, *Chem. Commun.* **1997**, 2015–2022; o) P. E. Nielsen, G. Haaima, *Chem. Soc. Rev.* **1997**, *26*, 73–78; p) K. D. Stigers, M. J. Soth, J. S. Nowick, *Curr. Opin. Chem. Biol.* **1999**, *3*, 714–723; q) J. S. Nowick, *Acc. Chem. Res.* **1999**, *32*, 287–296; r) P. E. Nielsen, *Acc. Chem. Res.* **1999**, *32*, 624–630; s) K. Kirshenbaum, R. N. Zuckermann, K. A. Dill, *Curr. Opin. Struct. Biol.* **1999**, *9*, 530–535; t) P. Herdewijn, *Biochim. Biophys. Acta* **1999**, *1489*, 167–179; u) R. P. Cheng, S. H. Gellman, W. F. DeGrado, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 3219–3232; v) J. A. Patch, A. E. Barron, *Curr. Opin. Chem. Biol.* **2002**, *6*, 872–877; w) T. A. Martinek, F. Fülöp, *Eur. J. Biochem.* **2003**, *270*, 3657–3666; x) R. P. Cheng, *Curr. Opin. Struct. Biol.* **2004**, *14*, 512–520; y) G. Licini, L. J. Prins, P. Scrimin, *Eur. J. Org. Chem.* **2005**, 969–977.
- [127] a) J. C. Nelson, J. G. Saven, J. S. Moore, P. G. Wolynes, *Science* **1997**, *277*, 1793–1796; b) R. B. Prince, J. G. Saven, P. G. Wolynes, J. S. Moore, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 3114–3121; c) S. Lahiri, J. L. Thompson, J. S. Moore, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 11315–11319; d) D. J. Hill, J. S. Moore, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2002**, *99*, 5053–5057; bei Derivaten mit geeigneten koordinierenden Einheiten unterstützen Metallionen die Helixbildung: e) R. B. Prince, T. Okada, J. S. Moore, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 245–249; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 233–236.
- [128] Zur lösungsmittelinduzierten Umschaltung der Schraubenrichtung in einer Verbindung mit helicaler Chiralität: A. L. Hofacker, J. R. Parquette, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 1077–1081; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 1053–1057.
- [129] a) V. Berl, I. Huc, R. G. Khoury, M. J. Krische, J.-M. Lehn, *Nature* **2000**, *407*, 720–723; b) V. Berl, I. Huc, R. G. Khoury, J.-M. Lehn, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 2798–2809; c) V. Berl, I. Huc, R. G. Khoury, J.-M. Lehn, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 2810–2820.
- [130] C. Dolain, V. Maurizot, I. Huc, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 2844–2846; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 2738–2740.
- [131] E. Kolomiets, V. Berl, I. Odriozola, A. M. Stadler, N. Kyritsakas, J.-M. Lehn, *Chem. Commun.* **2003**, 2868–2869.
- [132] D. Kanamori, T. A. Okamura, H. Yamamoto, N. Ueyama, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 991–994; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 969–972.
- [133] a) G. S. Hanan, J.-M. Lehn, N. Kyritsakas, J. Fischer, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 765–766; b) D. M. Bassani, J.-M. Lehn, G. Baum, D. Fenske, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1931–1933; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1845–1847; c) M. Ohkita, J.-M. Lehn, G. Baum, D. Fenske, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 3471–3481.
- [134] M. Barboiu, J.-M. Lehn, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2002**, *99*, 5201–5206.
- [135] A. M. Stadler, N. Kyritsakas, J.-M. Lehn, *Chem. Commun.* **2004**, 2024–2025.
- [136] M. Barboiu, G. Vaughan, N. Kyritsakas, J.-M. Lehn, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 763–769.
- [137] A. Petitjean, R. G. Khoury, N. Kyritsakas, J.-M. Lehn, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 6637–6647.
- [138] F. Zhang, S. Bai, G. P. A. Yap, V. Tarwade, J. M. Fox, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 10590–10599.
- [139] a) R. B. Woodward, R. Hoffmann, *Angew. Chem.* **1969**, *81*, 797–869; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1969**, *8*, 781–853; b) K. Fukui, *Acc. Chem. Res.* **1971**, *4*, 57–64; c) J. B. Hendrickson, *Angew. Chem.* **1974**, *86*, 71–100; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1974**, *13*, 47–76; d) W. R. Dolbier, H. Koroniak, K. N. Houk, C. M. Sheu, *Acc. Chem. Res.* **1996**, *29*, 471–477.
- [140] a) B. E. R. Schilling, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 6274–6274; b) B. E. R. Schilling, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 3456–3467; c) R. T. Edidin, J. R. Norton, K. Mislow, *Organometallics* **1982**, *1*, 561–562.

- [141] H. Ushiyama, K. Takatsuka, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 1263–1266; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 1237–1240.
- [142] Die Definition und der Gebrauch der Begriffe „Konfiguration“ und „Konformation“ unterscheiden sich. Formal differieren Konfigurationen in Bezug auf Bindungswinkel und konformative Unterschiede legen abweichende Torsionswinkel nahe. Gemäß der Konvention setzen wir den Begriff „Konfiguration“ hier für die *cis-trans*-Isomerie an Doppelbindungen ein. Auch auf die C-N-Bindung von Amiden lässt sich dieser Begriff erweitern, obwohl dies häufig als Konformationsänderung an einer formalen Einfachbindung angesehen wird. Für eine detailliertere Schildung siehe Lit. [107]. Die Anordnung der Komponenten ineinandergreifender Verbindungen und supramolekularer Komplexe im Raum macht die Definition eines weiteren stereochemischen Ausdrucks erforderlich: Durch „Cokonformationen“ lassen sich die relativen Positionen der nichtkovalent verknüpften Komponenten zueinander angeben: M. C. T. Fyfe, P. T. Glink, S. Menzer, J. F. Stoddart, A. J. P. White, D. J. Williams, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2158–2160; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2068–2070.
- [143] Ein umfassender Überblick über Isomerisierungen in natürlichen und synthetischen Systemen: C. Dugave, L. Demange, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 2475–2532.
- [144] a) D. H. Waldeck, *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 415–436; b) H. Meier, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1425–1446; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1399–1420; c) J. Saltiel, D. F. Sears, Jr., D.-H. Ko, K.-M. Park in *CRC Handbook of Organic Photochemistry and Photobiology* (Hrsg.: W. M. Horspool, P.-S. Song), CRC, Boca Raton, **1995**, S. 3–15.
- [145] Bei einem photochromen Vorgang führt eine lichtinduzierte Umwandlung eines Teilchens in ein anderes zu einer Veränderung im Absorptionsspektrum.
- [146] H. Sugimoto in *CRC Handbook of Organic Photochemistry and Photobiology* (Hrsg.: W. M. Horspool, P.-S. Song), CRC, Boca Raton, **1995**, S. 824–840.
- [147] a) M. Irie, *Pure Appl. Chem.* **1996**, *68*, 1367–1371; b) M. Irie, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1685–1716.
- [148] a) H. G. Heller in *CRC Handbook of Organic Photochemistry and Photobiology* (Hrsg.: W. M. Horspool, P.-S. Song), CRC, Boca Raton, **1995**, S. 173–183; b) Y. Yokoyama, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1717–1739; c) Y. Yokoyama in *Molecular Switches* (Hrsg.: B. L. Feringa), Wiley-VCH, Weinheim, **2001**, S. 107–121.
- [149] G. Berkovic, V. Krongauz, V. Weiss, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1741–1753.
- [150] a) B. L. Feringa, N. P. M. Huck, A. M. Schoevaars, *Adv. Mater.* **1996**, *8*, 681–684; b) B. L. Feringa, R. A. van Delden, N. Koumura, E. M. Geertsema, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1789–1816; c) B. L. Feringa, R. A. van Delden, M. K. J. ter Wiel in *Molecular Switches* (Hrsg.: B. L. Feringa), Wiley-VCH, Weinheim, **2001**, S. 123–163.
- [151] Übersichten: a) B. L. Feringa, W. F. Jager, B. de Lange, *Tetrahedron* **1993**, *49*, 8267–8310; b) Themenheft über „Photochromism: Memories and Switches“: *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1683–1890; c) *Molecular Switches* (Hrsg.: B. L. Feringa), Wiley-VCH, Weinheim, **2001**.
- [152] a) G. Fischer, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1479–1501; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1415–1436; b) G. Fischer, *Chem. Soc. Rev.* **2000**, *29*, 119–127; c) J. Balbach, F. X. Schmid in *Mechanisms of Protein Folding: Frontiers in Molecular Biology*, Bd. 32 (Hrsg.: R. H. Pain), 2. Aufl., Oxford University Press, Oxford, **2000**, S. 212–249.
- [153] C. Tie, J. C. Gallucci, J. R. Parquette, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 1162–1171.
- [154] Übersichten: a) A. Momotake, T. Arai, *J. Photochem. Photobiol. C* **2004**, *5*, 1–25; b) A. Momotake, T. Arai, *Polymer* **2004**, *45*, 5369–5390.
- [155] T. Muraoka, K. Kinbara, Y. Kobayashi, T. Aida, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 5612–5613.
- [156] Chromophore mit mehreren Azogruppen sind bereits eingesetzt worden, um in makrocyclischen und makrobicyclischen Systemen geometrische Veränderungen herbeizuführen: a) S. Shinkai, Y. Honda, Y. Kusano, O. Manabe, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1982**, 848–850; b) M. Bauer, F. Vögtle, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 1675–1686.
- [157] Y. Norikane, N. Tamaoki, *Org. Lett.* **2004**, *6*, 2595–2598.
- [158] A. M. Schoevaars, W. Kruizinga, R. W. J. Zijlstra, N. Veldman, A. L. Spek, B. L. Feringa, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 4943–4948.
- [159] a) N. Harada, N. Koumura, B. L. Feringa, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 7256–7264; b) N. Koumura, N. Harada, *Chem. Lett.* **1998**, 1151–1152.
- [160] N. Koumura, R. W. J. Zijlstra, R. A. van Delden, N. Harada, B. L. Feringa, *Nature* **1999**, *401*, 152–155.
- [161] Berichte über die Entwicklung der Systeme von Feringa und Harada: a) B. L. Feringa, *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 504–513; b) B. L. Feringa, N. Koumura, R. A. van Delden, M. K. J. ter Wiel, *Appl. Phys. A* **2002**, *75*, 301–308; c) B. L. Feringa, R. A. van Delden, M. K. J. ter Wiel, *Pure Appl. Chem.* **2003**, *75*, 563–575.
- [162] Generell scheint die thermische Helixinversion für *cis*-Isomere dieser ersten Generation sterisch beanspruchter molekularer Alkenmotoren leichter einzutreten: a) N. Harada, A. Saito, N. Koumura, D. C. Roe, W. F. Jager, R. W. J. Zijlstra, B. de Lange, B. L. Feringa, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 7249–7255; b) R. W. J. Zijlstra, W. F. Jager, B. de Lange, P. T. van Duijnen, B. L. Feringa, H. Goto, A. Saito, N. Koumura, N. Harada, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 1667–1674.
- [163] R. W. J. Zijlstra, P. T. van Duijnen, B. L. Feringa, T. Steffen, K. Duppen, D. A. Wiersma, *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 9828–9836.
- [164] M. K. J. ter Wiel, R. A. van Delden, A. Meetsma, B. L. Feringa, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 14208–14222.
- [165] a) N. Koumura, E. M. Geertsema, A. Meetsma, B. L. Feringa, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 12005–12006; b) N. Koumura, E. M. Geertsema, M. B. van Gelder, A. Meetsma, B. L. Feringa, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 5037–5051; c) E. M. Geertsema, N. Koumura, M. K. J. ter Wiel, A. Meetsma, B. L. Feringa, *Chem. Commun.* **2002**, 2962–2963; d) R. A. van Delden, N. Koumura, A. Schoevaars, A. Meetsma, B. L. Feringa, *Org. Biomol. Chem.* **2003**, *1*, 33–35; e) D. Pijper, R. A. van Delden, A. Meetsma, B. L. Feringa, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 17612–17613.
- [166] a) M. K. J. ter Wiel, R. A. van Delden, A. Meetsma, B. L. Feringa, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 15076–15086. Nach einem Vergleich der CD-Daten mit denen älterer Analoga wurde das einzige entstehende Diastereomer von **50** in dieser Veröffentlichung zunächst als (2*R*,2'*R*)-(P,P)-*trans*-**50** beschrieben; kürzlich lieferte eine enantioselektive Synthese und röntgenographische stereochemische Untersuchung dann die korrekte Konfiguration (2*S*,2'*S*)-(M,M)-*trans*-**50**: b) T. Fujita, S. Kuwahara, N. Harada, *Eur. J. Org. Chem.* **2005**, 4533–4543. Natürlich beeinflusst dies nur die absolute Rotationsrichtung der beiden Motorhälften. Das instabile *cis*-Isomer wurde isoliert und analysiert und das instabile *trans*-Isomer nachgewiesen. Dies deutet auf eine Rotation nach dem gleichen Mechanismus wie bei den Verbindungen der ersten und zweiten Generation hin: c) S. Kuwahara, T. Fujita, N. Harada, *Eur. J. Org. Chem.* **2005**, 4544–4556. Bei Systemen dieser dritten Generation ist, anders als bei der ersten Generation, anscheinend das instabile *trans*-Isomer thermisch labiler als das instabile *cis*-Isomer (siehe Lit. [166a] und [166c]).
- [167] Wie kürzlich gezeigt wurde, lassen sich die Konzentrationsverhältnisse im photostationären Zustand bei **50** durch eine

- sorgfältige Festlegung der Strahlungswellenlänge optimieren (siehe Lit. [166c]).
- [168] M. K. J. ter Wiel, R. A. van Delden, A. Meetsma, B. L. Feringa, *Org. Biomol. Chem.* **2005**, *3*, 4071–4076.
- [169] a) J.-M. Lehn, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 91–116; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 89–112; b) D. J. Cram, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1041–1052; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1009–1020; c) C. J. Pedersen, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1053–1059; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1021–1027; d) J.-M. Lehn, *Supramolecular Chemistry: Concepts and Perspectives*, VCH, Weinheim, **1995**; e) *Comprehensive Supramolecular Chemistry* (Hrsg.: J.-M. Lehn, J. L. Atwood, J. E. D. Davies, D. D. MacNicol, F. Vögtle), Pergamon, Oxford, **1996**; f) Themenheft über „Molecular Recognition“: *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 1231–1734.
- [170] Myosin benötigt zur Fortbewegung eine Actin-Schiene: a) S. M. Block, *Cell* **1996**, *87*, 151–157; Kinesin bewegt sich auf dem durch die Mikrotubulofilamente vorgegebenen Weg fort: b) S. M. Block, *Cell* **1998**, *93*, 5–8; sogar Ionenpumpen arbeiten mit strukturell genau definierten Kanälen: c) J. C. Skou, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 2452–2461; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 2321–2328.
- [171] S. Shinkai, T. Nakaji, T. Ogawa, K. Shigematsu, O. Manabe, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 111–115.
- [172] S. Shinkai, M. Ishihara, K. Ueda, O. Manabe, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1985**, 511–518.
- [173] a) L. Fabbri, M. Licchelli, P. Pallavicini, *Acc. Chem. Res.* **1999**, *32*, 846–853; b) V. Amendola, L. Fabbri, C. Mangano, P. Pallavicini, *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 488–493; c) V. Amendola, L. Fabbri, C. Mangano, P. Pallavicini, *Struct. Bonding (Berlin)* **2001**, *99*, 79–115.
- [174] L. Fabbri, F. Gatti, P. Pallavicini, E. Zambaneri, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 682–690.
- [175] Eine ähnliche Verschiebung wurde auch bei einem verwandten Dreikernkomplex aus mehreren Komponenten nachgewiesen: G. DeSantis, L. Fabbri, D. Iacopino, P. Pallavicini, A. Perotti, A. Poggi, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 827–832.
- [176] A. Ikeda, T. Tsudera, S. Shinkai, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 3568–3574.
- [177] L. Zelikovich, J. Libman, A. Shanzer, *Nature* **1995**, *374*, 790–792.
- [178] Durch eine Änderung der Oxidationsstufe des Metallions oder des Protonierungsgrads des Rezeptors gelang auch bei anderen Verbindungen die gezielte Verschiebung von Metallionen zwischen zwei Bindungsstellen: siehe Lit. [173b, 173c] und a) E. Kimura, Y. Kurogi, T. Tojo, M. Shionoya, M. Shiro, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 4857–4864; b) C. Belle, J. L. Pierre, E. Saint-Aman, *New J. Chem.* **1998**, *22*, 1399–1402; c) T. R. Ward, A. Lutz, S. P. Parel, J. Ensling, P. Gutlich, P. Buglyo, C. Orvig, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 5007–5017; d) V. Amendola, L. Fabbri, C. Mangano, P. Pallavicini, A. Perotti, A. Taglietti, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2000**, 185–189; e) D. Kalny, M. Elhabiri, T. Moav, A. Vaskevich, I. Rubinstein, A. Shanzer, A.-M. Albrecht-Gary, *Chem. Commun.* **2002**, 1426–1427; f) V. Amendola, L. Fabbri, C. Mangano, H. Miller, P. Pallavicini, A. Perotti, A. Taglietti, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 2665–2668; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2553–2556; g) L. Fabbri, F. Foti, S. Patroni, P. Pallavicini, A. Taglietti, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 5183–5187; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 5073–5077.
- [179] Repräsentative Beispiele von Pseudorotaxanen mit Polyethermakrocyclen an stickstoffhaltigen kationischen linearen Komponenten: a) P. R. Ashton, P. J. Campbell, E. J. T. Chrystal, P. T. Glink, S. Menzer, D. Philp, N. Spencer, J. F. Stoddart, P. A. Tasker, D. J. Williams, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1997–2001; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1865–1869; b) P. R. Ashton, E. J. T. Chrystal, P. T. Glink, S. Menzer, C. Schiavo, J. F. Stoddart, P. A. Tasker, D. J. Williams, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2001–2004; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1869–1871; c) P. R. Ashton, E. J. T. Chrystal, P. T. Glink, S. Menzer, C. Schiavo, N. Spencer, J. F. Stoddart, P. A. Tasker, A. J. P. White, D. J. Williams, *Chem. Eur. J.* **1996**, *2*, 709–728; d) P. R. Ashton, M. C. T. Fyfe, P. T. Glink, S. Menzer, J. F. Stoddart, A. J. P. White, D. J. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 12514–12524; e) S. J. Loeb, J. A. Wisner, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 3010–3013; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 2838–2840; f) P. R. Ashton, I. Baxter, M. C. T. Fyfe, F. M. Raymo, N. Spencer, J. F. Stoddart, A. J. P. White, D. J. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 2297–2307; g) P. R. Ashton, M. C. T. Fyfe, M.-V. Martínez-Díaz, S. Menzer, C. Schiavo, J. F. Stoddart, A. J. P. White, D. J. Williams, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 1523–1534; h) T. Clifford, A. Abushamleh, D. H. Busch, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2002**, *99*, 4830–4836; i) H. W. Gibson, N. Yamaguchi, J. W. Jones, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 3522–3533; j) S. J. Loeb, J. Tiburcio, S. J. Vella, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 4923–4926.
- [180] Beispiele von Pseudorotaxanen, bei denen π - π -Wechselwirkungen zwischen einem Donorgast und einem Cyclophan-Acceptor auftreten: a) P. L. Anelli, P. R. Ashton, N. Spencer, A. M. Z. Slawin, J. F. Stoddart, D. J. Williams, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1052–1054; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1036–1039; b) L. Grubert, D. Jacobi, K. Buck, W. Abraham, C. Mugge, E. Krause, *Eur. J. Org. Chem.* **2001**, 3921–3932; c) J. O. Jeppesen, J. Becher, J. F. Stoddart, *Org. Lett.* **2002**, *4*, 557–560; d) W. Abraham, L. Grubert, S. Schmidt-Schäffer, K. Buck, *Eur. J. Org. Chem.* **2005**, 374–386.
- [181] Andere Arten von Pseudorotaxanen: Lit. [50b,c,f,i] und a) A. Mirzorian, A. E. Kaifer, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 1052–1058; b) H. Yonemura, S. Kusano, T. Matsuo, S. Yamada, *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 6915–6918; c) K. Eliadou, K. Yannakopoulou, A. Rontoyianni, I. M. Mavridis, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 6217–6226; d) K. M. Huh, T. Ooya, S. Sasaki, N. Yui, *Macromolecules* **2001**, *34*, 2402–2404; e) J. A. Wisner, P. D. Beer, M. G. B. Drew, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 3718–3721; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 3606–3609; f) J. A. Wisner, P. D. Beer, N. G. Berry, B. Tomapatanaget, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2002**, *99*, 4983–4986; g) A. Arduini, F. Calzavacca, A. Pochini, A. Secchi, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 793–799; h) F. H. Huang, F. R. Fronczek, H. W. Gibson, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 9272–9273; i) F. H. Huang, H. W. Gibson, W. S. Bryant, D. S. Nagvekar, F. R. Fronczek, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 9367–9371; j) Y. Inoue, T. Kanbara, T. Yamamoto, *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45*, 4603–4606; k) M. R. Sambrook, P. D. Beer, J. A. Wisner, R. L. Paul, A. R. Cowley, F. Szemes, M. G. B. Drew, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 2292–2302; l) B. A. Blight, K. A. Van Noortwyk, J. A. Wisner, M. C. Jennings, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 1523–1528; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 1499–1504; m) T. Kraus, M. Buděšínský, J. C. Cvačka, J.-P. Sauvage, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 264–267; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 258–261; n) M. V. Rekharsky, H. Yamamura, M. Kawai, I. Osaka, R. Arakawa, A. Sato, Y. H. Ko, N. Selvapalam, K. Kim, Y. Inoue, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 815–818.
- [182] The IUPAC Compendium of Chemical Terminology (A. D. McNaught, A. Wilkinson, 2. Aufl., Blackwell Science, **1997**) definiert Rotaxane als „Moleküle, bei denen ein Ring an anderes, stabartiges Molekül umschließt, dessen Endgruppen zu groß sind, als dass sie durch die Öffnung des Rings passen würden, und die daher das stabförmige Molekül ohne kovalente Bindung in dieser Position festhalten.“ Diese Definition schließt aufgefädelt Wirt-Gast-Komplexe (Pseudorotaxane) formal aus.
- [183] Ein kurzer Bericht über einige solche Verbindungen: V. Balzani, A. Credi, M. Venturi, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2002**, *99*, 4814–4817.

- [184] a) R. Ballardini, V. Balzani, M. T. Gandolfi, L. Prodi, M. Venturi, D. Philp, H. G. Ricketts, J. F. Stoddart, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1362–1364; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1301–1303; b) M. Montalti, R. Ballardini, L. Prodi, V. Balzani, *Chem. Commun.* **1996**, 2011–2012; c) R. Ballardini, V. Balzani, A. Credi, M. T. Gandolfi, S. J. Langford, S. Menzer, L. Prodi, J. F. Stoddart, M. Venturi, D. J. Williams, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1056–1059; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 978–981; d) M. Asakawa, P. R. Ashton, V. Balzani, A. Credi, G. Matternsteig, O. A. Matthews, M. Montalti, N. Spencer, J. F. Stoddart, M. Venturi, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 1992–1996; e) A. Credi, V. Balzani, S. J. Langford, J. F. Stoddart, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 2679–2681; f) P. R. Ashton, R. Ballardini, V. Balzani, M. Gómez-López, S. E. Lawrence, M.-V. Martínez-Díaz, M. Montalti, A. Piersanti, L. Prodi, J. F. Stoddart, D. J. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 10641–10651; g) W. Devonport, M. A. Blower, M. R. Bryce, L. M. Goldenberg, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 885–887; h) M. Montalti, L. Prodi, *Chem. Commun.* **1998**, 1461–1462; i) O. A. Matthews, F. M. Raymo, J. F. Stoddart, A. J. P. White, D. J. Williams, *New J. Chem.* **1998**, *22*, 1131–1134; j) M. Asakawa, P. R. Ashton, V. Balzani, S. E. Boyd, A. Credi, G. Matternsteig, S. Menzer, M. Montalti, F. M. Raymo, C. Ruffilli, J. F. Stoddart, M. Venturi, D. J. Williams, *Eur. J. Org. Chem.* **1999**, 985–994; k) M. Asakawa, P. R. Ashton, V. Balzani, C. L. Brown, A. Credi, O. A. Matthews, S. P. Newton, F. M. Raymo, A. N. Shipway, N. Spencer, A. Quick, J. F. Stoddart, A. J. P. White, D. J. Williams, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 860–875; l) V. Balzani, A. Credi, G. Matternsteig, O. A. Matthews, F. M. Raymo, J. F. Stoddart, M. Venturi, A. J. P. White, D. J. Williams, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 1924–1936; m) V. Balzani, J. Becher, A. Credi, M. B. Nielsen, F. M. Raymo, J. F. Stoddart, A. M. Talarico, M. Venturi, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 1947–1956; n) V. Balzani, A. Credi, F. Marchioni, J. F. Stoddart, *Chem. Commun.* **2001**, 1860–1861; o) T. Fujimoto, A. Nakamura, Y. Inoue, Y. Sakata, T. Kaneda, *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 7987–7989; p) M. Horie, Y. Suzuki, K. Osakada, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 3684–3685; q) A. Credi, S. Dumas, S. Silvi, M. Venturi, A. Arduini, A. Pochini, A. Secchi, *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 5881–5887; r) K. J. Chang, Y. J. An, H. Uh, K. S. Jeong, *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 6556–6563; s) G. Kaiser, T. Jarrosson, S. Otto, Y. F. Ng, A. D. Bond, J. K. M. Sanders, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 1993–1996; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 1959–1962; t) M. Venturi, S. Dumas, V. Balzani, J. G. Cao, J. F. Stoddart, *New J. Chem.* **2004**, *28*, 1032–1037; u) S. Nygaard, B. W. Laursen, A. H. Flood, C. N. Hansen, J. O. Jeppesen, J. F. Stoddart, *Chem. Commun.* **2006**, 144–146.
- [185] a) M. Asakawa, S. Iqbal, J. F. Stoddart, N. D. Tinker, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1053–1056; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 976–978; b) A. Credi, M. Montalti, V. Balzani, S. J. Langford, F. M. Raymo, J. F. Stoddart, *New J. Chem.* **1998**, *22*, 1061–1065; c) P. R. Ashton, V. Balzani, J. Becher, A. Credi, M. C. T. Fyfe, G. Matternsteig, S. Menzer, M. B. Nielsen, F. M. Raymo, J. F. Stoddart, M. Venturi, D. J. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 3951–3957.
- [186] a) W. L. Mock, J. Pierpont, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 1509–1511; b) S. I. Jun, J. W. Lee, S. Sakamoto, K. Yamaguchi, K. Kim, *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 471–475; c) J. O. Jeppesen, S. A. Vignon, J. F. Stoddart, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 4611–4625.
- [187] a) P. R. Ashton, V. Balzani, O. Kocian, L. Prodi, N. Spencer, J. F. Stoddart, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 11190–11191; b) E. Ishow, A. Credi, V. Balzani, F. Spadola, L. Mandolini, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 984–989; c) R. Ballardini, V. Balzani, M. Clemente-Leon, A. Credi, M. T. Gandolfi, E. Ishow, J. Perkins, J. F. Stoddart, H.-R. Tseng, S. Wenger, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 12786–12795.
- [188] Beispiele mechanischer Maschinen aus kinetisch stabilen Pseudorotaxanen: a) J.-P. Collin, P. Gaviña, J.-P. Sauvage, *Chem. Commun.* **1996**, 2005–2006; b) J. W. Lee, K. P. Kim, K. Kim, *Chem. Commun.* **2001**, 1042–1043; c) W. S. Jeon, A. Y. Ziganshina, J. W. Lee, Y. H. Ko, J. K. Kang, C. Lee, K. Kim, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 4231–4234; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 4097–4100; d) W. S. Jeon, E. Kim, Y. H. Ko, I. H. Hwang, J. W. Lee, S. Y. Kim, H. J. Kim, K. Kim, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 89–93; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 87–91.
- [189] a) G. Schill, *Catenanes, Rotaxanes and Knots*, Academic Press, New York, **1971**; b) D. M. Walba, *Tetrahedron* **1985**, *41*, 3161–3212; c) D. B. Amabilino, J. F. Stoddart, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 2725–2828; d) S. A. Nepogodiev, J. F. Stoddart, *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 1959–1976; e) D. A. Leigh, A. Murphy, *Chem. Ind.* **1999**, 178–183; f) G. A. Breault, C. A. Hunter, P. C. Mayers, *Tetrahedron* **1999**, *55*, 5265–5293; g) *Molecular Catenanes Rotaxanes and Knots* (Hrsg.: J.-P. Sauvage, C. O. Dietrich-Buchecker), Wiley-VCH, Weinheim, **1999**.
- [190] Einige Catenane und Rotaxane wurden unter thermodynamischer Kontrolle mit dynamischen Prozessen wie der Olefinmetathese oder der Bildung von Iminbindungen synthetisiert (siehe z.B.: R. L. E. Furlan, S. Otto, J. K. M. Sanders, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2002**, *99*, 4801–4804, zit. Lit.). Diese Verbindungen können nicht als molekulare Maschinen arbeiten, wenn sie ihre Komponenten schneller mit der Umgebung austauschen als die stimulierte Bewegung verläuft.
- [191] Übersichten zur Entwicklung ineinandergreifender Moleküle als molekularer Maschinen: Lit. [1c,h,m] und a) A. C. Benniston, *Chem. Soc. Rev.* **1996**, *25*, 427–435; b) M. Gómez-López, J. A. Preece, J. F. Stoddart, *Nanotechnology* **1996**, *7*, 183–192; c) V. Balzani, M. Gómez-López, J. F. Stoddart, *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 405–414; d) J.-P. Sauvage, *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 611–619; e) J.-C. Chambron, J.-P. Sauvage, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 1362–1366; f) J.-P. Collin, P. Gaviña, V. Heitz, J.-P. Sauvage, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 1–14; g) M.-J. Blanco, M. C. Jiménez, J.-C. Chambron, V. Heitz, M. Linke, J.-P. Sauvage, *Chem. Soc. Rev.* **1999**, *28*, 293–305; h) A. R. Pease, J. O. Jeppesen, J. F. Stoddart, Y. Luo, C. P. Collier, J. R. Heath, *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 433–444; i) A. Harada, *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 456–464; j) C. A. Schalley, K. Beizai, F. Vögtle, *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 465–476; k) J.-P. Collin, C. Dietrich-Buchecker, P. Gaviña, M. C. Jimenez-Molero, J.-P. Sauvage, *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 477–487; l) L. Raehm, J.-P. Sauvage, *Struct. Bonding (Berlin)* **2001**, *99*, 55–78; m) R. Ballardini, V. Balzani, A. Credi, M. T. Gandolfi, M. Venturi, *Struct. Bonding (Berlin)* **2001**, *99*, 163–188; n) A. R. Pease, J. F. Stoddart, *Struct. Bonding (Berlin)* **2001**, *99*, 189–236; o) V. Balzani, A. Credi, *Chem. Rev.* **2001**, *1*, 422–435; p) F. M. Raymo, J. F. Stoddart in *Molecular Switches* (Hrsg.: B. L. Feringa), Wiley-VCH, Weinheim, **2001**, S. 219–248; q) J.-P. Collin, J.-M. Kern, L. Raehm, J.-P. Sauvage in *Molecular Switches* (Hrsg.: B. L. Feringa), Wiley-VCH, Weinheim, **2001**, S. 249–280; r) B. X. Colasson, C. Dietrich-Buchecker, M. C. Jimenez-Molero, J.-P. Sauvage, *J. Phys. Org. Chem.* **2002**, *15*, 476–483; s) V. Balzani, A. Credi, M. Venturi, *Pure Appl. Chem.* **2003**, *75*, 541–547; t) A. M. Brouwer, S. M. Fazio, C. Frochot, F. G. Gatti, D. A. Leigh, J. K. Y. Wong, G. W. H. Worpel, *Pure Appl. Chem.* **2003**, *75*, 1055–1060; u) C. Dietrich-Buchecker, M. C. Jimenez-Molero, V. Sartor, J.-P. Sauvage, *Pure Appl. Chem.* **2003**, *75*, 1383–1393; v) M. C. Jimenez-Molero, C. Dietrich-Buchecker, J.-P. Sauvage, *Chem. Commun.* **2003**, 1613–1616; w) M. J. Gunter, *Eur. J. Org. Chem.* **2004**, 1655–1673; x) A. H. Flood, R. J. A. Ramirez, W.-Q. Deng, R. P. Muller, W. A. Goddard, J. F. Stoddart, *Aust. J. Chem.* **2004**, *57*, 301–322; y) P. M. Mendes, A. H. Flood, J. F. Stoddart, *Appl. Phys. A* **2005**, *80*, 1197–1209; z) J.-P. Sauvage, *Chem. Commun.* **2005**, 1507–1510; aa) J.-P. Collin, J.-P. Sauvage, *Chem. Lett.* **2005**, *34*, 742–

- 747; ab) V. Balzani, A. Credi, B. Ferrer, S. Silvi, M. Venturi, *Top. Curr. Chem.* **2005**, 262, 1–27; ac) J.-P. Collin, V. Heitz, J.-P. Sauvage, *Top. Curr. Chem.* **2005**, 262, 29–62; ad) N. N. P. Moonen, A. H. Flood, J. M. Fernández, J. F. Stoddart, *Top. Curr. Chem.* **2005**, 262, 99–132; ae) E. R. Kay, D. A. Leigh, *Top. Curr. Chem.* **2005**, 262, 133–177; af) A. B. Braunschweig, B. H. Northrop, J. F. Stoddart, *J. Mater. Chem.* **2006**, 16, 32–44.
- [192] Vorangestellte Zahlen in eckigen Klammern kennzeichnen bei ineinandergreifenden Verbindungen die Zahl der mechanisch verknüpften Teile. So besteht ein [2]Rotaxan aus einem Makrocyclen, der auf einer Achse festgehalten wird; bei zwei Makrocyclen auf einer Achse läge ein [3]Rotaxan vor.
- [193] Laut Prelog äußerte sich Willstätter schon vor 1912 zu molekularen Catenanen (siehe Lit. [189a,b]). Die erste Synthese eines Catenans (durch statistisches Auffädeln ohne Templat-effekt) gelang Wasserman: a) E. Wasserman, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, 82, 4433–4434; der Beweis der Existenzfähigkeit solcher topologisch interessanter ineinandergreifender Moleküle: b) H. L. Frisch, E. Wasserman, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, 83, 3789–3795; der erste Bericht über die gezielte Synthese eines Catenans: c) G. Schill, A. Lüttringhaus, *Angew. Chem.* **1964**, 76, 567–568; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1964**, 3, 546–547. Das erste Rotaxan wurde 1967 mit statistischen Verfahren von Harrison und Harrison synthetisiert: d) I. T. Harrison, S. Harrison, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, 89, 5723–5724; e) I. T. Harrison, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1974**, 301–304.
- [194] Theoretisch sind Rotaxane auch durch Nutzung des „Schlupfs“ unter thermodynamischer Kontrolle synthetisierbar. Die bislang auf diesem Weg erhaltenen Produkte erfüllen eindeutig noch nicht die strukturellen Anforderungen an ein Rotaxan, weil die Bestandteile voneinander getrennt werden können, ohne dass kovalente Bindungen gebrochen werden müssen. Eher handelt es sich um Pseudorotaxane, aufgefädelte Wirt-Gast-Komplexe, die bei Raumtemperatur hinreichend kinetisch stabil sind. Die Falscheinstufung (siehe Lit. [182]) ist normalerweise ohne Belang, weil das physikalische Verhalten kinetisch stabilisierter Pseudorotaxane im Allgemeinen das der Rotaxane widerspiegelt. Nichtfachleute scheint dies allerdings zunehmend zu irritieren: oft wird angenommen, dass Rotaxane supramolekular seien oder dass kinetisch instabile Pseudorotaxane als molekulare Maschinen arbeiten könnten. Der Schlupf könnte ein Ansatz zur Synthese von Rotaxanen sein, wenn die Stabilisierung durch die Bindung des Rings auf der Achse so groß ist, dass leichter ein Bruch einer kovalenten Bindung eintritt als ein Entfädeln der Ringe über die Stopper. Über Verbindungen dieses Typs ist aber bisher nichts bekannt.
- [195] Allgemeine Übersichten zu Templatsynthesen, die Syntheseverfahren für mechanisch ineinandergreifende Verbindungen besonders berücksichtigen: Lit. [189] und: a) C. O. Dietrich-Buchecker, J.-P. Sauvage, *Chem. Rev.* **1987**, 87, 795–810; b) S. Anderson, H. L. Anderson, J. K. M. Sanders, *Acc. Chem. Res.* **1993**, 26, 469–475; c) R. Hoss, F. Vögtle, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 389–398; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 375–384; d) *Templated Organic Synthesis* (Hrsg.: F. Diederich, P. J. Stang), Wiley-VCH, Weinheim, **1999**; e) T. J. Hubin, D. H. Busch, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, 200, 5–52; speziell zur Synthese ineinandergreifender Verbindungen mit Metallionen als Template und/oder als Teil des Gerüsts: f) J.-P. Sauvage, *Acc. Chem. Res.* **1990**, 23, 319–327; g) D. H. Busch, N. A. Stephenson, *Coord. Chem. Rev.* **1990**, 100, 119–154; h) M. Fujita, K. Ogura, *Coord. Chem. Rev.* **1996**, 148, 249–264; i) M. Fujita, *Acc. Chem. Res.* **1999**, 32, 53–61; j) C. Dietrich-Buchecker, G. Rapenne, J.-P. Sauvage, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, 185–186, 167–176; k) J.-C. Chambron, J.-P. Collin, V. Heitz, D. Jouvenot, J.-M. Kern, P. Mobian, D. Pomeranc, J.-P. Sauvage, *Eur. J. Org. Chem.* **2004**, 1627–1638; l) S. J. Cantrill, K. S. Chichak, A. J. Peters, J. F. Stoddart, *Acc. Chem. Res.* **2005**, 38, 1–9; siehe auch: m) A.-M. Fuller, D. A. Leigh, P. J. Lusby, I. D. H. Oswald, S. Parsons, D. B. Walker, *Angew. Chem.* **2004**, 116, 4004–4008; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 3914–3918; eine Kombination aus Wasserstoffbrücken und π - π -Wechselwirkungen als Templat bei der Synthese ineinandergreifender Verbindungen: n) D. Philp, J. F. Stoddart, *Synlett* **1991**, 445–458; o) J. F. Stoddart, *Chem. Br.* **1991**, 27, 714–718; p) F. M. Raymo, J. F. Stoddart, *Pure Appl. Chem.* **1996**, 68, 313–322; q) R. E. Gil-lard, F. M. Raymo, J. F. Stoddart, *Chem. Eur. J.* **1997**, 3, 1933–1940; r) C. G. Claessens, J. F. Stoddart, *J. Phys. Org. Chem.* **1997**, 10, 254–272; s) F. M. Raymo, J. F. Stoddart, *Chemtracts: Org. Chem.* **1998**, 11, 491–511; t) P. T. Glink, J. F. Stoddart, *Pure Appl. Chem.* **1998**, 70, 419–424 (diese Literaturstelle enthält auch einen kurzen Bericht über Templatsynthesen unter Nutzung der Wasserstoffbrücken zwischen Ammonium-ionen und Kronenethern). Durch Amid-Wasserstoffbrücken gelenkte Synthese ineinandergreifender Verbindungen: u) R. Jäger, F. Vögtle, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 966–980; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 930–944; v) A. G. Johnston, D. A. Leigh, R. J. Pritchard, M. D. Deegan, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 1324–1327; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 1209–1212; w) A. G. Johnston, D. A. Leigh, L. Nezhat, J. P. Smart, M. D. Deegan, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 1327–1331; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 1212–1216; x) A. G. Johnston, D. A. Leigh, A. Murphy, J. P. Smart, M. D. Deegan, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 10662–10663; y) F. Biscarini, M. Cavallini, D. A. Leigh, S. León, S. J. Teat, J. K. Y. Wong, F. Zerbetto, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 225–233; z) V. Aucagne, D. A. Leigh, J. S. Lock, A. R. Thomson, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 1784–1785; Phenolattemplat: aa) C. Seel, F. Vögtle, *Chem. Eur. J.* **2000**, 6, 21–24; Templatsynthesen ineinandergreifender Verbindungen unter thermodynamischer Kontrolle: Lit. [190] und ab) T. J. Kidd, D. A. Leigh, A. J. Wilson, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 1599–1600; ac) D. A. Leigh, P. J. Lusby, S. J. Teat, A. J. Wilson, J. K. Y. Wong, *Angew. Chem.* **2001**, 113, 1586–1591; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 1538–1543; ad) J. S. Hannam, T. J. Kidd, D. A. Leigh, A. J. Wilson, *Org. Lett.* **2003**, 5, 1907–1910; ae) L. Hogg, D. A. Leigh, P. J. Lusby, A. Morelli, S. Parsons, J. K. Y. Wong, *Angew. Chem.* **2004**, 116, 1238–1241; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 1218–1221; ein Weg zu Rotaxanen mit katalytischen Mengen an Templat: af) V. Aucagne, K. D. Hänni, D. A. Leigh, P. J. Lusby, D. B. Walker, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 2186–2187.
- [196] Ausgenommen die ersten statistisch erhaltenen [2]Rotaxane (Lit. [193d,e]) und diejenigen, deren Synthese durch kovalente Bindungen gelenkt wurde (a) G. Schill, H. Zollenkopf, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1969**, 721, 53–74; b) K. Hiratani, J. Suga, Y. Nagawa, H. Houjou, H. Tokuhisa, M. Numata, K. Watanabe, *Tetrahedron Lett.* **2002**, 43, 5747–5750; c) N. Kameta, A. Hiratani, Y. Nagawa, *Chem. Commun.* **2004**, 466–467; d) Y. Nagawa, J. Suga, K. Hiratani, E. Koyama, M. Kanesato, *Chem. Commun.* **2005**, 749–751, gibt es nur wenige Rotaxane ohne deutliche Anteile nichtkovalenter Erkennungsprozesse zwischen Makrocyclen und Achse. Siehe aber Lit. [195aa,af] und e) G. M. Hübner, J. Glaser, C. Seel, F. Vögtle, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 395–398; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 383–386; f) C. Reuter, W. Wienand, G. M. Hübner, C. Seel, F. Vögtle, *Chem. Eur. J.* **1999**, 5, 2692–2697; g) C. A. Schalley, G. Silva, C. F. Nising, P. Linnartz, *Helv. Chim. Acta* **2002**, 85, 1578–1596; h) J. M. Mahoney, R. Shukla, R. A. Marshall, A. M. Beatty, J. Zajicek, B. D. Smith, *J. Org. Chem.* **2002**, 67, 1436–1440; i) X. Y. Li, J. Illigen, M. Nieger, S. Michel, C. A. Schalley, *Chem. Eur. J.* **2003**, 9, 1332–1347; j) J. S. Hannam, S. M. Lacy, D. A. Leigh, C. G. Saiz, A. M. Z. Slawin, S. G. Stithell, *Angew. Chem.* **2004**, 116, 3322–3326; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 3260–3264.

- [197] P. L. Anelli, N. Spencer, J. F. Stoddart, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 5131–5133.
- [198] a) P. R. Ashton, D. Philp, N. Spencer, J. F. Stoddart, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 1124–1128; b) P. R. Ashton, M. R. Johnston, J. F. Stoddart, M. S. Tolley, J. W. Wheeler, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 1128–1131.
- [199] A. S. Lane, D. A. Leigh, A. Murphy, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 11092–11093.
- [200] D. A. Leigh, A. Murphy, J. P. Smart, A. M. Z. Slawin, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 752–756; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 728–732.
- [201] Auch bei den analogen Benzylamidcatenänen hängt die Geschwindigkeit der submolekularen Bewegungen vom Lösungsmittel ab: a) D. A. Leigh, A. Murphy, J. P. Smart, M. S. Deleuze, F. Zerbetto, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 6458–6467; b) M. S. Deleuze, D. A. Leigh, F. Zerbetto, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 2364–2379; c) D. A. Leigh, A. Troisi, F. Zerbetto, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 1450–1454.
- [202] P. Ghosh, G. Federwisch, M. Kogej, C. A. Schalley, D. Haase, W. Saak, A. Lützen, R. M. Gschwind, *Org. Biomol. Chem.* **2005**, *3*, 2691–2700.
- [203] Die säurekatalysierte Spaltung kovalenter Bindungen in *N*-Butyloxycarbamat, bei der eine Ammoniumbindungsstelle freigelegt wird, löste entartete Pendelbewegungen aus: J. G. Cao, M. C. T. Fyfe, J. F. Stoddart, G. R. L. Cousins, P. T. Glink, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 1937–1946.
- [204] a) L. S. Jiang, J. Okano, A. Orita, J. Otera, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 2173–2176; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2121–2124; b) ein anderes System, bei dem entweder die Koordination eines Metalls oder die Bindung eines organischen Substrats das Pendeln des Makrocyclus in einem [2]Rotaxan verhindert: D. A. Leigh, P. J. Lusby, A. M. Z. Slawin, D. B. Walker, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 4633–4640; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 4557–4564.
- [205] D. A. Leigh, A. Troisi, F. Zerbetto, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 358–361; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 350–353.
- [206] Bereits 1991, beim Bericht über das erste entartete molekulare Shuttle,^[197] schrieb Stoddart: „Es ist nun möglich, die Symmetrie des molekularen Shuttles durch Insertion nichtidentischer ‚Haltepunkte‘ entlang der Polyether-Achse so zu brechen, dass diese unterschiedlichen ‚Haltepunkte‘ selektiv chemisch, elektrochemisch oder photochemisch angesprochen werden können. Auf diesem Weg kann die ‚Perle‘ dann zwischen den ‚Haltepunkten‘ entlang des ‚Fadens‘ verschoben werden“.
- [207] a) A. C. Benniston, A. Harriman, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1553–1555; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1459–1461; b) A. C. Benniston, A. Harriman, V. M. Lynch, *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 1473–1476; c) A. C. Benniston, A. Harriman, V. M. Lynch, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 5275–5291.
- [208] W. Clegg, C. Gimenez-Saiz, D. A. Leigh, A. Murphy, A. M. Z. Slawin, S. J. Teat, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 4124–4129.
- [209] M. Asakawa, G. Brancato, M. Fanti, D. A. Leigh, T. Shimizu, A. M. Z. Slawin, J. K. Y. Wong, F. Zerbetto, S. W. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 2939–2950.
- [210] a) H. Murakami, A. Kawabuchi, K. Kotoo, M. Kunitake, N. Nakashima, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 7605–7606; b) H. Murakami, A. Kawabuchi, R. Matsumoto, T. Ido, N. Nakashima, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 15891–15899.
- [211] C. A. Stanier, S. J. Alderman, T. D. W. Claridge, H. L. Anderson, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 1847–1850; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1769–1772.
- [212] Interessanterweise wird eine *E*→*Z*-Photoisomerisierung wieder möglich, wenn hinter den Viologen-Einheiten ein Alkylspacer inseriert wird, gleichzeitig pendelt der Ring dabei zu diesem entfernten Zentrum (Lit. [210b]). Bei der Rückisomerisierung bewegt sich der Ring wegen der hohen kinetischen Barriere bei der Passage der Viologen-Einheit allerdings nicht sofort zur Zentraleinheit zurück. Dieses Analogon, und damit auch **66**, können als Shuttles mit zwei Haltepunkten angesehen werden. In beiden Fällen sind die günstigen Wechselwirkungen mit den Alkyl-„Haltepunkten“ recht schwach und unspezifisch.
- [213] Eine Molekülmechanikstudie lieferte für **66** Ergebnisse, die mit den experimentellen Befunden konsistent sind. Zwar wird das nicht erwähnt, doch in der optimierten Cokonformation von (*Z*)-**66** befindet sich der weiter geöffnete 3-Rand des α -Cyclodextrins der Azobenzoleinheit am nächsten. Experimentelle Ergebnisse für **67** sprechen für die umgekehrte Anordnung: K. Sohlberg, B. G. Sumpter, D. W. Noid, *J. Mol. Struct.* **1999**, *491*, 281–286.
- [214] Beispiele mit Cyclodextrin-Makrocyclen sind in Lit. [50] aufgeführt. Ähnliche Effekte traten bei der Synthese von Pseudorotaxanen und Rotaxanen beim Durchfädeln durch den Hohlraum von Calixarenen auf: Lit. [181g] und A. Arduini, F. Ciesca, M. Fragassi, A. Pochini, A. Secchi, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 282–285; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 278–281.
- [215] Vorausgesetzt, die Reaktion ist schnell verglichen mit der Bewegung des Makrocyclus.
- [216] R. A. Bissell, E. Córdova, A. E. Kaifer, J. F. Stoddart, *Nature* **1994**, *369*, 133–137.
- [217] Die wachsende Zahl molekularer Maschinen, die auf der Erkennung von CBPQT⁴⁺ beruhen, war der Anlass für computergestützte Untersuchungen der Komplexierung dieser Verbindung: a) R. Castro, M. J. Berardi, E. Córdova, M. O. de Olza, A. E. Kaifer, J. D. Evanseck, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 10257–10268; b) R. Castro, K. R. Nixon, J. D. Evanseck, A. E. Kaifer, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 7298–7303; c) R. Castro, P. D. Davidov, K. A. Kumar, A. P. Marchand, J. D. Evanseck, A. E. Kaifer, *J. Phys. Org. Chem.* **1997**, *10*, 369–382; d) G. A. Kaminski, W. L. Jorgensen, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1999**, 2365–2375; e) A. T. Macias, K. A. Kumar, A. P. Marchand, J. D. Evanseck, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 2083–2089; f) G. Ercolani, P. Mencarelli, *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 6470–6473; g) K. C. Zhang, L. Liu, T. W. Mu, Q. X. Guo, *Chem. Phys. Lett.* **2001**, *333*, 195–198; h) X. Grabuleda, P. Ivanov, C. Jaime, *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 1539–1547. Dies wiederum führte zur Entwicklung von Rechenverfahren zur Untersuchung der verwandten bistabilen Shuttles. Besonders hervorzuheben sind die Bedeutung der Wechselwirkungen mit dem Lösungsmittel und der Faltung der Achse für die Bestimmung der bevorzugten Cokonformation: i) X. Grabuleda, C. Jaime, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 9635–9643; j) X. Grabuleda, P. Ivanov, C. Jaime, *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 7582–7588.
- [218] Siehe Lit. [179] und a) A. G. Kolchinski, D. H. Busch, N. W. Alcock, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 1289–1291; b) P. T. Glink, C. Schiavo, J. F. Stoddart, D. J. Williams, *Chem. Commun.* **1996**, 1483–1490; c) P. R. Ashton, P. T. Glink, J. F. Stoddart, P. A. Tasker, A. J. P. White, D. J. Williams, *Chem. Eur. J.* **1996**, *2*, 729–736; d) S. J. Cantrill, A. R. Pease, J. F. Stoddart, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2000**, 3715–3734.
- [219] a) M.-V. Martínez-Díaz, N. Spencer, J. F. Stoddart, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1991–1994; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1904–1907; b) P. R. Ashton, R. Ballardini, V. Balzani, I. Baxter, A. Credi, M. C. T. Fyfe, M. T. Gandolfi, M. Gómez-López, M.-V. Martínez-Díaz, A. Piersanti, N. Spencer, J. F. Stoddart, M. Venturi, A. J. P. White, D. J. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 11932–11942; c) S. Garaudée, S. Silvi, M. Venturi, A. Credi, A. H. Flood, J. F. Stoddart, *ChemPhysChem* **2005**, *6*, 2145–2152.
- [220] Ausdrücke wie „alles oder nichts“ oder „quantitativ“ sind zur Beschreibung eines Gleichgewichts nicht geeignet.
- [221] Molekülmechanikrechnungen für beide Typen des Systems sind in Einklang mit diesen experimentellen Resultaten: L. Frankfort, K. Sohlberg, *J. Mol. Struct.* **2003**, *621*, 253–260.

- [222] Ein anderes pH-schaltbares Shuttle der Arbeitsgruppe Stoddart: A. M. Elizarov, S.-H. Chiu, J. F. Stoddart, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 9175–9181.
- [223] a) J. D. Badjić, V. Balzani, A. Credi, S. Silvi, J. F. Stoddart, *Science* **2004**, *303*, 1845–1849; b) J. D. Badjić, C. M. Ronconi, J. F. Stoddart, V. Balzani, S. Silvi, A. Credi, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 1489–1499.
- [224] C. M. Keaveney, D. A. Leigh, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 1242–1244; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 1222–1224.
- [225] a) P. R. Ashton, R. A. Bissell, N. Spencer, J. F. Stoddart, M. S. Tolley, *Synlett* **1992**, 914–918; b) P. R. Ashton, R. A. Bissell, R. Gorski, D. Philp, N. Spencer, J. F. Stoddart, M. S. Tolley, *Synlett* **1992**, 919–922; c) P. R. Ashton, R. A. Bissell, N. Spencer, J. F. Stoddart, M. S. Tolley, *Synlett* **1992**, 923–926; d) P. L. Anelli, M. Asakawa, P. R. Ashton, R. A. Bissell, G. Clavier, R. Gorski, A. E. Kaifer, S. J. Langford, G. Mattersteig, S. Menzer, D. Philp, A. M. Z. Slawin, N. Spencer, J. F. Stoddart, M. S. Tolley, D. J. Williams, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 1113–1135; e) D. B. Amabilino, P. R. Ashton, S. E. Boyd, M. Gómez-López, W. Hayes, J. F. Stoddart, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 3062–3075.
- [226] Das Shuttle **69** weist im deprotonierten Zustand auch Merkmale eines elektrochemischen Schalters auf, da die elektrochemische Reduktion der Bipyridiniumeinheit eine Verschiebung des Makrocyclus zurück zum Amin bewirkt. In diesem Zustand gibt es aber keine merklichen günstigen Wechselwirkungen mit der Achse, und die Position des Makrocyclus ist nicht genau definiert (Lit. [219a]).
- [227] H.-R. Tseng, S. A. Vignon, J. F. Stoddart, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 1529–1533; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 1491–1495.
- [228] a) M. Asakawa, P. R. Ashton, V. Balzani, A. Credi, C. Hamers, G. Mattersteig, M. Montalti, A. N. Shipway, N. Spencer, J. F. Stoddart, M. S. Tolley, M. Venturi, A. J. P. White, D. J. Williams, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 357–361; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 333–337; b) J. O. Jeppesen, J. Perkins, J. Becher, J. F. Stoddart, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 1256–1261; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 1216–1221; c) J. O. Jeppesen, K. A. Nielsen, J. Perkins, S. A. Vignon, A. Di Fabio, R. Ballardini, M. T. Gandolfi, M. Venturi, V. Balzani, J. Becher, J. F. Stoddart, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 2982–3007; d) H.-R. Tseng, S. A. Vignon, P. C. Celestre, J. Perkins, J. O. Jeppesen, A. Di Fabio, R. Ballardini, M. T. Gandolfi, M. Venturi, V. Balzani, J. F. Stoddart, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 155–172; e) S. S. Kang, S. A. Vignon, H.-R. Tseng, J. F. Stoddart, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 2555–2564; f) A. H. Flood, A. J. Peters, S. A. Vignon, D. W. Steuerman, H.-R. Tseng, S. Kang, J. R. Heath, J. F. Stoddart, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 6558–6564; g) B. W. Laursen, S. Nygaard, J. O. Jeppesen, J. F. Stoddart, *Org. Lett.* **2004**, *6*, 4167–4170; h) J. O. Jeppesen, S. Nygaard, S. A. Vignon, J. F. Stoddart, *Eur. J. Org. Chem.* **2005**, 196–220; i) J. W. Choi, A. H. Flood, D. W. Steuerman, S. Nygaard, A. B. Braunschweig, N. N. P. Moonen, B. W. Laursen, Y. Luo, E. DeIonno, A. J. Peters, J. O. Jeppesen, K. Xu, J. F. Stoddart, J. R. Heath, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 261–279. Eine Übersicht zur Entwicklung dieser Systeme gibt Lit. [191ad].
- [229] 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*, 2124–2128; 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*, 8644–8654.
- [230] Die Ergebnisse einer unabhängigen Berechnung dieses Systems stimmten ausgezeichnet mit den experimentellen Befunden überein: X. G. Zheng, K. Sohlberg, *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 1207–1215.
- [231] N. Armaroli, V. Balzani, J.-P. Collin, P. Gaviña, J.-P. Sauvage, B. Ventura, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 4397–4408.
- [232] Andere Beispiele für elektrochemisch geschaltete Shuttles: a) R. Ballardini, V. Balzani, W. Dehaen, A. E. Dell'Erba, F. M. Raymo, J. F. Stoddart, M. Venturi, *Eur. J. Org. Chem.* **2000**, 591–602; b) P. R. Ashton, R. Ballardini, V. Balzani, A. Credi, K. 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*, 3558–3574 (ein Beispiel für ein durch Licht oder elektrochemisch ausgelöstes Pendeln; siehe auch Abschnitt 4.3.8); c) N. Kihara, M. Hashimoto, T. Takata, *Org. Lett.* **2004**, *6*, 1693–1696.
- [233] a) S. A. Vignon, T. Jarroson, T. Iijima, H.-R. Tseng, J. K. M. Sanders, J. F. Stoddart, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 9884–9885; b) T. Iijima, S. A. Vignon, H.-R. Tseng, T. Jarroson, J. K. M. Sanders, F. Marchioni, M. Venturi, E. Apostoli, V. Balzani, J. F. Stoddart, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 6375–6392.
- [234] D. S. Marlin, D. González Cabrera, D. A. Leigh, A. M. Z. Slawin, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 83–89; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 77–83.
- [235] D. S. Marlin, D. González Cabrera, D. A. Leigh, A. M. Z. Slawin, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 1413–1418; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 1385–1390.
- [236] Die Bindung des Cd^{II}-Ions an das Sauerstoffatome der BPA-Glyncarbonylgruppe senkt den pK_s-Wert des benachbarten NH-Protons, das anschließend selektiv abgespalten werden kann. Modelluntersuchungen zufolge kann keine Deprotonierung eintreten, solange sich der Makrocyclus am Glycylglycin-Haltepunkt aufhält, die Reaktion muss also in dem in geringerer Menge vorliegenden Translationsisomer eintreten. Wir erinnern nochmals daran, dass die Cokonformationen in einem einfachen [2]Rotaxan immer im Gleichgewicht sind.
- [237] D. A. Leigh, E. M. Pérez, *Chem. Commun.* **2004**, 2262–2263.
- [238] W. Abraham, L. Grubert, U. W. Grummt, K. Buck, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 3562–3568.
- [239] S. Schmidt-Schäffer, L. Grubert, U. W. Grummt, K. Buck, W. Abraham, *Eur. J. Org. Chem.* **2006**, 378–398.
- [240] A. Altieri, G. Bottari, F. Dehez, D. A. Leigh, J. K. Y. Wong, F. Zerbetto, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 2398–2402; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 2296–2300.
- [241] F. G. Gatti, D. A. Leigh, S. A. Nepogodiev, A. M. Z. Slawin, S. J. Teat, J. K. Y. Wong, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 5983–5989.
- [242] V. Balzani, M. Clemente-León, A. Credi, B. Ferrer, M. Venturi, A. H. Flood, J. F. Stoddart, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2006**, *103*, 1178–1183. Wie bei **73** kann das Pendeln im [2]Rotaxan **81** auch in einer elektrochemischen Zelle durch eine äußere Elektronenquelle ausgelöst werden.
- [243] G. W. H. Worpel, A. M. Brouwer, I. H. M. van Stokkum, A. Farran, D. A. Leigh, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 11327–11328.
- [244] Bei der thermischen *cis*→*trans*-Isomerisierung in **80** verschiebt sich gleichzeitig der Ring (siehe Lit. [240]); durch eine Temperatursteigerung ist nach einer chemischen Reaktion auch in einem kinetisch stabilen Pseudorotaxan die Überwindung einer kinetischen Barriere möglich (siehe Lit. [188b]). In keinem der Fälle ist der Prozess beim Abkühlen (ohne Einsatz anderer Stimuli) reversibel. In einigen π -Donor/ π -Acceptor-Shuttles ist die Verteilung des Makrocyclus dann leicht temperaturabhängig, wenn die Bindungsenthalpien an beiden Haltepunkten sich sehr unterscheiden und/oder wenn es Wechselwirkungen „längs“ der Achse zwischen dem unbesetzten elektronenreichen Haltepunkt und der Außenfläche des positiv geladenen Makrocyclus gibt. Dadurch nimmt die Entropie ab und die Enthalpie zu. (Beispiele: Lit. [191ad, 228b,c,h,i].)
- [245] G. Bottari, F. Dehez, D. A. Leigh, P. J. Nash, E. M. Pérez, J. K. Y. Wong, F. Zerbetto, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 6066–6069; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 5886–5889.
- [246] Bei einer C₁₂-Kette gibt es > 500 000 (3¹²) C-C-Rotamere; bei der Entstehung von **83** muss eine erhebliche Zahl dieser Freiheitsgrade verschwinden.

- [247] Eine Reihe theoretischer Entwürfe für entropiegetriebene mechanische Bewegungen in ineinandergreifenden Verbindungen ist veröffentlicht worden: A. Hanke, R. Metzler, *Chem. Phys. Lett.* **2002**, 359, 22–26.
- [248] Es gibt einige Einschränkungen beim Einsatz der Temperatur für entropiegetriebene Schaltmechanismen. So ist es sehr schwierig, nur einen kleinen Teilbereich einer größeren Anordnung von Shuttles zu beeinflussen.
- [249] T. Da Ros, D. M. Guldi, A. F. Morales, D. A. Leigh, M. Prato, R. Turco, *Org. Lett.* **2003**, 5, 689–691.
- [250] a) C. G. Gong, H. W. Gibson, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 2426–2428; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 2331–2333; b) C. G. Gong, T. E. Glass, H. W. Gibson, *Macromolecules* **1998**, 31, 308–313.
- [251] Wenn das so wäre, entspräche dies mechanistisch einer Art Informationsratsche (siehe Abschnitt 1.4.2).
- [252] Es sind logische Elemente molekularer Größe bekannt, die im Wesentlichen nicht auf mechanischen Bewegungen beruhen und mit Verfahren der kombinatorischen Logik arbeiten. Übersichten: a) P. Ball, *Nature* **2000**, 406, 118–120; b) A. P. de Silva, N. D. McClenaghan, C. P. McCoy in *Molecular Switches* (Hrsg.: B. L. Feringa), Wiley-VCH, Weinheim, **2001**, S. 339–361; c) F. M. Raymo, *Adv. Mater.* **2002**, 14, 401–414; d) G. J. Brown, A. P. de Silva, S. Pagliari, *Chem. Commun.* **2002**, 2461–2463; e) V. Balzani, A. Credi, M. Venturi, *ChemPhysChem* **2003**, 4, 49–59; f) A. P. de Silva, N. D. McClenaghan, *Chem. Eur. J.* **2004**, 10, 574–586.
- [253] a) A. P. Malvino, J. A. Brown, *Digital Computer Electronics*, 3. Aufl., Glencoe, Lake Forest, **1993**; b) R. J. Mitchell, *Microprocessor Systems: An Introduction*, Macmillan, London, **1995**.
- [254] Bei einigen stimulierbaren molekularen Shuttles treten in selbstorganisierten Monoschichten, polymeren Elektrolyten oder bei tiefen Temperaturen relativ langlebige „metastabile“ Ungleichgewichtszustände auf (siehe Lit. [191ad, 228f,i] und die Abschnitte 8.1 und 8.3). Dies könnte die Kontakthysterese in elektronischen Festkörperbauteilen erklären, die solche Rotaxane enthalten (Abschnitt 8.3.1). Kinetisch stabile Ungleichgewichts-Cokonformationen wurden auch bei einem cyclodextrinhaltigen Shuttle nachgewiesen (Lit. [210b]).
- [255] Der Ausdruck „Brown’sche Motoren“ wurde von Bartussek und Hänggi eingeführt [R. Bartussek, P. Hänggi, *Phys. Bl.* **1995**, 51, 506–507], um thermische Ratschen unter Last zu beschreiben; der Begriff wird auch in der Molekularbiologie häufig eingesetzt. Wir haben versucht, den Begriff im chemischen Zusammenhang in einer Art zu verwenden, die mit seiner Bedeutung in Biologie und Physik konsistent ist.
- [256] Im Prinzip könnte eine gerichtete Rotation des Makrocyclus in einem chiralen Rotaxan (wie diesem: G. Brancato, F. Coutrot, D. A. Leigh, A. Murphy, J. K. Y. Wong, F. Zerbetto, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2002**, 99, 4967–4971) etwa durch rasche thermische Fluktuationen induziert werden (siehe Abschnitt 1.4.2 zum Mechanismus der Temperaturreatsche). Dagegen ist dies in einem chiralen Rotaxan im Gleichgewicht mit einem Makrocyclus, der eine Brown’sche Molekularbewegung ausführt, nicht möglich, obwohl es mehrfach vorgeschlagen wurde (O. Lukin, T. Kubota, Y. Okamoto, F. Schelhase, A. Yoneva, W. M. Müller, U. Müller, F. Vögtle, *Angew. Chem.* **2003**, 115, 4681–4684; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 4542–4545 und Lit. [191j]).
- [257] V. Bermudez, N. Capron, T. Gase, F. G. Gatti, F. Kajzar, D. A. Leigh, F. Zerbetto, S. W. Zhang, *Nature* **2000**, 406, 608–611.
- [258] a) A. Kapitulnik, S. Casalnuovo, K. C. Lim, A. J. Heeger, *Phys. Rev. Lett.* **1984**, 53, 469–472; b) K. C. Lim, A. Kapitulnik, R. Zacher, A. J. Heeger, *J. Chem. Phys.* **1985**, 82, 516–521.
- [259] F. G. Gatti, S. León, 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, 10–14.
- [260] a) R. Shukla, M. J. Deetz, B. D. Smith, *Chem. Commun.* **2000**, 2397–2398; b) M. J. Deetz, R. Shukla, B. D. Smith, *Tetrahedron* **2002**, 58, 799–805; c) X. Fradera, M. Marquez, B. D. Smith, M. Orozco, F. J. Luque, *J. Org. Chem.* **2003**, 68, 4663–4673.
- [261] M. Linke, J.-C. Chambron, V. Heitz, J.-P. Sauvage, V. Semetey, *Chem. Commun.* **1998**, 2469–2470.
- [262] a) L. Raehm, J.-M. Kern, J.-P. Sauvage, *Chem. Eur. J.* **1999**, 5, 3310–3317; b) J.-M. Kern, L. Raehm, J.-P. Sauvage, B. Divisia-Blohorn, P. L. Vidal, *Inorg. Chem.* **2000**, 39, 1555–1560; c) N. Weber, C. Hamann, J.-M. Kern, J.-P. Sauvage, *Inorg. Chem.* **2003**, 42, 6780–6792; d) I. Poleschak, J.-M. Kern, J.-P. Sauvage, *Chem. Commun.* **2004**, 474–476; e) U. Létinois-Halbes, D. Hanss, J. M. Beierle, J.-P. Collin, J.-P. Sauvage, *Org. Lett.* **2005**, 7, 5753–5756.
- [263] a) F. Vögtle, W. M. Müller, U. Müller, M. Bauer, K. Rissanen, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 1356–1358; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 1295–1297; b) M. Bauer, W. M. Müller, U. Müller, K. Rissanen, F. Vögtle, *Liebigs Ann.* **1995**, 649–656.
- [264] P. Ceroni, D. A. Leigh, L. Mottier, F. Paolucci, S. Roffia, D. Tetard, F. Zerbetto, *J. Phys. Chem. B* **1999**, 103, 10171–10179.
- [265] M. J. Gunter, M. R. Johnston, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 829–830.
- [266] L. Flamigni, A. M. Talarico, S. Serroni, F. Puntoriero, M. J. Gunter, M. R. Johnston, T. P. Jeaynes, *Chem. Eur. J.* **2003**, 9, 2649–2659.
- [267] D. A. Leigh, K. Moody, J. P. Smart, K. J. Watson, A. M. Z. Slawin, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 326–331; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 306–310.
- [268] Experimentellen und theoretischen Befunden zufolge bestimmen Solvationseffekte mit darüber, welche Cokonformation in einigen makrocyclischen Cyclobis(paraquat-*p*-phenylen)/Diarenpolyether-[2]catenanen bevorzugt ist: a) P. R. Ashton, M. Blower, D. Philp, N. Spencer, J. F. Stoddart, M. S. Tolley, R. Ballardini, M. Ciano, V. Balzani, M. T. Gandolfi, L. Prodi, C. H. McLean, *New J. Chem.* **1993**, 17, 689–695; b) F. M. Raymo, K. N. Houk, J. F. Stoddart, *J. Org. Chem.* **1998**, 63, 6523–6528; c) R. Ballardini, V. Balzani, M. T. Gandolfi, R. E. Gillard, J. F. Stoddart, E. Tabellini, *Chem. Eur. J.* **1998**, 4, 449–459.
- [269] Rechnungen für das [2]Catenan **92** stützten nicht nur die experimentellen Befunde zur bevorzugten Cokonformation beider Oxidationszustände, sondern lieferten auch Hinweise auf eine Ladungslokalisierung in der TTF-Einheit der einfach oxidierten Verbindung, die zu einem barrierefreien, durch Coulomb-Abstoßungskräfte angetriebenen TTF⁺→DNP-Pendelschritt führen: X. G. Zheng, K. Sohlberg, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2004**, 6, 809–815; mit einem neuartigen Moleküldynamikansatz wurde die gesamte Phase der Pendelbewegung modelliert (deren Dauer außerhalb der Rechenmöglichkeiten herkömmlicher Ansätze liegt). Bislang wurde nur der TTF⁺→DNP-Schritt untersucht; demnach ist das Profil der potentiellen Energie nahezu barrierefrei, und die Gegenionen leisten einen entscheidenden Beitrag zum Pendeln: M. Ceccarelli, F. Mercuri, D. Passerone, M. Parrinello, *J. Phys. Chem. B* **2005**, 109, 17094–17099.
- [270] Andere Beispiele aus der Gruppe von Stoddart für schaltbare Bewegungen in [2]Catenanen: a) P. R. Ashton, R. Ballardini, V. Balzani, M. T. Gandolfi, D. J.-F. Marquis, L. Pérez-García, L. Prodi, J. F. Stoddart, M. Venturi, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 177–180; b) P. R. Ashton, R. Ballardini, V. Balzani, A. Credi, M. T. Gandolfi, S. Menzer, L. Pérez-García, L. Prodi, J. F. Stoddart, M. Venturi, A. J. P. White, D. J. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 11171–11197 (Redoxumschaltung); c) V. Balzani, A. Credi, S. J. Langford, F. M. Raymo, J. F. Stoddart, M. Venturi, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 3542–3543 (chemische Umschaltung); d) P. R. Ashton, V. Baldoni, V.

- Balzani, A. Credi, H. D. A. Hoffmann, M.-V. Martínez-Díaz, F. M. Raymo, J. F. Stoddart, M. Venturi, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 3482–3493 (Redox- und pH-Umschaltung).
- [271] Elektrochemische Auslösung von Cokonformationsänderungen in einem neutralen π -Donor/ π -Acceptorcatenan: D. G. Hamilton, M. Montalti, L. Prodi, M. Fontani, P. Zanello, J. K. M. Sanders, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 608–617.
- [272] B. Korybut-Daszkiewicz, A. Więckowska, R. Bilewicz, S. Domagała, K. Woźniak, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 1700–1704; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 1668–1672.
- [273] C. O. Dietrich-Buchecker, J.-P. Sauvage, J. P. Kintzinger, *Tetrahedron Lett.* **1983**, *24*, 5095–5098.
- [274] a) C. O. Dietrich-Buchecker, J.-P. Sauvage, J.-M. Kern, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 3043–3045; b) M. Cesario, C. O. Dietrich-Buchecker, J. Guilhem, C. Pascard, J.-P. Sauvage, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1985**, 244–247; c) A.-M. Albrecht-Gary, Z. Saad, C. O. Dietrich-Buchecker, J.-P. Sauvage, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 3205–3209; d) C. Dietrich-Buchecker, J.-P. Sauvage, *Tetrahedron* **1990**, *46*, 503–512.
- [275] a) M. Cesario, C. O. Dietrich, A. Edel, J. Guilhem, J. P. Kintzinger, C. Pascard, J.-P. Sauvage, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 6250–6254; b) A.-M. Albrecht-Gary, C. Dietrich-Buchecker, Z. Saad, J.-P. Sauvage, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 1467–1472; c) C. Dietrich-Buchecker, J.-P. Sauvage, J.-M. Kern, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 7791–7800; d) A.-M. Albrecht-Gary, C. Dietrich-Buchecker, Z. Saad, J.-P. Sauvage, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 280–282; e) N. Armaroli, L. Decola, V. Balzani, J.-P. Sauvage, C. O. Dietrich-Buchecker, J.-M. Kern, A. Bailal, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1993**, 3241–3247.
- [276] Ähnliche Effekte treten auch in anderen ineinandergreifenden Verbindungen mit Metalltemplat auf: a) J.-P. Sauvage, J. Weiss, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 6108–6110; b) C. O. Dietrich-Buchecker, A. Khemiss, J.-P. Sauvage, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986**, 1376–1378; c) B. Mohr, J.-P. Sauvage, R. H. Grubbs, M. Weck, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1365–1367; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1308–1310; d) M. Koizumi, C. Dietrich-Buchecker, J.-P. Sauvage, *Eur. J. Org. Chem.* **2004**, 770–775.
- [277] D. B. Amabilino, C. O. Dietrich-Buchecker, A. Livoreil, L. Pérez-García, J.-P. Sauvage, J. F. Stoddart, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 3905–3913.
- [278] A. Andrievsky, F. Ahuis, J. L. Sessler, F. Vögtle, D. Gudat, M. Moini, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 9712–9713.
- [279] A. M. L. Fuller, D. A. Leigh, P. J. Lusby, A. M. Z. Slawin, D. B. Walker, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 12612–12619.
- [280] D. A. Leigh, P. J. Lusby, A. M. Z. Slawin, D. B. Walker, *Chem. Commun.* **2005**, 4919–4921.
- [281] a) A. C. Laemmel, J.-P. Collin, J.-P. Sauvage, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 383–386; b) E. Baranoff, J.-P. Collin, Y. Furusho, A. C. Laemmel, J.-P. Sauvage, *Chem. Commun.* **2000**, 1935–1936; c) J.-P. Collin, A. C. Laemmel, J.-P. Sauvage, *New J. Chem.* **2001**, *25*, 22–24; d) A. C. Laemmel, J.-P. Collin, J.-P. Sauvage, G. Accorsi, N. Armaroli, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 467–474; e) S. Bonnet, J.-P. Collin, J.-P. Sauvage, *Chem. Commun.* **2005**, 3195–3197; f) J.-P. Collin, D. Jouvenot, M. Koizumi, J.-P. Sauvage, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 4693–4698.
- [282] P. Mobian, J.-M. Kern, J.-P. Sauvage, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 2446–2449; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2392–2395.
- [283] Dieser reversible Prozess wird durch andere Catenane und Rotaxane nicht gestört: a) F. Arico, P. Mobian, J.-M. Kern, J.-P. Sauvage, *Org. Lett.* **2003**, *5*, 1887–1890; b) D. Pomeranc, D. Jouvenot, J.-C. Chambron, J.-P. Collin, V. Heitz, J.-P. Sauvage, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 4247–4254.
- [284] a) A. Livoreil, C. O. Dietrich-Buchecker, J.-P. Sauvage, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 9399–9400; b) F. Baumann, A. Livoreil, W. Kaim, J.-P. Sauvage, *Chem. Commun.* **1997**, 35–36; c) A. Livoreil, J.-P. Sauvage, N. Armaroli, V. Balzani, L. Flamigni, B. Ventura, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 12114–12124.
- [285] D. J. Cardenas, A. Livoreil, J.-P. Sauvage, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 11980–11981.
- [286] D. A. Leigh, J. K. Y. Wong, F. Dehez, F. Zerbetto, *Nature* **2003**, *424*, 174–179.
- [287] Ein ähnlicher Mechanismus unidirektionaler Rotationen in einem [2]Catenan wurde theoretisch untersucht: R. D. Astumian, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2005**, *102*, 1843–1847.
- [288] a) A. Troisi, M. A. Ratner, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 14528–14529; b) P. E. Kornilovitch, A. M. Bratkovsky, R. S. Williams, *Phys. Rev. B* **2002**, *66*, 245413; c) A. W. Ghosh, T. Rakshit, S. Datta, *Nano Lett.* **2004**, *4*, 565–568.
- [289] A. Troisi, M. A. Ratner, *Nano Lett.* **2004**, *4*, 591–595.
- [290] T. Seideman, *J. Phys. Condens. Matter* **2003**, *15*, R521–R549.
- [291] a) K. Hoki, M. Yamaki, S. Koseki, Y. Fujimura, *J. Chem. Phys.* **2003**, *118*, 497–504; b) K. Hoki, M. Yamaki, Y. Fujimura, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 3084–3086; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 2976–2978.
- [292] In Wirklichkeit wäre **104** eine schlechte Wahl, weil eine Racemisierung wegen der Keto-Enol-Tautomerie wahrscheinlich ist. Dies ändert aber nichts an der Gültigkeit der Prinzipien.
- [293] K. Hoki, M. Yamaki, S. Koseki, Y. Fujimura, *J. Chem. Phys.* **2003**, *119*, 12393–12398.
- [294] Theorie: a) P. Reimann, M. Grifoni, P. Hänggi, *Phys. Rev. Lett.* **1997**, *79*, 10–13; b) S. Yukawa, M. Kikuchi, G. Tatara, H. Matsukawa, *J. Phys. Soc. Jpn.* **1997**, *66*, 2953–2956; c) I. Goychuk, P. Hänggi, *Europhys. Lett.* **1998**, *43*, 503–509. Experimente: Lit. [44p].
- [295] a) M. Yamaki, K. Hoki, Y. Ohtsuki, H. Kono, Y. Fujimura, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 7300–7301; b) M. Yamaki, K. Hoki, Y. Ohtsuki, H. Kono, Y. Fujimura, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 1900–1904.
- [296] Eine Übersicht zu Arbeiten in den 1990er Jahren: A. Globus, C. W. Bauschlicher, J. Han, R. L. Jaffe, C. Levitt, D. Srivastava, *Nanotechnology* **1998**, *9*, 192–199.
- [297] a) K. E. Drexler, *Engines of Creation: The Coming Era of Nanotechnology*, Fourth Estate, London, **1990**; b) K. E. Drexler, *Nanosystems: Molecular Machinery, Manufacturing and Computation*, Wiley, Chichester, **1992**.
- [298] a) J. C. Charlier, J. P. Michenaud, *Phys. Rev. Lett.* **1993**, *70*, 1858–1861; b) R. C. Merkle, *Nanotechnology* **1993**, *4*, 86–90; c) Y. K. Kwon, D. Tomanek, *Phys. Rev. B* **1998**, *58*, R16001–R16004; d) A. H. R. Palser, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1999**, *1*, 4459–4464; e) A. N. Kolmogorov, V. H. Crespi, *Phys. Rev. Lett.* **2000**, *85*, 4727–4730; f) R. Saito, R. Matsuo, T. Kimura, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, *Chem. Phys. Lett.* **2001**, *348*, 187–193; g) M. Damnjanovic, T. Vukovic, I. Milosevic, *Eur. Phys. J. B* **2002**, *25*, 131–134; h) T. Vukovic, M. Damnjanovic, I. Milosevic, *Physica E* **2003**, *16*, 259–268; i) M. Damnjanovic, E. Dobardzic, I. Milosevic, T. Vukovic, B. Nikolic, *New J. Phys.* **2003**, *6*, 148; j) J. Servantie, P. Gaspard, *Phys. Rev. Lett.* **2003**, *91*, 185503; k) A. V. Belikov, Y. E. Lozovik, A. G. Nikolaev, A. M. Popov, *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *385*, 72–78; l) E. Bichoutskaia, A. M. Popov, A. El-Barbary, M. I. Heggge, Y. E. Lozovik, *Phys. Rev. B* **2005**, *71*, 113403.
- [299] a) R. E. Tuzun, D. W. Noid, B. G. Sumpter, *Nanotechnology* **1995**, *6*, 64–74; b) K. Sohlberg, R. E. Tuzun, B. G. Sumpter, D. W. Noid, *Nanotechnology* **1997**, *8*, 103–111; c) R. E. Tuzun, K. Sohlberg, D. W. Noid, B. G. Sumpter, *Nanotechnology* **1998**, *9*, 37–48.
- [300] a) Y. E. Lozovik, A. Minogin, A. M. Popov, *Phys. Lett. A* **2003**, *313*, 112–121; b) Y. E. Lozovik, A. V. Minogin, A. M. Popov, *JETP Lett.* **2003**, *77*, 631–635.
- [301] J. Han, A. Globus, R. Jaffe, G. Deardorff, *Nanotechnology* **1997**, *8*, 95–102.

- [302] R. E. Tuzun, D. W. Noid, B. G. Sumpter, *Nanotechnology* **1995**, *6*, 52–63.
- [303] D. Srivastava, *Nanotechnology* **1997**, *8*, 186–192.
- [304] Vorschläge für ein molekulares Lager, in dem chirale Nanoröhren, angetrieben durch Temperaturänderungen, eine unidirektionale relative Rotation ausführen (also eine Temperaturschraube): a) Z. C. Tu, Z. C. Ou-Yang, *J. Phys. Condens. Matter* **2004**, *16*, 1287–1292, und ein ähnliches System, das durch ein fluktuierendes elektrisches Feld angetrieben wird (eine fluktuierende Potentialrutsche): b) Z. C. Tu, X. Hu, *Phys. Rev. B* **2005**, *72*, 033404.
- [305] a) L. Forró, *Science* **2000**, *289*, 560–561; b) Q. S. Zheng, Q. Jiang, *Phys. Rev. Lett.* **2002**, *88*, 045503; c) Q. S. Zheng, J. Z. Liu, Q. Jiang, *Phys. Rev. B* **2002**, *65*, 245409; d) S. B. Legoas, V. R. Coluci, S. F. Braga, P. Z. Coura, S. O. Dantas, D. S. Galvão, *Phys. Rev. Lett.* **2003**, *90*, 055504; e) W. Guo, Y. Guo, H. Gao, Q. Zheng, W. Zhong, *Phys. Rev. Lett.* **2003**, *91*, 125501; f) Y. Zhao, C. C. Ma, G. H. Chen, Q. Jiang, *Phys. Rev. Lett.* **2003**, *91*, 175504; g) S. B. Legoas, V. R. Coluci, S. F. Braga, P. Z. Coura, S. Dantas, D. S. Galvão, *Nanotechnology* **2004**, *15*, S184–S189; h) P. Tangney, S. G. Louie, M. L. Cohen, *Phys. Rev. Lett.* **2004**, *93*, 065503.
- [306] J. W. Kang, H. J. Hwang, *J. Appl. Phys.* **2004**, *96*, 3900–3905.
- [307] J. W. Kang, K. O. Song, O. K. Kwon, H. J. Hwang, *Nanotechnology* **2005**, *16*, 2670–2676.
- [308] D. Tasis, N. Tagmatarchis, A. Bianco, M. Prato, *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 1105–1136.
- [309] a) J. Cumings, A. Zettl, *Science* **2000**, *289*, 602–604; b) M. F. Yu, B. I. Yakobson, R. S. Ruoff, *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 8764–8767.
- [310] Erste Beispiele für nanoelektromechanische Systeme mit beweglichen Nanoröhrenteilen, die den Wissensstand bezüglich Herstellung und Manipulation durch elektrische Felder verdeutlichen: a) A. M. Fennimore, T. D. Yuzvinsky, W. Q. Han, M. S. Fuhrer, J. Cumings, A. Zettl, *Nature* **2003**, *424*, 408–410; b) P. A. Williams, S. J. Papadakis, A. M. Patel, M. R. Falvo, S. Washburn, R. Superfine, *Appl. Phys. Lett.* **2003**, *82*, 805–807; c) B. Bourlon, D. C. Glattli, C. Miko, L. Forró, A. Bachtold, *Nano Lett.* **2004**, *4*, 709–712; d) S. J. Papadakis, A. R. Hall, P. A. Williams, L. Vicci, M. R. Falvo, R. Superfine, S. Washburn, *Phys. Rev. Lett.* **2004**, *93*, 146101; e) B. C. Regan, S. Aloni, R. O. Ritchie, U. Dahmen, A. Zettl, *Nature* **2004**, *428*, 924–927; f) B. C. Regan, S. Aloni, K. Jensen, R. O. Ritchie, A. Zettl, *Nano Lett.* **2005**, *5*, 1730–1733; g) J. C. Meyer, M. Paillet, S. Roth, *Science* **2005**, *309*, 1539–1541; h) T. Ikuno, S.-I. Honda, T. Yasuda, K. Oura, M. Katayama, J. G. Lee, H. Mori, *Appl. Phys. Lett.* **2005**, *87*, 213104; i) T. D. Yuzvinsky, A. M. Fennimore, A. Kis, A. Zettl, *Nanotechnology* **2006**, *17*, 434–438.
- [311] Bei den Berechnungen der Rotation in **104** erwogen Fujimura und Mitarbeiter auch Bewegungen, die durch circular polarisierte Laserpulse angetrieben werden. Es zeigte sich, dass die Helizität der Photonen für die notwendige Asymmetrie ausreicht und dass die Drehrichtung unabhängig von der Chiralität der Moleküle ist. Die Drehrichtung einer zufällig orientierten Menge an Rotoren ergibt sich daher aus dem Laborkoordinatensystem (dem Koordinatensystem des angelegten Feldes) und der Drehwinkel aus dem eingesetzten Enantiomer: Lit. [291a].
- [312] J. Vacek, J. Michl, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2001**, *98*, 5481–5486.
- [313] Eine Übersicht über supramolekulare Gitterstrukturen: J. Michl, T. F. Magnera, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2002**, *99*, 4788–4792.
- [314] Theoretische Untersuchungen und erste experimentelle Befunde zu zwei strukturell einfacheren azimutalen Rotoren (deren Achse senkrecht auf der Oberfläche steht): a) L. I. Clarke, D. Horinek, G. S. Kottas, N. Varaksa, T. F. Magnera, T. P. Hinderer, R. D. Horansky, J. Michl, J. C. Price, *Nanotechnology* **2002**, *13*, 533–540; b) D. Horinek, J. Michl, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 11900–11910.
- [315] a) X. L. Zheng, M. E. Mulcahy, D. Horinek, F. Galeotti, T. F. Magnera, J. Michl, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 4540–4542; b) T. F. Magnera, J. Michl, *Top. Curr. Chem.* **2005**, *262*, 63–97.
- [316] Bei Raumtemperatur wandeln sich Moleküle mit Konformationen ohne auftretende Rotationen binnen Minuten ineinander um.
- [317] D. Horinek, J. Michl, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2005**, *102*, 14175–14180.
- [318] Bei niedrigen Temperaturen (mit einer Wärmeenergie, die niedriger ist als die Barrierehöhe) und mit einem hinreichend starken elektrischen Feld nicht zu hoher Frequenz wird für diese Bewegung ein nahezu synchroner Verlauf vorhergesagt. Der Mechanismus ähnelt dem einer Blitrschraube bis auf das elektrische Feld, das die Potentialfläche verändert und die Bewegung über die Oberfläche antreibt. Bei Temperaturen, bei denen die Überquerung der Barriere möglich ist, wirken schwache elektrische Felder am besten, der Mechanismus weist dann Merkmale einer wahren Brown'schen Blitrschraube auf. Die Umwandlung der Torsionsdiastereomere in den bekannten Verbindungen wird bei Raumtemperatur eine unidirektionale Bewegung vermutlich überlagern und stören. Analoge Verbindungen, bei denen eine Isomerisierung weniger leicht eintritt, sollten aber gut zugänglich sein.
- [319] a) D. C. Caskey, R. K. Shoemaker, J. Michl, *Org. Lett.* **2004**, *6*, 2093–2096; b) D. C. Caskey, J. Michl, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 5442–5448.
- [320] H. Jian, J. M. Tour, *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 5091–5103.
- [321] J. Karczmarek, J. Wright, P. Corkum, M. Ivanov, *Phys. Rev. Lett.* **1999**, *82*, 3420–3423.
- [322] D. M. Villeneuve, S. A. Aseyev, P. Dietrich, M. Spanner, M. Y. Ivanov, P. B. Corkum, *Phys. Rev. Lett.* **2000**, *85*, 542–545.
- [323] An einer Flüssigkristallmonoschicht wurde eine direkte Impulsübertragung von einem linearen Fluss auf die Drehbewegung eines chiralen Propellermoleküls nachgewiesen (Y. Tabe, H. Yokoyama, *Nat. Mater.* **2003**, *2*, 806–809). Wurde eine chirale Flüssigkristallmonoschicht als Langmuir-Film auf einer Glycerinoberfläche abgeschieden, trat bei der Mikroskopie mit reflektiertem polarisiertem Licht ein Muster sich ausdehnender konzentrischer Kreise auf. Die linearen Moleküle stehen mit einem Ende auf der Oberfläche und nehmen ähnliche Neigungswinkel an. Angetrieben durch die Diffusion von Wasser durch die Grenzfläche zwischen Flüssigkeit und Dampf präzessieren die Moleküle gemeinsam. Moleküle, die am weitesten von Fehlstellen in der Monoschicht entfernt sind, können am leichtesten rotieren und übertragen ihre wechselnde Orientierung dabei nach außen, was zu den beobachteten Mustern führt. Die Selbstordnungseigenschaften von Flüssigkristallen sind für die Verstärkung kleiner Effekte auf molekularer Ebene entscheidend, weil diese andernfalls von der thermischen Bewegung überlagert würden.
- [324] J. Vacek, J. Michl, *New J. Chem.* **1997**, *21*, 1259–1268.
- [325] Der Antrieb eines Nanorotors aus Kohlenstoffnanoröhren mit einem Gasstrom wurde kürzlich erwogen: J. W. Kang, H. J. Hwang, *Nanotechnology* **2004**, *15*, 1633–1638.
- [326] K. Hoki, M. Sato, M. Yamaki, R. Sahnoun, L. González, S. Koseki, Y. Fujimura, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 4916–4921.
- [327] Y. Fujimura, L. González, D. Kröner, J. Manz, I. Mehdaoui, B. Schmidt, *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *386*, 248–253.
- [328] a) J. D. Dunitz, E. F. Maverick, K. N. Trueblood, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 910–926; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 880–895; b) F. Horii, H. Kaji, H. Ishida, K. Kuwabara, K. Masuda, T. Tai, *J. Mol. Struct.* **1998**, *441*, 303–311.
- [329] a) Z. Dominguez, H. Dang, M. J. Strouse, M. A. Garcia-Garibay, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 2398–2399; b) C. E. Godinez,

- G. Zepeda, M. A. Garcia-Garibay, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 4701–4707; c) Z. Dominguez, H. Dang, M. J. Strouse, M. A. Garcia-Garibay, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 7719–7727; d) Z. Dominguez, T. A. V. Khuong, H. Dang, C. N. Sanrame, J. E. Nunez, M. A. Garcia-Garibay, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 8827–8837; e) T. A. V. Khuong, G. Zepeda, R. Ruiz, S. I. Khan, M. A. Garcia-Garibay, *Cryst. Growth Des.* **2004**, *4*, 15–18; f) C. E. Godinez, G. Zepeda, C. J. Mortko, H. Dang, M. A. Garcia-Garibay, *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 1652–1662; g) S. D. Karlen, M. A. Garcia-Garibay, *Chem. Commun.* **2005**, 189–191; h) S. D. Karlen, S. I. Khan, M. A. Garcia-Garibay, *Cryst. Growth Des.* **2005**, *5*, 53–55; i) S. D. Karlen, R. Ortiz, O. L. Chapman, M. A. Garcia-Garibay, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 6554–6555; j) R. D. Horansky, L. I. Clarke, J. C. Price, T. A. V. Khuong, P. D. Jarowski, M. A. Garcia-Garibay, *Phys. Rev. B* **2005**, *72*, 014302.
- [330] Aktuelle Berichte dazu: a) M. A. Garcia-Garibay, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2005**, *102*, 10771–10776; b) S. D. Karlen, M. A. Garcia-Garibay, *Top. Curr. Chem.* **2005**, *262*, 179–227.
- [331] Verwandt damit ist ein schon früher synthetisiertes „molekulares Drehkreuz“: T. C. Bedard, J. S. Moore, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 10662–10671.
- [332] Auch über das mit **110** verwandte Diborat, in dem die Tritylkohlenstoffatome gegen Boratome ausgetauscht sind, wurde berichtet: J. R. Gardinier, P. J. Pellechia, M. D. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 12448–12449. Verglichen mit **110** ist die Packung im Kristall wegen der Coulomb-Abstoßung weniger kompakt; dies führt zu einer niedrigeren Rotationsbarriere.
- [333] T. Shima, F. Hampel, J. A. Gladysz, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 5653–5656; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 5537–5540.
- [334] T. Akutagawa, K. Shitagami, S. Nishihara, S. Takeda, T. Hasegawa, T. Nakamura, Y. Hosokoshi, K. Inoue, S. Ikeuchi, Y. Miyazaki, K. Saito, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 4397–4402.
- [335] Ein Überblick über aktuelle experimentelle Befunde zur Fortbewegung im Nanomaßstab: G. A. Ozin, I. Manners, S. Fournier-Bidoz, A. Arsenault, *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 3011–3018.
- [336] a) N. O. Young, J. S. Goldstein, M. J. Block, *J. Fluid Mech.* **1959**, *6*, 350–356; b) A. W. Adamson, *Physical Chemistry of Surfaces*, 5. Aufl., Wiley, New York, **1990**.
- [337] Darstellung aus historischer Sicht: L. E. Scriven, C. V. Sternling, *Nature* **1960**, *187*, 186–188.
- [338] a) K. D. Barton, R. S. Subramanian, *J. Colloid Interface Sci.* **1989**, *133*, 211–222; b) A. M. Cazabat, F. Heslot, S. M. Troian, P. Carles, *Nature* **1990**, *346*, 824–826.
- [339] a) M. A. Burns, C. H. Mastrangelo, T. S. Sammarco, F. P. Man, J. R. Webster, B. N. Johnson, B. Foerster, D. Jones, Y. Fields, A. R. Kaiser, D. T. Burke, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1996**, *93*, 5556–5561; b) D. E. Kataoka, S. M. Troian, *Nature* **1999**, *402*, 794–797.
- [340] a) C. D. Bain, G. D. Burnetthall, R. R. Montgomerie, *Nature* **1994**, *372*, 414–415; b) D. F. Dossantos, T. Ondarçuhu, *Phys. Rev. Lett.* **1995**, *75*, 2972–2975; c) M. E. R. Shanahan, P. G. de Gennes, *C. R. Acad. Sci. Ser. IIB* **1997**, *324*, 261–268; d) P. G. de Gennes, *Europhys. Lett.* **1997**, *39*, 407–412; e) P. G. de Gennes, *Physica A* **1998**, *249*, 196–205; f) S. W. Lee, P. E. Laibinis, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 5395–5396; g) Y. Sumino, N. Magome, T. Hamada, K. Yoshikawa, *Phys. Rev. Lett.* **2005**, *94*, 068301.
- [341] Ein ähnliches Verhalten lässt sich durch eine Redoxreaktion auch bei Quecksilbertropfen herbeiführen. Die Bewegung kann durch Anlegen elektrischer Felder in geeigneten Elektrolyten gesteuert werden, so wurden Quecksilbertropfen nach Art Brown'scher Ratschen bewegt (siehe Lit. [44e,g]). Ein verwandtes Phänomen beruht auf dem Quellen amphiphiler Polymergele durch Lösungsmittel: T. Mitsumata, K. Ikeda, J. P. Gong, Y. Osada, *Appl. Phys. Lett.* **1998**, *73*, 2366–2368.
- [342] R. F. Ismagilov, A. Schwartz, N. Bowden, G. M. Whitesides, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 674–676; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 652–654.
- [343] W. F. Paxton, K. C. Kistler, C. C. Olmeda, A. Sen, S. K. St Angelo, Y. Y. Cao, T. E. Mallouk, P. E. Lammert, V. H. Crespi, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 13424–13431.
- [344] a) R. Golestanian, T. B. Liverpool, A. Ajdari, *Phys. Rev. Lett.* **2005**, *94*, 220801; b) W. E. Paxton, A. Sen, T. E. Mallouk, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 6462–6470; als alternativer Mechanismus wurde die „Selbstelektrophorese“ in Betracht gezogen, bei der zwei Enden eines leitfähigen Objekts in zwei elektrochemischen Halbzellen unterschiedliche Reaktionen katalysieren und dabei letztlich ihr eigenes elektrisches Feld erzeugen. Dies würde zu einem Elektronenfluss im Teilchen führen, der zur Ladungskompensation von einem Fluss von Protonen (oder anderen Ionen des Elektrolyten) über die Oberfläche begleitet würde. Durch die resultierende Schubkraft würde sich das Objekt durch die Flüssigkeit bewegen. Experimentell wurde dieser Mechanismus jüngst im Hinblick auf das Durchmischen einer Lösung auf einer Metalloberfläche (c) T. R. Kline, W. F. Paxton, Y. Wang, D. Velegol, T. E. Mallouk, A. Sen, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 17150–17151) sowie zum Antrieb einer leitfähigen makroskopischen Kohlefaser untersucht (mit Enzymen als redoxaktiven Verbindungen; d) N. Mano, A. Heller, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 11574–11575).
- [345] P. Dhar, T. M. Fischer, Y. Wang, T. E. Mallouk, W. F. Paxton, A. Sen, *Nano Lett.* **2006**, *6*, 66–72.
- [346] J. M. Catchmark, S. Subramanian, A. Sen, *Small* **2005**, *1*, 202–206.
- [347] T. R. Kline, W. F. Paxton, T. E. Mallouk, A. Sen, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 754–756; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 744–746.
- [348] S. Fournier-Bidoz, A. C. Arsenault, I. Manners, G. A. Ozin, *Chem. Commun.* **2005**, 441–443.
- [349] J. Vicario, R. Eelkema, W. R. Browne, A. Meetsma, R. M. La Crois, B. L. Feringa, *Chem. Commun.* **2005**, 3936–3938.
- [350] G. Taylor, *Proc. R. Soc. London Ser. A* **1951**, *209*, 447–461.
- [351] a) L. E. Becker, S. A. Koehler, H. A. Stone, *J. Fluid Mech.* **2003**, *490*, 15–35; b) R. Dreyfus, J. Baudry, H. A. Stone, *Eur. Phys. J. B* **2005**, *47*, 161–164.
- [352] a) A. Najafi, R. Golestanian, *Phys. Rev. E* **2004**, *69*, 062901; b) A. Najafi, R. Golestanian, *J. Phys. Condens. Matter* **2005**, *17*, S1203–S1208.
- [353] a) A. Shapere, F. Wilczek, *Phys. Rev. Lett.* **1987**, *58*, 2051–2054; b) A. Shapere, F. Wilczek, *J. Fluid Mech.* **1989**, *198*, 557–585; c) A. Shapere, F. Wilczek, *J. Fluid Mech.* **1989**, *198*, 587–599; d) H. A. Stone, A. D. T. Samuel, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 4102–4104; e) E. M. Purcell, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1997**, *94*, 11307–11311; f) C. H. Wiggins, R. E. Goldstein, *Phys. Rev. Lett.* **1998**, *80*, 3879–3882; g) A. Ajdari, H. A. Stone, *Phys. Fluids* **1999**, *11*, 1275–1277; h) S. Camalet, F. Jülicher, J. Prost, *Phys. Rev. Lett.* **1999**, *82*, 1590–1593; i) J. E. Avron, O. Gat, O. Kenneth, *Phys. Rev. Lett.* **2004**, *93*, 186001; j) J. E. Avron, O. Kenneth, D. H. Oaknin, *New J. Phys.* **2005**, *8*, 234; zwei verwandte Mechanismen zum Mechanismus des Brownschen Schubs über eine periodische, aber symmetrische Oberfläche. Sie entsprechen Läufern mit Eigenantrieb (siehe Abschnitt 4.4), die in allen Schritten des Mechanismus verändert werden, während der Laufweg stets passiv bleibt: k) M. Porto, M. Urbakh, J. Klafter, *Phys. Rev. Lett.* **2000**, *84*, 6058–6061; l) Z. Wang, *Phys. Rev. E* **2004**, *70*, 031903.
- [354] R. Dreyfus, J. Baudry, M. L. Roper, M. Fermigier, H. A. Stone, J. Bibette, *Nature* **2005**, *437*, 862–865.
- [355] D. H. Qu, Q. C. Wang, H. Tian, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 5430–5433; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 5296–5299.
- [356] Den Vorschlag einer photochemischen/thermischen Imin-Isomerisierung machte Jean-Marie Lehn 2004 uns gegenüber bei

- einer Diskussion der Möglichkeiten zum Durchbrechen der Zeitumkehrsymmetrie bei chemischen Reaktionen. Wir haben ihn hier mit seiner freundlichen Zustimmung aufgenommen.
- [357] a) N. B. Baranova, B. Y. Zel'dovich, *Chem. Phys. Lett.* **1978**, *57*, 435–437; b) B. Space, H. Rabitz, A. Lörincz, P. Moore, *J. Chem. Phys.* **1996**, *105*, 9515–9524.
- [358] a) G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber, E. Weibel, *Phys. Rev. Lett.* **1982**, *49*, 57–61; b) G. Binnig, H. Rohrer, *Rev. Mod. Phys.* **1987**, *59*, 615–625.
- [359] G. Binnig, C. F. Quate, C. Gerber, *Phys. Rev. Lett.* **1986**, *56*, 930–933.
- [360] Allgemeine Übersichten zum Einsatz mikroskopischer Sonden zur Manipulation einzelner Atome und Moleküle: a) Themenheft über „Force and Tunneling Microscopy“; *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 1015–1230; b) J. K. Gimzewski, C. Joachim, *Science* **1999**, *283*, 1683–1688; Aufsätze über die Anfänge der STM-Manipulation einzelner Atome und Moleküle: c) J. A. Stroscio, D. M. Eigler, *Science* **1991**, *254*, 1319–1326; d) P. Avouris, *Acc. Chem. Res.* **1995**, *28*, 95–102; Übersichten zur Entwicklung von STM-Verfahren zur Manipulation großer Moleküle: e) J. K. Gimzewski, T. A. Jung, M. T. Cuberes, R. R. Schlittler, *Surf. Sci.* **1997**, *386*, 101–114; f) F. Rosei, M. Schunack, Y. Naitoh, P. Jiang, A. Gourdon, E. Laegsgaard, I. Stensgaard, C. Joachim, F. Besenbacher, *Prog. Surf. Sci.* **2003**, *71*, 95–146; Aufsätze über die Entwicklung der Kraftmikroskopie und erzielte Fortschritte: g) H. Takano, J. R. Kenseth, S. S. Wong, J. C. O'Brien, M. D. Porter, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 2845–2890; h) M. Guthold, M. Falvo, W. G. Matthews, S. Paulson, J. Mullin, S. Lord, D. Erie, S. Washburn, R. Superfine, F. P. Brooks, R. M. Taylor, *J. Mol. Graphics Modell.* **1999**, *17*, 187–197; i) F. J. Giessibl, *Rev. Mod. Phys.* **2003**, *75*, 949–983; Übersichten zur Untersuchung intramolekularer Wechselwirkungen in einzelnen Biomolekülen und intermolekularen Wechselwirkungen biologischer Komplexe mit AFM: j) C. Bustamante, D. Keller, *Phys. Today* **1995**, *48*(12), 32–38; k) A. Engel, H. E. Gaub, D. J. Müller, *Curr. Biol.* **1999**, *9*, R133–R136; l) H. Clausen-Schaumann, M. Seitz, R. Krautbauer, H. E. Gaub, *Curr. Opin. Chem. Biol.* **2000**, *4*, 524–530; m) B. Samori, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 4249–4255; n) A. Janshoff, M. Neitzert, Y. Oberdörfer, H. Fuchs, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 3346–3374; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3212–3237; o) M. Rief, H. Grubmüller, *ChemPhysChem* **2002**, *3*, 255–261; p) R. B. Best, J. Clarke, *Chem. Commun.* **2002**, 183–192; eine Übersicht zur Induktion chemischer Reaktionen in einzelnen Molekülen durch STM: q) S. W. Hla, G. Meyer, K.-H. Rieder, *ChemPhysChem* **2001**, *2*, 361–366; Aufsätze über die Bedeutung mikroskopischer Sonden für die Entwicklung der molekularen Elektronik: Lit. [290] und r) C. Joachim, J. K. Gimzewski, *Proc. IEEE* **1998**, *86*, 184–190; s) C. Joachim, J. K. Gimzewski, A. Aviram, *Nature* **2000**, *408*, 541–548; t) F. Moresco, *Phys. Rep.* **2004**, *399*, 175–225.
- [361] Ein Ausblick auf den zukünftigen Aufbau von Molekülen durch sequenzielles Zusammenfügen einzelner Atome mit Nanomaschinen: siehe Lit. [297].
- [362] D. M. Eigler, C. P. Lutz, W. E. Rudge, *Nature* **1991**, *352*, 600–603.
- [363] T. A. Jung, R. R. Schlittler, J. K. Gimzewski, H. Tang, C. Joachim, *Science* **1996**, *271*, 181–184.
- [364] Eine freie Drehung um die Porphyrin-Phenyl-Bindung führt je nach Oberfläche zu unterschiedlichen Bein-Porphyrin-Winkeln, von nahezu senkrecht bis coplanar. Stets ist der planare Porphyrinkern durch sperrige *tert*-Butylgruppen von der Oberfläche isoliert: a) T. A. Jung, R. R. Schlittler, J. K. Gimzewski, *Nature* **1997**, *386*, 696–698; b) F. Moresco, G. Meyer, K.-H. Rieder, H. Ping, H. Tang, C. Joachim, *Surf. Sci.* **2002**, *499*, 94–102.
- [365] Dieses „Wegschieben“ der Moleküle durch die Bewegung der STM-Spitze ist nicht zu verwechseln mit der Ortsänderung einzelner Atome und einfacher Moleküle bei tiefen Temperaturen; im zweiten Fall wird die mobile Spezies durch elektrostatische oder Van-der-Waals-Wechselwirkungen direkt unter der Spitze festgehalten, bevor sie in die neue Position „gleitet“.
- [366] Um das gleiche Molekül bei tiefen Temperaturen in Bewegung zu versetzen, war ein abweichendes Verfahren notwendig, mit dem aber auch die Konformationsänderungen und ihr Einfluss auf den Tunnelstrom zwischen Spitze und Substrat detailliert erfasst werden konnten: a) F. Moresco, G. Meyer, K.-H. Rieder, H. Tang, A. Gourdon, C. Joachim, *Appl. Phys. Lett.* **2001**, *78*, 306–308; b) F. Moresco, G. Meyer, K.-H. Rieder, H. Tang, A. Gourdon, C. Joachim, *Phys. Rev. Lett.* **2001**, *87*, 088302.
- [367] F. Biscarini, W. Gebauer, D. Di Domenico, R. Zamboni, J. I. Pascual, D. A. Leigh, A. Murphy, D. Tetard, *Synth. Met.* **1999**, *102*, 1466–1467.
- [368] P. Samorí, F. Jäckel, O. Ünsal, A. Godt, J. P. Rabe, *ChemPhysChem* **2001**, *2*, 461–464.
- [369] H. Shigekawa, K. Miyake, J. Sumaoka, A. Harada, M. Komiyama, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 5411–5412.
- [370] M. T. Cuberes, R. R. Schlittler, J. K. Gimzewski, *Appl. Phys. Lett.* **1996**, *69*, 3016–3018.
- [371] M. Feng, X. Guo, X. Lin, X. He, W. Ji, S. Du, D. Zhang, D. Zhu, H. Gao, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 15338–15339.
- [372] K. Kitagawa, T. Morita, S. Kimura, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 6488–6491; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 6330–6333.
- [373] Über ein verwandtes Phänomen wurde bei selbstorganisierten Monoschichten eines Rotaxans auf Goldoberflächen berichtet. Nach Anlegen einer positiven Spannung mit einer leitfähigen AFM-Spitze veränderte sich die Höhe der Oberfläche: D. Wu, X. Yin, X. Zhang, H.-R. Tseng, J. F. Stoddart, *IEEE Trans. Nanotechnol.* **2003**, *2*, 606–608.
- [374] J. K. Gimzewski, C. Joachim, R. R. Schlittler, V. Langlais, H. Tang, I. Johannsen, *Science* **1998**, *281*, 531–533.
- [375] Ein Beispiel für die mit dem Rastertunnelmikroskop aufgezeichnete Rotation eines Gastmoleküls in einem zweidimensionalen Gitter, bei dem sich Gast und Gitter unterscheiden: S. J. H. Griessl, M. Lackinger, F. Jamitzky, T. Markert, M. Hietschold, W. M. Heckl, *Langmuir* **2004**, *20*, 9403–9407.
- [376] Eine Erörterung des Zusammenhangs zwischen den genannten Ergebnissen und dem Fernziel des Nachweises eines einzelnen Moleküls als unidirektionalem Rotor: C. Joachim, J. K. Gimzewski, *Struct. Bonding (Berlin)* **2001**, *99*, 1–18.
- [377] In bestimmten Fällen lassen sich diese Schwierigkeiten durch Einbetten eines „niedermolekularen Fragments“ in ein Polymer mit bekanntem Kraft-Ausdehnungs-Verhalten umgehen.
- [378] a) M. Cavallini, F. Biscarini, S. León, F. Zerbetto, G. Bottari, D. A. Leigh, *Science* **2003**, *299*, 531–531; b) J. F. Moulin, J. C. Kengne, R. Kshirsagar, M. Cavallini, F. Biscarini, S. León, F. Zerbetto, G. Bottari, D. A. Leigh, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 526–532.
- [379] a) F. Moresco, G. Meyer, K.-H. Rieder, H. Tang, A. Gourdon, C. Joachim, *Phys. Rev. Lett.* **2001**, *86*, 672–675; b) C. Loppacher, M. Guggisberg, O. Pfeiffer, E. Meyer, M. Bammerlin, R. Luthi, R. Schlittler, J. K. Gimzewski, H. Tang, C. Joachim, *Phys. Rev. Lett.* **2003**, *90*, 066107.
- [380] C. Viala, A. Seechi, A. Gourdon, *Eur. J. Org. Chem.* **2002**, 4185–4189.
- [381] a) A. Gourdon, *Eur. J. Org. Chem.* **1998**, 2797–2801; b) V. J. Langlais, R. R. Schlittler, H. Tang, A. Gourdon, C. Joachim, J. K. Gimzewski, *Phys. Rev. Lett.* **1999**, *83*, 2809–2812; c) F. Moresco, L. Gross, L. Grill, M. Alemani, A. Gourdon, C. Joachim, K.-H. Rieder, *Appl. Phys. A* **2005**, *80*, 913–920, zit. Lit.; ein Zusammenfassung der Ergebnisse: d) F. Moresco, A. Gourdon, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2005**, *102*, 8809–8814.

- [382] L. Soukiasian, A. J. Mayne, G. Comtet, L. Hellner, G. Dujardin, A. Gourdon, *J. Chem. Phys.* **2005**, *122*, 134704.
- [383] M. Lastapis, M. Martin, D. Riedel, L. Hellner, G. Comtet, G. Dujardin, *Science* **2005**, *308*, 1000–1003.
- [384] a) C. Joachim, H. Tang, F. Moresco, G. Rapenne, G. Meyer, *Nanotechnology* **2002**, *13*, 330–335; b) G. Jimenez-Bueno, G. Rapenne, *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 6261–6263.
- [385] G. Rapenne, *Org. Biomol. Chem.* **2005**, *3*, 1165–1169.
- [386] L. Grill, K.-H. Rieder, F. Moresco, G. Jimenez-Bueno, C. Wang, G. Rapenne, C. Joachim, *Surf. Sci.* **2005**, *584*, L153 L158.
- [387] Die Reibung im Nanomaßstab wird immer noch intensiv untersucht und kontrovers diskutiert: a) B. Bhushan, J. N. Israelachvili, U. Landman, *Nature* **1995**, *374*, 607–616; b) B. Luan, M. O. Robbins, *Nature* **2005**, *435*, 929–932.
- [388] a) A. Buldum, J. P. Lu, *Phys. Rev. Lett.* **1999**, *83*, 5050–5053; b) B. Ni, S. B. Sinnott, *Surf. Sci.* **2001**, *487*, 87–96; c) J. W. Kang, H. J. Hwang, *Nanotechnology* **2004**, *15*, 614–621; d) N. Sasaki, K. Miura, *Jpn. J. Appl. Phys.* **2004**, *43*, 4486–4491.
- [389] a) M. R. Falvo, R. M. Taylor, A. Helsen, V. Chi, F. P. Brooks, S. Washburn, R. Superfine, *Nature* **1999**, *397*, 236–238; b) M. R. Falvo, J. Steele, R. M. Taylor, R. Superfine, *Phys. Rev. B* **2000**, *62*, R10665–R10667; c) K. Miura, T. Takagi, S. Kamiya, T. Sahashi, M. Yamauchi, *Nano Lett.* **2001**, *1*, 161–163.
- [390] a) P. Moriarty, Y. R. Ma, M. D. Upward, P. H. Beton, *Surf. Sci.* **1998**, *407*, 27–35; b) K. Miura, S. Kamiya, N. Sasaki, *Phys. Rev. Lett.* **2003**, *90*, 055509; c) D. L. Keeling, M. J. Humphry, R. H. J. Fawcett, P. H. Beton, C. Hobbs, L. Kantorovich, *Phys. Rev. Lett.* **2005**, *94*, 146104.
- [391] Y. Shirai, A. J. Osgood, Y. Zhao, K. F. Kelly, J. M. Tour, *Nano Lett.* **2005**, *5*, 2330–2334.
- [392] a) B. Das, K. L. Sebastian, *Chem. Phys. Lett.* **2000**, *330*, 433–439; b) B. Das, K. L. Sebastian, *Chem. Phys. Lett.* **2002**, *357*, 25–31.
- [393] Y. Fujikawa, J. T. Sadowski, K. F. Kelly, K. S. Nakayama, E. T. Mickelson, R. H. Hauge, J. L. Margrave, T. Sakurai, *Jpn. J. Appl. Phys.* **2002**, *41*, 245–249.
- [394] a) S. J. Stranick, M. M. Kamna, P. S. Weiss, *Science* **1994**, *266*, 99–102; b) R. Otero, F. Hummelink, F. Sato, S. B. Legoas, P. Thosttrup, E. Laegsgaard, I. Stensgaard, D. S. Galvão, F. Besenbacher, *Nat. Mater.* **2004**, *3*, 779–782.
- [395] K. Y. Kwon, K. L. Wong, G. Pawin, L. Bartels, S. Stolbov, T. S. Rahman, *Phys. Rev. Lett.* **2005**, *95*, 166101.
- [396] A. Carella, G. Rapenne, J. P. Launay, *New J. Chem.* **2005**, *29*, 288–290.
- [397] A. Carella, J. Jaud, G. Rapenne, J. P. Launay, *Chem. Commun.* **2003**, 2434–2435.
- [398] Übersichten: a) S. M. Block, *Nature* **1992**, *360*, 493–495; b) S. C. Kuo, M. P. Sheetz, *Trends Cell Biol.* **1992**, *2*, 116–118; c) T. Yanagida, Y. Harada, A. Ishijima, *Trends Biochem. Sci.* **1993**, *18*, 319–324; d) K. Svoboda, S. M. Block, *Annu. Rev. Biophys. Biomol. Struct.* **1994**, *23*, 247–285; e) A. D. Mehta, M. Rief, J. A. Spudich, D. A. Smith, R. M. Simmons, *Science* **1999**, *283*, 1689–1695; f) C. Bustamante, J. C. Macosko, G. J. L. Wuite, *Nat. Rev. Mol. Cell Biol.* **2000**, *1*, 130–136; g) J. F. Allemand, D. Bensimon, V. Croquette, *Curr. Opin. Struct. Biol.* **2003**, *13*, 266–274; h) X. Zhuang, *Science* **2004**, *305*, 188–190; i) K. C. Neuman, S. M. Block, *Rev. Sci. Instrum.* **2004**, *75*, 2787–2809.
- [399] Y. Arai, R. Yasuda, K. Akashi, Y. Harada, H. Miyata, K. Kinoshita, H. Itoh, *Nature* **1999**, *399*, 446–448.
- [400] a) P. Y. Chiou, A. T. Ohta, M. C. Wu, *Nature* **2005**, *436*, 370–372; b) K. Dholakia, *Nat. Mater.* **2005**, *4*, 579–580.
- [401] Übersichten: a) W. E. Moerner, T. Basché, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 537–557; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 457–476; b) W. E. Moerner, *Science* **1994**, *265*, 46–53; c) W. E. Moerner, *Acc. Chem. Res.* **1996**, *29*, 563–571; d) X. S. Xie, *Acc. Chem. Res.* **1996**, *29*, 598–606; e) P. M. Goodwin, W. P. Ambrose, R. A. Keller, *Acc. Chem. Res.* **1996**, *29*, 607–613; f) S. M. Nie, R. N. Zare, *Annu. Rev. Biophys. Biomol. Struct.* **1997**, *26*, 567–596; g) T. Plakhotnik, E. A. Donley, U. P. Wild, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1997**, *48*, 181–212; h) X. S. Xie, J. K. Trautman, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1998**, *49*, 441–480; i) W. E. Moerner, M. Orrit, *Science* **1999**, *283*, 1670–1676; j) S. Weiss, *Science* **1999**, *283*, 1676–1683; k) W. P. Ambrose, P. M. Goodwin, J. H. Jett, A. Van Orden, J. H. Werner, R. A. Keller, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 2929–2956; l) A. A. Deniz, T. A. Laurence, M. Dahan, D. S. Chemla, P. G. Schultz, S. Weiss, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2001**, *52*, 233–253; m) W. E. Moerner, *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 910–927; n) R. A. Keller, W. P. Ambrose, A. A. Arias, H. Gai, S. R. Emory, P. M. Goodwin, J. H. Jett, *Anal. Chem.* **2002**, *74*, 316a–324a; o) Themenheft über „Single-Molecule Physics and Chemistry“: *J. Chem. Phys.* **2002**, *117*, 10923–11033; p) M. Bohmer, J. Enderlein, *ChemPhysChem* **2003**, *4*, 793–808; q) W. E. Moerner, D. P. Fromm, *Rev. Sci. Instrum.* **2003**, *74*, 3597–3619; r) P. Tinnefeld, M. Sauer, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 2698–2728; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 2642–2671; s) Themenheft über „Single-Molecule Spectroscopy“: *Acc. Chem. Res.* **2005**, *38*, 503–610.
- [402] N. Fang, H. Lee, C. Sun, X. Zhang, *Science* **2005**, *308*, 534–537.
- [403] Übersichten: a) R. M. Crooks, A. J. Ricco, *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 219–227; b) L. M. Goldenberg, M. R. Bryce, M. C. Petty, *J. Mater. Chem.* **1999**, *9*, 1957–1974; c) S. Flink, F. C. J. M. van Veggel, D. N. Reinhoudt, *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 1315–1328; d) A. N. Shipway, E. Katz, I. Willner, *ChemPhysChem* **2000**, *1*, 18–52; e) E. Katz, I. Willner, *Electroanalysis* **2003**, *15*, 913–947; f) G. Cooke, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 5008–5018; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 4860–4870; g) D. Astruc, M.-C. Daniel, J. Ruiz, *Chem. Commun.* **2004**, 2637–2649; h) U. Drechsler, B. Erdogan, V. M. Rotello, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 5570–5579.
- [404] Eine reversible Erkennung wurde auch in einem nanoporösen Silicat nachgewiesen: a) S. Y. Chia, J. Cao, J. F. Stoddart, J. I. Zink, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 2513–2517; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2447–2451. Andere molekulare Erkennungsprozesse in Festkörpern: b) T. E. Mallouk, J. A. Gavin, *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 209–217.
- [405] R. Hernandez, H.-R. Tseng, J. W. Wong, J. F. Stoddart, J. I. Zink, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 3370–3371.
- [406] T. Gase, D. Grando, P. A. Chollet, F. Kajzar, A. Murphy, D. A. Leigh, *Adv. Mater.* **1999**, *11*, 1303–1305.
- [407] Eine Berechnung der Konformationen und der cokonformativen Dynamik der gleichen Verbindung auf einer Graphitoberfläche: M. S. Deleuze, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 1130–1143.
- [408] G. Bidan, M. Billon, B. Divisia-Blohorn, J.-M. Kern, L. Raehm, J.-P. Sauvage, *New J. Chem.* **1998**, *22*, 1139–1141.
- [409] L. Raehm, J.-M. Kern, J.-P. Sauvage, C. Hamann, S. Palacin, J. P. Bourgoign, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 2153–2162.
- [410] H.-R. Tseng, D. M. Wu, N. X. L. Fang, X. Zhang, J. F. Stoddart, *ChemPhysChem* **2004**, *5*, 111–116.
- [411] T. J. Huang, H.-R. Tseng, L. Sha, W. X. Lu, B. Brough, A. H. Flood, B.-D. Yu, P. C. Celestre, J. P. Chang, J. F. Stoddart, C.-M. Ho, *Nano Lett.* **2004**, *4*, 2065–2071.
- [412] B. Long, K. Nikitin, D. Fitzmaurice, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 15490–15498.
- [413] K. Nikitin, D. Fitzmaurice, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 8067–8076.
- [414] R. A. van Delden, M. K. J. ter Wiel, M. M. Pollard, J. Vicario, N. Koumura, B. L. Feringa, *Nature* **2005**, *437*, 1337–1340.
- [415] Die Anheftung von Triptycenrotoren (wie in den Abschnitten 2.1.1 und 2.1.2) auf Oberflächen wurde simuliert: S. M. Hou, T. Sagara, D. C. Xu, T. R. Kelly, E. Ganz, *Nanotechnology* **2003**, *14*, 566–570.

- [416] a) T. E. Glass, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 4522–4523; b) J. Raker, T. E. Glass, *Tetrahedron* **2001**, *57*, 10233–10240; c) J. Raker, T. E. Glass, *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 6505–6512; d) J. Raker, T. E. Glass, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 6113–6116.
- [417] Die bindungsinduzierte Kontrolle der Konformation kann die elektronischen Eigenschaften von Oligothiophenen verändern; z.B.: a) B. Jousseme, P. Blanchard, E. Levillain, J. Delaunay, M. Allain, P. Richomme, D. Rondeau, N. Gallego-Planas, J. Roncali, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 1363–1370; Änderungen der elektronischen Eigenschaften polyethersubstituierter Polythiophene – und anderer konjugierter Polymere – wurden häufig elektrostatischen Wechselwirkungen bei der Dotierung mit Ionen zugeschrieben. Beispiele, für die ein Einfluss bindungsinduzierter Konformationsänderungen des Polymergerüsts vermutet wird: b) J. Roncali, R. Garreau, D. Delabouglise, F. Garnier, M. Lemaire, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 679–681; c) J. Roncali, L. H. Shi, F. Garnier, *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 8983–8989; d) M. J. Marsella, T. M. Swager, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 12214–12215; e) M. J. Marsella, R. J. Newland, P. J. Carroll, T. M. Swager, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 9842–9848; ein Beispiel für ähnliche Effekte in bipyridylsubstituiertem Poly(phenylvinyl): f) B. Wang, M. R. Wasielewski, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 12–21.
- [418] Aufsätze über funktionalisierte Polythiophene: a) J. Roncali, *J. Mater. Chem.* **1999**, *9*, 1875–1893; b) D. T. McQuade, A. E. Pullen, T. M. Swager, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 2537–2574; c) G. Barbarella, M. Melucci, G. Sotgiu, *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 1581–1593.
- [419] Ähnliche Änderungen der elektronischen Eigenschaften traten bei der Bestrahlung von Oligothiophenen auf, die Azobenzoleinheiten tragen: a) B. Jousseme, P. Blanchard, N. Gallego-Planas, J. Delaunay, M. Allain, P. Richomme, E. Levillain, J. Roncali, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 2888–2889; b) B. Jousseme, P. Blanchard, N. Gallego-Planas, E. Levillain, J. Delaunay, M. Allain, P. Richomme, J. Roncali, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 5297–5306.
- [420] D. H. R. Barton, *Science* **1970**, *169*, 539–544.
- [421] J. Clayden, A. Lund, L. S. Vallverdu, M. Helliwell, *Nature* **2004**, *431*, 966–971.
- [422] a) H. Yuasa, N. Miyagawa, T. Izumi, M. Nakatani, M. Izumi, H. Hashimoto, *Org. Lett.* **2004**, *6*, 1489–1492; andere konformative Schalter auf der Basis des Umlappens von Sesselkonformationen: b) C. Monahan, J. T. Bien, B. D. Smith, *Chem. Commun.* **1998**, 431–432.
- [423] M. Barboiu, L. Prodi, M. Montalti, N. Zaccheroni, N. Kyritsakas, J.-M. Lehn, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 2953–2959.
- [424] M. Linke-Schaetzel, C. E. Anson, A. K. Powell, G. Buth, E. Palomares, J. D. Durrant, T. S. Balaban, J.-M. Lehn, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 1931–1940; eine durch Kationen ausgelöste Konformationsänderung von Terpyridinen wurde genutzt, um die elektronischen Eigenschaften zweier Chinonsubstituenten durch den Raum zu verändern: M. Buschel, M. Helldobler, J. Daub, *Chem. Commun.* **2002**, 1338–1339.
- [425] a) J. Berninger, R. Krauss, H. G. Weinig, U. Koert, B. Ziemer, K. Harms, *Eur. J. Org. Chem.* **1999**, 875–884; b) R. Krauss, H. G. Weinig, M. Seydack, J. Bendig, U. Koert, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 1905–1908; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 1835–1837; c) H. G. Weinig, R. Krauss, M. Seydack, J. Bendig, U. Koert, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 2075–2088.
- [426] U. Koert, R. Krauss, H. G. Weinig, C. Heumann, B. Ziemer, C. Mugge, M. Seydack, J. Bendig, *Eur. J. Org. Chem.* **2001**, 575–586.
- [427] M. Karle, D. Bockelmann, D. Schumann, C. Griesinger, U. Koert, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 4684–4687; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 4546–4549.
- [428] V. A. Azov, A. Schlegel, F. Diederich, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 4711–4715; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 4635–4638.
- [429] a) M. C. Jiménez, C. Dietrich-Buchecker, J.-P. Sauvage, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 3422–3425; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3284–3287; b) M. C. Jiménez-Molero, C. Dietrich-Buchecker, J.-P. Sauvage, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 1456–1466.
- [430] E. M. Pérez, D. T. F. Dryden, D. A. Leigh, G. Teobaldi, F. Zerbetto, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 12210–12211.
- [431] G. Bottari, D. A. Leigh, E. M. Pérez, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 13360–13361.
- [432] In einem verwandten photoschaltbaren System beeinflusst die Position eines pyridiniumhaltigen Makrocyclus die Wechselwirkung zwischen zwei Fluorophoren an einer Achse, was eine optische Reaktion auf die Pendelbewegung ausschließt: a) Y. J. Li, H. Li, Y. L. Li, H. B. Liu, S. Wang, X. R. He, N. Wang, D. B. Zhu, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 4835–4838; auch in einem durch Lösungsmittel schaltbaren System mit Wasserstoffbrücken verändert sich die FRET-Reaktion zwischen den Fluorophoren am Makrocyclus und an der Achse: b) H. Onagi, J. Rebek, Jr., *Chem. Commun.* **2005**, 4604–4606.
- [433] Q.-C. Wang, D.-H. Qu, J. Ren, K. Chen, H. Tian, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 2715–2719; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2661–2665.
- [434] Bei der Synthese entsteht ausschließlich das in Schema 64 wiedergegebene gerichtete Isomer von (E)-133-2H, vermutlich durch eine kinetisch bedingte Akkumulation und nicht wegen der höheren thermodynamischen Stabilität dieses Produkts (siehe Abschnitt 4.3.1 und Lit. [50k]).
- [435] a) D.-H. Qu, Q.-C. Wang, J. Ren, H. Tian, *Org. Lett.* **2004**, *6*, 2085–2088; b) D.-H. Qu, Q.-C. Wang, H. Tian, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2005**, *430*, 59–65.
- [436] In einem System kann die Position des Rings, und damit die Fluoreszenzintensität, nicht nur photochemisch, sondern auch thermisch gesteuert werden (siehe Lit. [435b]).
- [437] D.-H. Qu, Q.-C. Wang, X. Ma, H. Tian, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 5929–5937.
- [438] J. Elemans, E. J. A. Bijsterveld, A. E. Rowan, R. J. M. Nolte, *Chem. Commun.* **2000**, 2443–2444.
- [439] a) P. Thordarson, E. J. A. Bijsterveld, A. E. Rowan, R. J. M. Nolte, *Nature* **2003**, *424*, 915–918; b) P. Thordarson, R. J. M. Nolte, A. E. Rowan, *Aust. J. Chem.* **2004**, *57*, 323–327; c) P. R. Carlier, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 2654–2657; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2602–2605.
- [440] Detaillierte Berichte zur Entwicklung dieser Einheiten sind in Lit. [191h,x,y] zu finden.
- [441] a) C. P. Collier, E. W. Wong, M. Belohradský, F. M. Raymo, J. F. Stoddart, P. J. Kuekes, R. S. Williams, J. R. Heath, *Science* **1999**, *285*, 391–394; b) E. W. Wong, C. P. Collier, M. Bihlradský, F. M. Raymo, J. F. Stoddart, J. R. Heath, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 5831–5840.
- [442] a) R. C. Ahuja, P.-L. Caruso, D. Möbius, G. Wildburg, H. Ringsdorf, D. Philp, J. A. Preece, J. F. Stoddart, *Langmuir* **1993**, *9*, 1534–1544; b) R. C. Ahuja, P.-L. Caruso, D. Möbius, D. Philp, J. A. Preece, H. Ringsdorf, J. F. Stoddart, G. Wildburg, *Thin Solid Films* **1996**, *285*, 671–677; c) C. L. Brown, U. Jonas, J. A. Preece, H. Ringsdorf, M. Seitz, J. F. Stoddart, *Langmuir* **2000**, *16*, 1924–1930; d) M. Asakawa, M. Higuchi, G. Mattersteig, T. Nakamura, A. R. Pease, F. M. Raymo, T. Shimizu, J. F. Stoddart, *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 1099–1102.
- [443] C. P. Collier, G. Mattersteig, E. W. Wong, Y. Luo, K. Beverly, J. Sampaio, F. M. Raymo, J. F. Stoddart, J. R. Heath, *Science* **2000**, *289*, 1172–1175.
- [444] C. P. Collier, J. O. Jeppesen, Y. Luo, J. Perkins, E. W. Wong, J. R. Heath, J. F. Stoddart, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 12632–12641.
- [445] Y. Luo, C. P. Collier, J. O. Jeppesen, K. A. Nielsen, E. Delonno, G. Ho, J. Perkins, H.-R. Tseng, T. Yamamoto, J. F. Stoddart, J. R. Heath, *ChemPhysChem* **2002**, *3*, 519–525.

- [446] D. W. Steuerman, H.-R. Tseng, A. J. Peters, A. H. Flood, J. O. Jeppesen, K. A. Nielsen, J. F. Stoddart, J. R. Heath, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 6648–6653; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 6486–6491.
- [447] W.-Q. Deng, R. P. Muller, W. A. Goddard, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 13562–13563.
- [448] a) I. C. Lee, C. W. Frank, T. Yamamoto, H.-R. Tseng, A. H. Flood, J. F. Stoddart, *Langmuir* **2004**, *20*, 5809–5828; b) K. Nørgaard, J. O. Jeppesen, B. A. Laursen, J. B. Simonsen, M. J. Weygand, K. Kjaer, J. F. Stoddart, T. Bjørnholm, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 1063–1066.
- [449] S. S. Jang, Y. H. Jang, Y. H. Kim, W. A. Goddard, J. W. Choi, J. R. Heath, B. W. Laursen, A. H. Flood, J. F. Stoddart, K. Nørgaard, T. Bjørnholm, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 14804–14816.
- [450] Y. H. Jang, S. G. Hwang, Y. H. Kim, S. S. Jang, W. A. Goddard, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 12636–12645.
- [451] a) S. S. Jang, Y. H. Jang, Y. H. Kim, W. A. Goddard, A. H. Flood, B. W. Laursen, H.-R. Tseng, J. F. Stoddart, J. O. Jeppesen, J. W. Choi, D. W. Steuerman, E. Delonno, J. R. Heath, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 1563–1575; b) Y. H. Jang, S. S. Jang, W. A. Goddard, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 4959–4964.
- [452] Y. H. Kim, S. S. Jang, Y. H. Jang, W. A. Goddard, *Phys. Rev. Lett.* **2005**, *94*, 156801.
- [453] J. H. Huang, A. H. Flood, C.-W. Chu, S. Kang, T.-F. Guo, T. Yamamoto, H.-R. Tseng, B.-D. Yu, Y. Yang, J. F. Stoddart, C.-M. Ho, *IEEE Trans. Nanotechnol.* **2003**, *2*, 698–701.
- [454] K. Nørgaard, B. W. Laursen, S. Nygaard, K. Kjaer, H.-R. Tseng, A. H. Flood, J. F. Stoddart, T. Bjørnholm, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 7197–7201; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 7035–7039.
- [455] a) H. B. Yu, Y. Luo, K. Beverly, J. F. Stoddart, H.-R. Tseng, J. R. Heath, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 5884–5889; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 5706–5711; b) Y. Chen, D. A. A. Ohlberg, X. M. Li, D. R. Stewart, R. S. Williams, J. O. Jeppesen, K. A. Nielsen, J. F. Stoddart, D. L. Olynick, E. Anderson, *Appl. Phys. Lett.* **2003**, *82*, 1610–1612; c) Y. Chen, G. Y. Jung, D. A. A. Ohlberg, X. M. Li, D. R. Stewart, J. O. Jeppesen, K. A. Nielsen, J. F. Stoddart, R. S. Williams, *Nanotechnology* **2003**, *14*, 462–468; d) D. R. Stewart, D. A. A. Ohlberg, P. A. Beck, Y. Chen, R. S. Williams, J. O. Jeppesen, K. A. Nielsen, J. F. Stoddart, *Nano Lett.* **2004**, *4*, 133–136.
- [456] J. R. Heath, M. A. Ratner, *Phys. Today* **2003**, *56*(5), 43–49. Williams et al. untersuchten, ob sich die Bildung von Filamenten zwischen zwei Metallelektroden, die durch eine isolierende organische monomolekulare Schicht getrennt sind, zur Herstellung schaltbarer Bauteile eignet: C. N. Lau, D. R. Stewart, R. S. Williams, M. Bockrath, *Nano Lett.* **2004**, *4*, 569–572.
- [457] M. R. Diehl, D. W. Steuerman, H.-R. Tseng, S. A. Vignon, A. Star, P. C. Celestre, J. F. Stoddart, J. R. Heath, *ChemPhysChem* **2003**, *4*, 1335–1339.
- [458] a) K. Ichimura, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1847–1873; b) N. Tamaoki, *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 1135–1147; c) T. Ikeda, A. Kanazawa in *Molecular Switches* (Hrsg.: B. L. Feringa), Wiley-VCH, Weinheim, **2001**, S. 363–397.
- [459] a) T. Kosa, E. Weinan, P. Palffy-Muhoray, *Int. J. Eng. Sci.* **2000**, *38*, 1077–1084; b) P. Palffy-Muhoray, T. Kosa, E. Weinan, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2002**, *375*, 577–591; c) P. Palffy-Muhoray, T. Kosa, E. Weinan, *Appl. Phys. A* **2002**, *75*, 293–300; d) P. Palffy-Muhoray, T. Kosa, E. Weinan, *Braz. J. Phys.* **2002**, *32*, 552–563.
- [460] R. A. van Delden, T. Mecca, C. Rosini, B. L. Feringa, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 61–70.
- [461] a) Zur Umkehrung der Schraubenrichtung der Cholesterine durch photochemische Umwandlung zwischen zwei pseudoenantiomeren, diastereomeren, sterisch stark befrachteten Alkenen: B. L. Feringa, N. P. M. Huck, H. A. Vandoren, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 9929–9930; b) zur Inversion der Händigkeit in einer flüssigkristallinen Phase durch Erzeugen eines extrem kleinen Enantiomerenüberschusses eines sterisch beanspruchten olefinischen Dotierungsmittel durch circular polarisiertes Licht: N. P. M. Huck, W. F. Jager, B. de Lange, B. L. Feringa, *Science* **1996**, *273*, 1686–1688; c) zur Umkehrung der Händigkeit der cholesterischen Phase mit zwei konkurrierenden chiralen Dotierungsmitteln, bei denen die Verdrillung des einen schaltbar ist, das andere aber photoinert ist: T. Sagisaka, Y. Yokoyama, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2000**, *73*, 191–196; d) zur Farbgebung über die Variation der Steigung in einem cholesterischen flüssigkristallinen Film durch photoinduzierte Änderung des Pseudoenantiomerenverhältnisses eines sterisch überbeanspruchten olefinischen Dotierungsmittels, gefolgt von einer Fixierung dieses Zustands durch Photopolymerisation: R. A. van Delden, M. B. van Gelder, N. P. M. Huck, B. L. Feringa, *Adv. Funct. Mater.* **2003**, *13*, 319–324.
- [462] R. A. van Delden, N. Koumura, N. Harada, B. L. Feringa, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2002**, *99*, 4945–4949.
- [463] D. A. Leigh, M. A. F. Morales, E. M. Pérez, J. K. Y. Wong, C. G. Saiz, A. M. Z. Slawin, A. J. Carmichael, D. M. Haddleton, A. M. Brouwer, W. J. Buma, G. W. H. Worpel, S. León, F. Zerbetto, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 3122–3127; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 3062–3067.
- [464] W.-Q. Deng, A. H. Flood, J. F. Stoddart, W. A. Goddard, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 15994–15995.
- [465] Zum Vergleich der Charakteristika unterschiedlicher Aktuatorematerialien: a) J. D. W. Madden, N. A. Vandesteeg, P. A. Anquetil, P. G. A. Madden, A. Takshi, R. Z. Pytel, S. R. Lafontaine, P. A. Wieringa, I. W. Hunter, *IEEE J. Oceanic Eng.* **2004**, *29*, 706–728; b) R. H. Baughman, *Science* **2005**, *308*, 63–65. Übersichten, die sich auf spezifische molekulare Strategien konzentrieren, sind weiter unten aufgeführt.
- [466] Übersichten zur Entwicklung dieses Gebiets und zu Fortschritten bei Anwendungen: a) T. Tanaka, *Sci. Am.* **1981**, *244*(1), 110–123; b) H. G. Schild, *Prog. Polym. Sci.* **1992**, *17*, 163–249; c) K. Kajiwara, S. B. Ross-Murphy, *Nature* **1992**, *355*, 208–209; d) Y. Osada, J. P. Gong, *Prog. Polym. Sci.* **1993**, *18*, 187–226; e) Y. Osada, S. B. Ross-Murphy, *Sci. Am.* **1993**, *268*(5), 82–87; f) Y. Osada, J. P. Gong, *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 827–837; g) M. Shahinpoor, Y. Bar-Cohen, J. O. Simpson, J. Smith, *Smart Mater. Struct.* **1998**, *7*, R15–R30.
- [467] a) I. Z. Steinberg, A. Oplatka, A. Katchalsky, *Nature* **1966**, *210*, 568–571; b) M. V. Sussman, A. Katchalsky, *Science* **1970**, *167*, 45–47.
- [468] In den Geräten von Katchalsky wurden keine vollsynthetischen, sondern vernetzte Kollagenfasern eingesetzt. Reversible stimulierte Konformationsänderungen natürlicher Polypeptide und Proteine, die zur Umwandlung freier Energie führen, wurden intensiv untersucht. Ziele waren ein besseres Verständnis dieser Vorgänge in der Natur und künstliche Anwendungen. Übersichten: Lit. [97k] und a) D. W. Urry, *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 11007–11028; b) D. W. Urry, *Biopolymers* **1998**, *47*, 167–178; c) C. Mavroidis, A. Dubey, *Nat. Mater.* **2003**, *2*, 573–574.
- [469] S. Juodkazis, N. Mukai, R. Wakaki, A. Yamaguchi, S. Matsuo, H. Misawa, *Nature* **2000**, *408*, 178–181.
- [470] a) R. Yoshida, T. Takahashi, T. Yamaguchi, H. Ichijo, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 5134–5135; b) R. Yoshida, E. Kokufuta, T. Yamaguchi, *Chaos* **1999**, *9*, 260–266; c) R. Yoshida, G. Otoshi, T. Yamaguchi, E. Kokufuta, *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 3667–3672; d) C. J. Crook, A. Smith, R. A. L. Jones, A. J. Ryan, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2002**, *4*, 1367–1369; e) R. Yoshida, K. Takei, T. Yamaguchi, *Macromolecules* **2003**, *36*, 1759–1761; f) J. R. Howse, P. Topham, C. J. Crook, A. J. Gleeson, W. Bras, R. A. L. Jones, A. J. Ryan, *Nano Lett.* **2006**, *6*, 73–77.
- [471] a) C. D. Jones, L. A. Lyon, *Macromolecules* **2000**, *33*, 8301–8306; b) I. Berndt, W. Richtering, *Macromolecules* **2003**, *36*,

- 8780–8785; c) I. Berndt, J. S. Pedersen, W. Richtering, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 9372–9373; d) I. Berndt, C. Popescu, F. J. Wortmann, W. Richtering, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 1099–1102; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 1081–1085; e) I. Berndt, J. S. Pedersen, W. Richtering, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 1769–1773; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 1737–1741.
- [472] a) S. Kiyonaka, K. Sugiyasu, S. Shinkai, I. Hamachi, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 10954–10955; b) S. L. Zhou, S. Matsumoto, H. D. Tian, H. Yamane, A. Ojida, S. Kiyonaka, I. Hamachi, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 1130–1136.
- [473] a) T. Tanaka, C. N. Wang, V. Pande, A. Y. Grosberg, A. English, S. Masamune, H. Gold, R. Levy, K. King, *Faraday Discuss.* **1995**, *101*, 201–206; b) T. Oya, T. Enoki, A. Y. Grosberg, S. Masamune, T. Sakiyama, Y. Takeoka, K. Tanaka, G. Q. Wang, Y. Yilmaz, M. S. Feld, R. Dasari, T. Tanaka, *Science* **1999**, *286*, 1543–1545.
- [474] a) D. J. Beebe, J. S. Moore, J. M. Bauer, Q. Yu, R. H. Liu, C. Devadoss, B. H. Jo, *Nature* **2000**, *404*, 588–590; b) Q. Yu, J. M. Bauer, J. S. Moore, D. J. Beebe, *Appl. Phys. Lett.* **2001**, *78*, 2589–2591; c) R. H. Liu, Q. Yu, D. J. Beebe, *J. Microelectromech. Syst.* **2002**, *11*, 45–53.
- [475] Y. Osada, H. Okuzaki, H. Hori, *Nature* **1992**, *355*, 242–244.
- [476] a) S. S. Pennadam, M. D. Lavigne, C. F. Dutta, K. Firman, D. Mernagh, D. C. Górecki, C. Alexander, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 13208–13209; b) S. S. Pennadam, K. Firman, C. Alexander, D. C. Górecki, *J. Nanobiotechnology* **2004**, *2*, 8.
- [477] Übersicht: a) I. Y. Galaev, B. Mattiasson, *Trends Biotechnol.* **1999**, *17*, 335–340; b) N. A. Peppas, Y. Huang, M. Torres-Lugo, J. H. Ward, J. Zhang, *Annu. Rev. Biomed. Eng.* **2000**, *2*, 9–29; c) Y. Qiu, K. Park, *Adv. Drug Delivery Rev.* **2001**, *53*, 321–339; d) B. Jeong, A. Gutowska, *Trends Biotechnol.* **2002**, *20*, 305–311; e) J. Kopecek, *Nature* **2002**, *417*, 388–391; f) R. Langer, D. A. Tirrell, *Nature* **2004**, *428*, 487–492.
- [478] a) E. Kokufuta, Y.-Q. Zhang, T. Tanaka, *Nature* **1991**, *351*, 302–304; b) M. Irie, Y. Misumi, T. Tanaka, *Polymer* **1993**, *34*, 4531–4535; c) J. H. Holtz, S. A. Asher, *Nature* **1997**, *389*, 829–832; d) J. H. Holtz, J. S. W. Holtz, C. H. Munro, S. A. Asher, *Anal. Chem.* **1998**, *70*, 780–791; e) T. Miyata, N. Asami, T. Urugami, *Nature* **1999**, *399*, 766–769; f) K. Lee, S. A. Asher, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 9534–9537; g) C. E. Reese, M. E. Baltusavich, J. P. Keim, S. A. Asher, *Anal. Chem.* **2001**, *73*, 5038–5042; h) S. A. Asher, V. L. Alexeev, A. V. Goponenko, A. C. Sharma, I. K. Lednev, C. S. Wilcox, D. N. Finegold, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 3322–3329; i) S. A. Asher, A. C. Sharma, A. V. Goponenko, M. M. Ward, *Anal. Chem.* **2003**, *75*, 1676–1683; j) V. L. Alexeev, A. C. Sharma, A. V. Goponenko, S. Das, I. K. Lednev, C. S. Wilcox, D. N. Finegold, S. A. Asher, *Anal. Chem.* **2003**, *75*, 2316–2323; k) C. E. Reese, S. A. Asher, *Anal. Chem.* **2003**, *75*, 3915–3918; l) H.-J. Schneider, T. J. Liu, N. Lomadze, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 3668–3671; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 3544–3546; m) V. L. Alexeev, S. Das, D. N. Finegold, S. A. Asher, *Clin. Chem.* **2004**, *50*, 2353–2360; n) A. C. Sharma, T. Jana, R. Kesavamoorthy, L. J. Shi, M. A. Virji, D. N. Finegold, S. A. Asher, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 2971–2977; o) H.-J. Schneider, T. J. Liu, *Chem. Commun.* **2004**, 100–101; p) H.-J. Schneider, L. Tianjun, N. Lomadze, *Chem. Commun.* **2004**, 2436–2437; q) H.-J. Schneider, T. J. Liu, N. Lomadze, B. Palm, *Adv. Mater.* **2004**, *16*, 613–615; r) A. V. Goponenko, S. A. Asher, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 10753–10759.
- [479] Übersichten zum Formgedächtnis bei Polymeren: a) Z. G. Wei, R. Sandstrom, S. Miyazaki, *J. Mater. Sci.* **1998**, *33*, 3743–3762; b) A. Lendlein, S. Kelch, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 2138–2162; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2034–2057.
- [480] T. F. Scott, A. D. Schneider, W. D. Cook, C. N. Bowman, *Science* **2005**, *308*, 1615–1617.
- [481] A. Lendlein, H. Y. Jiang, O. Junger, R. Langer, *Nature* **2005**, *434*, 879–882.
- [482] Übersichten: a) R. H. Baughman, *Synth. Met.* **1996**, *78*, 339–353; b) T. F. Otero, J. M. Sansiñena, *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 491–494; c) E. W. H. Jager, E. Smela, O. Inganas, *Science* **2000**, *290*, 1540–1545; d) E. Smela, *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 481–494.
- [483] J. M. Sansiñena, V. Olazábal, T. F. Otero, C. N. P. da Fonseca, M.-A. De Paoli, *Chem. Commun.* **1997**, 2217–2218.
- [484] J. D. Madden, R. A. Cush, T. S. Kanigan, C. J. Brennan, I. W. Hunter, *Synth. Met.* **1999**, *105*, 61–64.
- [485] W. Lu, A. G. Fadeev, B. H. Qi, E. Smela, B. R. Mattes, J. Ding, G. M. Spinks, J. Mazurkiewicz, D. Z. Zhou, G. G. Wallace, D. R. MacFarlane, S. A. Forsyth, M. Forsyth, *Science* **2002**, *297*, 983–987.
- [486] L. M. Low, S. Seetharaman, K. Q. He, M. J. Madou, *Sens. Actuators B* **2000**, *67*, 149–160.
- [487] K. J. Lin, S. J. Fu, C. Y. Cheng, W. H. Chen, H. M. Kao, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 4282–4285; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 4186–4189.
- [488] R. H. Baughman, C. X. Cui, A. A. Zakhidov, Z. Iqbal, J. N. Barisci, G. M. Spinks, G. G. Wallace, A. Mazzoldi, D. De Rossi, A. G. Rinzier, O. Jaschinski, S. Roth, M. Kertesz, *Science* **1999**, *284*, 1340–1344.
- [489] B. Raguse, K.-H. Müller, L. Wiczorek, *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 922–926.
- [490] C. D. Eisenbach, *Polymer* **1980**, *21*, 1175–1179.
- [491] Ausführliche Aufsätze über azogruppenhaltige Polymere und ihre unterschiedlichen schaltbaren Eigenschaften: a) G. S. Kumar, D. C. Neckers, *Chem. Rev.* **1989**, *89*, 1915–1925; b) S. Xie, A. Natansohn, P. Rochon, *Chem. Mater.* **1993**, *5*, 403–411; c) A. Natansohn, P. Rochon, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 4139–4175.
- [492] a) T. Hugel, N. B. Holland, A. Cattani, L. Moroder, M. Seitz, H. E. Gaub, *Science* **2002**, *296*, 1103–1106; b) N. B. Holland, T. Hugel, G. Neuert, A. Cattani-Scholz, C. Renner, D. Oesterheld, L. Moroder, M. Seitz, H. E. Gaub, *Macromolecules* **2003**, *36*, 2015–2023.
- [493] a) Y. Okamoto, T. Nakano, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 349–372; b) T. Nakano, Y. Okamoto, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 4013–4038.
- [494] G. Maxein, R. Zentel, *Macromolecules* **1995**, *28*, 8438–8440.
- [495] J. Li, G. B. Schuster, K. S. Cheon, M. M. Green, J. V. Selinger, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 2603–2612.
- [496] Dieser Vorgang ist genau analog zur Herbeiführung einer photoinduzierten Anisotropie in azogruppenhaltigen Flüssigkristallen (siehe Abschnitt 8.3.2) und ist ebenfalls auf Polymersysteme anwendbar, die andere photochemisch isomerisierbare Komponenten enthalten. Ferner besteht eine Verwandtschaft zum Verfahren der „optischen Polung“ zur Anordnung nicht zentrosymmetrischer Chromophore in Polymeren. Eine Untersuchung dieser Mechanismen: M. Dumont, A. El Osman, *Chem. Phys.* **1999**, *245*, 437–462.
- [497] J. A. Delaire, K. Nakatani, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1817–1845.
- [498] a) P. Rochon, E. Batalla, A. Natansohn, *Appl. Phys. Lett.* **1995**, *66*, 136–138; b) D. Y. Kim, S. K. Tripathy, L. Li, J. Kumar, *Appl. Phys. Lett.* **1995**, *66*, 1166–1168; zum Nachweis dieses bemerkenswerten Effekts: c) N. K. Viswanathan, D. Y. Kim, S. P. Bian, J. Williams, W. Liu, L. Li, L. Samuelson, J. Kumar, S. K. Tripathy, *J. Mater. Chem.* **1999**, *9*, 1941–1955; d) K. G. Yager, C. J. Barrett, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **2001**, *6*, 487–494.
- [499] Der genaue Mechanismus eines Massentransports bei der photochemischen Ausrichtung wird immer noch intensiv untersucht: Siehe z. B. Lit. [491c, 497, 498c,d] und a) F. L. Labarthe, J. L. Bruneel, T. Buffeteau, C. Sourisseau, M. R. Huber, S. J. Zilker, T. Bieringer, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2000**, *2*, 5154–5167; b) B. M. Schulz, M. R. Huber, T. Bieringer, G. Krausch, S. J. Zilker, *Synth. Met.* **2001**, *124*, 155–157.

- [500] Aufsatz: a) P. Xie, R. Zhang, *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 2529–2550; das erste mikroskopische Bauteil, das auf dieser Technologie beruht: b) A. Buguin, M. H. Li, P. Silberzan, B. Ladoux, P. Keller, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 1088–1089.
- [501] a) H. Finkelmann, E. Nishikawa, G. G. Pereira, M. Warner, *Phys. Rev. Lett.* **2001**, *87*, 015501; b) P. M. Hogan, A. R. Tajbakhsh, E. M. Terentjev, *Phys. Rev. E* **2002**, *65*, 041720; c) J. Cviklinski, A. R. Tajbakhsh, E. M. Terentjev, *Eur. Phys. J. E* **2002**, *9*, 427–434; d) T. Ikeda, M. Nakano, Y. L. Yu, O. Tsutsumi, A. Kanazawa, *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 201–205; e) M. H. Li, P. Keller, B. Li, X. G. Wang, M. Brunet, *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 569–572; f) Y. L. Yu, M. Nakano, T. Ikeda, *Nature* **2003**, *425*, 145–145; g) M. Camacho-Lopez, H. Finkelmann, P. Palffy-Muhoray, M. Shelley, *Nat. Mater.* **2004**, *3*, 307–310.
- [502] Möglicherweise ist für photoinduzierte makroskopische mechanische Veränderungen sowohl in azogruppenhaltigen flüssigkristallinen Elastomeren als auch in durch Schleuderbeschichtung gewonnenen Filmen auf molekularer Ebene der gleiche „photomechanische“ Effekt ursächlich; eine genaue Charakterisierung dieser Phänomene ist im Gange: O. M. Tanchak, C. J. Barrett, *Macromolecules* **2005**, *38*, 10566–10570.
- [503] R. Eelkema, M. M. Pollard, J. Vicario, N. Katsonis, B. S. Ramon, C. W. M. Bastiaansen, D. J. Broer, B. L. Feringa, *Nature* **2006**, *440*, 163.
- [504] M. Kaneko, K. Kaneto, *Synth. Met.* **1999**, *102*, 1350–1353.
- [505] a) M. J. Marsella, R. J. Reid, *Macromolecules* **1999**, *32*, 5982–5984; b) M. J. Marsella, R. J. Reid, S. Estassi, L. S. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 12507–12510; c) M. J. Marsella, G. Z. Piao, F. S. Tham, *Synthesis* **2002**, 1133–1135; d) M. J. Marsella, *Acc. Chem. Res.* **2002**, *35*, 944–951.
- [506] H. H. Yu, B. Xu, T. M. Swager, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 1142–1143.
- [507] a) H. H. Yu, T. M. Swager, *IEEE J. Oceanic Eng.* **2004**, *29*, 692–695; b) D. A. Scherlis, N. Marzari, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 3207–3212; c) J. Casanovas, D. Zanuy, C. Aleman, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 1121–1123; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 1103–1105.
- [508] a) T. J. Huang, B. Brough, C.-M. Ho, Y. Liu, A. H. Flood, P. A. Bonvallet, H.-R. Tseng, J. F. Stoddart, M. Baller, S. Magonov, *Appl. Phys. Lett.* **2004**, *85*, 5391–5393; b) Y. Liu, A. H. Flood, P. A. Bonvallet, S. A. Vignon, B. H. Northrop, H.-R. Tseng, J. O. Jeppesen, T. J. Huang, B. Brough, M. Baller, S. Magonov, S. D. Solares, W. A. Goddard, C.-M. Ho, J. F. Stoddart, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 9745–9759.
- [509] Die durch Oberflächenspannungen ausgelöste Krümmung von Mikroantilevern hat sich ebenfalls als extrem empfindliche Sonde für molekulare Erkennungsprozesse an oberflächenfixierten Spezies (besonders für Biomoleküle) erwiesen: a) J. Fritz, M. K. Baller, H. P. Lang, H. Rothuizen, P. Vettiger, E. Meyer, H. J. Guntherodt, C. Gerber, J. K. Gimzewski, *Science* **2000**, *288*, 316–318; b) G. H. Wu, H. F. Ji, K. Hansen, T. Thundat, R. Datar, M. F. Cote, M. F. Hagan, A. K. Chakraborty, A. Majumdar, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2001**, *98*, 1560–1564; c) G. H. Wu, R. H. Datar, K. M. Hansen, T. Thundat, R. J. Cote, A. Majumdar, *Nat. Biotechnol.* **2001**, *19*, 856–860; d) R. McKendry, J. Y. Zhang, Y. Arntz, T. Strunz, M. Hegner, H. P. Lang, M. K. Baller, U. Certa, E. Meyer, H. J. Guntherodt, C. Gerber, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2002**, *99*, 9783–9788; e) B. Dhayal, W. A. Henne, D. D. Doornweerd, R. G. Reifberger, P. S. Low, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 3716–3721; mechanische Veränderungen traten auch als Reaktion auf Photoisomerisierungen einer Azobenzolmonoschicht ein (f) H. F. Ji, Y. Feng, X. H. Xu, V. Purushotham, T. Thundat, G. M. Brown, *Chem. Commun.* **2004**, 2532–2533, ebenso pH-gesteuerte Konformationsänderungen in Oligonucleotid-Monoschichten (g) W. M. Shu, D. S. Liu, M. Watari, C. K. Riemer, T. Strunz, M. E. Welland, S. Balasubramanian, R. A. McKendry, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 17054–17060; schließlich wurde auch eine photoinduzierte, oberflächenkatalysierte chemische Reaktion eingesetzt, um einen Mikroantilever reversibel zu biegen (h) M. Su, V. P. Dravid, *Nano Lett.* **2005**, *5*, 2023–2028].
- [510] Eine aktuelle Übersicht: Y. Liu, L. Mu, B. H. Liu, J. L. Kong, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 2622–2631.
- [511] a) S. T. Milner, *Science* **1991**, *251*, 905–914; b) V. V. Tsukruk, *Prog. Polym. Sci.* **1997**, *22*, 247–311; c) T. P. Russell, *Science* **2002**, *297*, 964–967; d) N. Nath, A. Chilkoti, *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 1243–1247; e) I. Luzinov, S. Minko, V. V. Tsukruk, *Prog. Polym. Sci.* **2004**, *29*, 635–698.
- [512] V. Pardo-Yissar, R. Gabai, A. N. Shipway, T. Bourenko, I. Willner, *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 1320–1323.
- [513] a) G. V. R. Rao, G. P. López, *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 1692–1695; b) G. V. R. Rao, S. Balamurugan, D. E. Meyer, A. Chilkoti, G. P. López, *Langmuir* **2002**, *18*, 1819–1824; c) G. V. R. Rao, M. E. Krug, S. Balamurugan, H. F. Xu, Q. Xu, G. P. López, *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 5075–5080.
- [514] Auch der Massentransport durch poröse Materialien wurde mit lichtempfindlichen Oligomeren gesteuert (a) N. G. Liu, D. R. Dunphy, P. Atanassov, S. D. Bunge, Z. Chen, G. P. López, T. J. Boyle, C. J. Brinker, *Nano Lett.* **2004**, *4*, 551–554; ebenso wie mit pH-empfindlichen Oligomeren (b) R. Casasús, M. D. Marcos, R. Martínez-Mañez, J. V. Ros-Lis, J. Soto, L. A. Villaescusa, P. Amorós, D. Beltrán, C. Guillem, J. Latorre, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 8612–8613, und mit Oligomeren, die in die anorganische Matrix eingebettet waren.
- [515] D. L. Huber, R. P. Manginell, M. A. Samara, B. I. Kim, B. C. Bunker, *Science* **2003**, *301*, 352–354.
- [516] M. Cavallini, R. Lazzaroni, R. Zamboni, F. Biscarini, D. Timpel, F. Zerbetto, G. J. Clarkson, D. A. Leigh, *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 10826–10830.
- [517] T. D. Nguyen, H.-R. Tseng, P. C. Celestre, A. H. Flood, Y. Liu, J. F. Stoddart, J. I. Zink, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2005**, *102*, 10029–10034.
- [518] a) I. Willner, B. Willner, *J. Mater. Chem.* **1998**, *8*, 2543–2556; b) V. Pardo-Yissar, E. Katz, I. Willner, A. B. Kotlyar, C. Sanders, H. Lill, *Faraday Discuss.* **2000**, 119–134; c) A. N. Shipway, I. Willner, *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 421–432.
- [519] I. Willner, V. Pardo-Yissar, E. Katz, K. T. Ranjit, *J. Electroanal. Chem.* **2001**, *497*, 172–177.
- [520] E. Katz, L. Sheeney-Haj-Idia, I. Willner, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 3354–3362; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 3292–3300.
- [521] L. Sheeney-Haj-Idia, I. Willner, *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 13094–13097.
- [522] a) E. Katz, O. Lioubashevsky, I. Willner, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 15520–15532; b) E. Katz, R. Baron, I. Willner, N. Riche, R. D. Levine, *ChemPhysChem* **2005**, *6*, 2179–2189.
- [523] a) R. Blossy, *Nat. Mater.* **2003**, *2*, 301–306; b) T. L. Sun, L. Feng, X. F. Gao, L. Jiang, *Acc. Chem. Res.* **2005**, *38*, 644–652.
- [524] A. J. Pertsin, M. Grunze, H. J. Kreuzer, R. L. C. Wang, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2000**, *2*, 1729–1733.
- [525] J. Lahann, S. Mitragotri, T. N. Tran, H. Kaido, J. Sundaram, I. S. Choi, S. Hoffer, G. A. Somorjai, R. Langer, *Science* **2003**, *299*, 371–374.
- [526] X. M. Wang, A. B. Kharitonov, E. Katz, I. Willner, *Chem. Commun.* **2003**, 1542–1543.
- [527] Y. Liu, L. Mu, B. H. Liu, S. Zhang, P. Y. Yang, J. L. Kong, *Chem. Commun.* **2004**, 1194–1195.
- [528] a) H. P. Greenspan, *J. Fluid Mech.* **1978**, *84*, 125–143; b) F. Brochard, *Langmuir* **1989**, *5*, 432–438.
- [529] a) T. Ondarçuhu, M. Veyssié, *J. Phys. II* **1991**, *1*, 75–85; b) M. K. Chaudhury, G. M. Whitesides, *Science* **1992**, *256*, 1539–1541.
- [530] Der Unterschied der freien Oberflächenenergie führt zu differierenden Gleichgewichtswerten für den Kontaktwinkel auf

- entgegengesetzten Seiten des Tröpfchens. Dies impliziert eine asymmetrische Tropfenform, die aber nie vorhanden ist, weil gleichzeitig ein Laplace'scher Druckgradient im Tropfen entsteht, der rasch zu einer symmetrischen Tropfenform relaxiert, bei der die dynamischen Kontaktwinkel auf beiden Seiten etwa gleich sind und in der Mitte zwischen den Gleichgewichtswerten liegen. Es ist diese Unausgewogenheit der Winkel, aus der eine gerichtete Kraft auf den Tropfen und eine Bewegung resultieren. Unterschiedliche Kontaktwinkel sind die thermodynamische Triebkraft für die Bewegung, aber nicht die einzige Voraussetzung. Eine kinetische Anforderung ist eine niedrige Kontaktwinkelhysterese, also eine kleine Differenz zwischen den Kontaktwinkeln an der voranschreitenden und der sich zurückziehenden Seite für das jeweilige System. Eine zu große Hysterese kann aber beherrscht werden, indem das System mit einer statistischen Energiequelle verbunden wird, während der Gradient der Oberflächenenergie entsprechend einem ratschenartigen Mechanismus zur Lenkung der Tropfenbewegung eingesetzt wird. Dies wurde untersucht für schnell aus Dampf kondensierende Tröpfchen (a) S. Daniel, M. K. Chaudhury, J. C. Chen, *Science* **2001**, *291*, 633–636) und für Tröpfchen, auf die mechanische Vibrationen einwirken (b) S. Daniel, S. Sircar, J. Gliem, M. K. Chaudhury, *Langmuir* **2004**, *20*, 4085–4092).
- [531] Die gerichtete Bewegung von Zellen über künstliche Oberflächen mit einem Gradienten der Zusammensetzung war früher nachgewiesen worden: a) S. B. Carter, *Nature* **1965**, *208*, 1183–1187; b) S. B. Carter, *Nature* **1967**, *213*, 256–260, und eine kurze theoretische Erklärung enthielt schon Argumente, die den später genauer ausgearbeiteten ähnelten: c) J. L. Moilliet, *Nature* **1967**, *213*, 260–261.
- [532] a) H. Gau, S. Herminghaus, P. Lenz, R. Lipowsky, *Science* **1999**, *283*, 46–49; b) B. S. Gallardo, V. K. Gupta, F. D. Eagerton, L. I. Jong, V. S. Craig, R. R. Shah, N. L. Abbott, *Science* **1999**, *283*, 57–60; c) S. Daniel, M. K. Chaudhury, *Langmuir* **2002**, *18*, 3404–3407; d) H. Suda, S. Yamada, *Langmuir* **2003**, *19*, 529–531; e) S. H. Choi, B. M. Z. Newby, *Langmuir* **2003**, *19*, 7427–7435.
- [533] Siehe dazu auch den Eigenantrieb von Tropfen auf homogenen Oberflächen durch den chemischen Marangoni-Effekt (Abschnitt 6).
- [534] M. Grunze, *Science* **1999**, *283*, 41–42.
- [535] a) G. M. Whitesides, A. D. Stroock, *Phys. Today* **2001**, *54*(6), 42–48; b) D. R. Reyes, D. Iossifidis, P. A. Auroux, A. Manz, *Anal. Chem.* **2002**, *74*, 2623–2636.
- [536] a) K. Ichimura, S. K. Oh, M. Nakagawa, *Science* **2000**, *288*, 1624–1626; b) S. K. Oh, M. Nakagawa, K. Ichimura, *J. Mater. Chem.* **2002**, *12*, 2262–2269.
- [537] J. Berná, D. A. Leigh, M. Lubomska, S. M. Mendoza, E. M. Pérez, P. Rudolf, G. Teobaldi, F. Zerbetto, *Nat. Mater.* **2005**, *4*, 704–710.
- [538] Die Bewegung eines organischen Tröpfchens entlang einer metallischen Dünnschichtelektrode, die in einen wässrigen Elektrolyten eintauchte, würde jüngst in einem System nachgewiesen, bei dem die freie Oberflächenenergie nicht wesentlich durch submolekulare Bewegungen beeinflusst wird: R. Yamada, H. Tada, *Langmuir* **2005**, *21*, 4254–4256.
- [539] S. Minko, M. Müller, M. Motornov, M. Nitschke, K. Grundke, M. Stamm, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 3896–3900.
- [540] T. L. Sun, G. J. Wang, L. Feng, B. Q. Liu, Y. M. Ma, L. Jiang, D. B. Zhu, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 361–364; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 357–360.
- [541] Q. Fu, G. V. R. Rao, S. B. Basame, D. J. Keller, K. Artyushkova, J. E. Fulghum, G. P. López, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 8904–8905.
- [542] R. Rosario, D. Gust, A. A. Garcia, M. Hayes, J. L. Taraci, T. Clement, J. W. Dailey, S. T. Picraux, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 12640–12642.
- [543] a) H. Noji, R. Yasuda, M. Yoshida, K. Kinosita, *Nature* **1997**, *386*, 299–302; b) R. Yasuda, H. Noji, K. Kinosita, M. Yoshida, *Cell* **1998**, *93*, 1117–1124; c) K. Adachi, R. Yasuda, H. Noji, H. Itoh, Y. Harada, M. Yoshida, K. Kinosita, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2000**, *97*, 7243–7247; d) R. Yasuda, H. Noji, M. Yoshida, K. Kinosita, H. Itoh, *Nature* **2001**, *410*, 898–904.
- [544] Y. Sambongi, Y. Iko, M. Tanabe, H. Omote, A. Iwamoto-Kihara, I. Ueda, T. Yanagida, Y. Wada, M. Futai, *Science* **1999**, *286*, 1722–1724.
- [545] H. Itoh, A. Takahashi, K. Adachi, H. Noji, R. Yasuda, M. Yoshida, K. Kinosita, *Nature* **2004**, *427*, 465–468.
- [546] a) C. Montemagno, G. Bachand, *Nanotechnology* **1999**, *10*, 225–231; b) R. K. Soong, G. D. Bachand, H. P. Neves, A. G. Olkhovets, H. G. Craighead, C. D. Montemagno, *Science* **2000**, *290*, 1555–1558.
- [547] Übersichten, die detaillierter auf die unterschiedlichen Aspekte eingehen: a) H. Hess, V. Vogel, *Rev. Mol. Biotechnol.* **2001**, *82*, 67–85; b) J. J. Schmidt, C. D. Montemagno in *Molecular Motors* (Hrsg.: M. Schliwa), Wiley-VCH, Weinheim, **2003**, S. 541–558; c) H. Hess, G. D. Bachand, V. Vogel, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 2110–2116; d) C. Mavroidis, A. Dubey, M. L. Yarmush, *Annu. Rev. Biomed. Eng.* **2004**, *6*, 363–395; e) M. Knoblauch, W. S. Peters, *Cell. Mol. Life Sci.* **2004**, *61*, 2497–2509. Ein aktueller Aufsatz stellt künstliche molekulare Maschinen in eine Reihe mit Motorproteinen (Lit. [1]).
- [548] a) S. J. Kron, J. A. Spudich, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1986**, *83*, 6272–6276; b) Y. Y. Toyoshima, S. J. Kron, E. M. McNally, K. R. Niebling, C. Toyoshima, J. A. Spudich, *Nature* **1987**, *328*, 536–539; c) Y. Harada, K. Sakurada, T. Aoki, D. D. Thomas, T. Yanagida, *J. Mol. Biol.* **1990**, *216*, 49–68.
- [549] Diese Systeme werden manchmal auch „molekulare Shuttles“ genannt, was zu Verwechslungen mit den gleichnamigen, aber nicht verwandten Rotaxansystemen führen kann (siehe Abschnitte 4.2–4.3).
- [550] a) A. Kakugo, S. Sugimoto, J. P. Gong, Y. Osada, *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 1124–1126; b) A. Kakugo, K. Shikinaka, K. Matsumoto, J. P. Gong, Y. Osada, *Bioconjugate Chem.* **2003**, *14*, 1185–1190; c) A. Kakugo, K. Shikinaka, N. Takekawa, S. Sugimoto, Y. Osada, J. P. Gong, *Biomacromolecules* **2005**, *6*, 845–849; d) A. Kakugo, K. Shikinaka, J. P. Gong, Y. Osada, *Polymer* **2005**, *46*, 7759–7770.
- [551] J. Z. Xi, J. J. Schmidt, C. D. Montemagno, *Nat. Mater.* **2005**, *4*, 180–184.
- [552] Übersichten: a) G. A. Schick, A. F. Lawrence, R. R. Birge, *Trends Biotechnol.* **1988**, *6*, 159–163; b) R. R. Birge, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1990**, *41*, 683–733; c) D. Oesterhelt, C. Brauchle, N. Hampp, *Q. Rev. Biophys.* **1991**, *24*, 425–478; d) Z. P. Chen, R. R. Birge, *Trends Biotechnol.* **1993**, *11*, 292–300; e) N. Hampp, A. Silber, *Pure Appl. Chem.* **1996**, *68*, 1361–1366; f) R. R. Birge, N. B. Gillespie, E. W. Izaguirre, A. Kusnetzow, A. F. Lawrence, D. Singh, Q. W. Song, E. Schmidt, J. A. Stuart, S. Seetharaman, K. J. Wise, *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 10746–10766; g) N. Hampp, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1755–1776.
- [553] Übersichten: Lit. [169d], Kap. 6, und a) J.-M. Lehn in *Physical Chemistry of Transmembrane Ion Motions* (Hrsg.: G. Spach), Elsevier, Amsterdam, **1983**, S. 181–207; b) G. W. Gokel, O. Murillo, *Acc. Chem. Res.* **1996**, *29*, 425–432; c) T. M. Fyles, *Curr. Opin. Chem. Biol.* **1997**, *1*, 497–505; d) T. W. Bell, *Curr. Opin. Chem. Biol.* **1998**, *2*, 711–716; e) G. W. Gokel, A. Mukhopadhyay, *Chem. Soc. Rev.* **2001**, *30*, 274–286; f) J. M. Boon, B. D. Smith, *Curr. Opin. Chem. Biol.* **2002**, *6*, 749–756; g) B. D. Smith, T. N. Lambert, *Chem. Commun.* **2003**, 2261–2268; h) Themenheft über „Synthetic Ion Channels“: *Bioorg. Med. Chem.* **2004**, *12*, 1277–1350; i) S. Matile, A. Som, N. Sorde, *Tetrahedron* **2004**, *60*, 6405–6435.
- [554] S. Sukharev, A. Anishkin, *Trends Neurosci.* **2004**, *27*, 345–351.

- [555] a) K. Yoshimura, A. Batiza, M. Schroeder, P. Blount, C. Kung, *Biophys. J.* **1999**, 77, 1960–1972; b) K. Yoshimura, A. Batiza, C. Kung, *Biophys. J.* **2001**, 80, 2198–2206.
- [556] A. Kocer, M. Walko, W. Meijberg, B. L. Feringa, *Science* **2005**, 309, 755–758.
- [557] M. Banghart, K. Borges, E. Isacoff, D. Trauner, R. H. Kramer, *Nat. Neurosci.* **2004**, 7, 1381–1386.
- [558] M. Volgraf, P. Gorostiza, R. Numano, R. H. Kramer, E. Y. Isacoff, D. Trauner, *Nat. Chem. Biol.* **2006**, 2, 47–52.
- [559] a) V. Borisenko, D. C. Burns, Z. H. Zhang, G. A. Woolley, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 6364–6370; b) T. Loughheed, V. Borisenko, T. Hennig, K. Ruck-Braun, G. A. Woolley, *Org. Biomol. Chem.* **2004**, 2, 2798–2801.
- [560] a) S. S. Anderson, I. G. Lyle, R. Paterson, *Nature* **1976**, 259, 147–148; b) J. J. Grimaldi, S. Boileau, J.-M. Lehn, *Nature* **1977**, 265, 229–230; c) T. Shinbo, K. Kurihara, Y. Kobatake, N. Kamo, *Nature* **1977**, 270, 277–278; d) J. J. Grimaldi, J.-M. Lehn, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, 101, 1333–1334.
- [561] Mittlerweile sind Systeme bekannt, in denen photoinduzierte intramolekulare, über große Entfernungen ladungsgetrennte Zustände mit relativ langen Lebensdauern auftreten, und mögliche Anwendungen dieses elektrischen Potentials werden derzeit untersucht. Übersicht: a) T. J. Meyer, *Acc. Chem. Res.* **1989**, 22, 163–170; b) M. R. Wasielewski, *Chem. Rev.* **1992**, 92, 435–461; c) D. Gust, T. A. Moore, A. L. Moore, *Acc. Chem. Res.* **1993**, 26, 198–205; d) K. Maruyama, A. Osuka, N. Mataga, *Pure Appl. Chem.* **1994**, 66, 867–872; e) M. N. Paddon-Row, *Acc. Chem. Res.* **1994**, 27, 18–25; f) H. Kurreck, M. Huber, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 929–947; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 849–866; g) V. Balzani, A. Credi, M. Venturi, *Curr. Opin. Chem. Biol.* **1997**, 1, 506–513; h) D. Gust, T. A. Moore, A. L. Moore, *Acc. Chem. Res.* **2001**, 34, 40–48; i) H. Dürr, S. Bossmann, *Acc. Chem. Res.* **2001**, 34, 905–917; j) L. C. Sun, L. Hammarstrom, B. Åkermark, S. Styring, *Chem. Soc. Rev.* **2001**, 30, 36–49; k) D. Holten, D. F. Bocian, J. S. Lindsey, *Acc. Chem. Res.* **2002**, 35, 57–69; l) D. M. Guldi, *Chem. Soc. Rev.* **2002**, 31, 22–36; m) H. Imahori, Y. Mori, Y. Matano, *J. Photochem. Photobiol. C* **2003**, 4, 51–83; n) H. Imahori, *Org. Biomol. Chem.* **2004**, 2, 1425–1433; o) J. H. Alstrum-Acevedo, M. K. Brennaman, T. J. Meyer, *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 6802–6827.
- [562] G. Steinberg-Yfrach, P. A. Liddell, S. C. Hung, A. L. Moore, D. Gust, T. A. Moore, *Nature* **1997**, 385, 239–241.
- [563] I. M. Bennett, H. M. V. Farfano, F. Bogani, A. Primak, P. A. Liddell, L. Otero, J. J. Silber, A. L. Moore, T. A. Moore, D. Gust, *Nature* **2002**, 420, 398–401.
- [564] G. Steinberg-Yfrach, J. L. Rigaud, E. N. Durantini, A. L. Moore, D. Gust, T. A. Moore, *Nature* **1998**, 392, 479–482.
- [565] Z. C. He, S. B. Colbran, D. C. Craig, *Chem. Eur. J.* **2003**, 9, 116–129.
- [566] Übersichten: a) C. M. Niemeyer, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 603–606; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 585–587; b) N. C. Seeman, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 3408–3428; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 3220–3238; c) N. C. Seeman, *Annu. Rev. Biophys. Biomol. Struct.* **1998**, 27, 225–248; d) N. C. Seeman, H. Wang, X. P. Yang, F. R. Liu, C. D. Mao, W. Q. Sun, L. Wenzler, Z. Y. Shen, R. J. Sha, H. Yan, M. H. Wong, P. Sa-Ardyen, B. Liu, H. X. Qiu, X. J. Li, J. Qi, S. M. Du, Y. W. Zhang, J. E. Mueller, T. J. Fu, Y. L. Wang, J. H. Chen, *Nanotechnology* **1998**, 9, 257–273; e) N. C. Seeman, *Trends Biotechnol.* **1999**, 17, 437–443; f) C. M. Niemeyer, *Appl. Phys. A* **1999**, 68, 119–124; g) C. M. Niemeyer, *Curr. Opin. Chem. Biol.* **2000**, 4, 609–618; h) N. C. Seeman, A. M. Belcher, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2002**, 99, 6451–6455; i) N. C. Seeman, *Nature* **2003**, 421, 427–431; j) N. C. Seeman, *Biochemistry* **2003**, 42, 7259–7269; k) N. C. Seeman, *Chem. Biol.* **2003**, 10, 1151–1159; l) N. C. Seeman, *Sci. Am.* **2004**, 290(6), 34–43; m) H. Yan, *Science* **2004**, 306, 2048–2049.
- [567] Übersichten über DNA-Maschinen: a) C. M. Niemeyer, M. Adler, *Angew. Chem.* **2002**, 114, 3933–3937; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 3779–3783; b) N. C. Seeman, *Trends Biochem. Sci.* **2005**, 30, 119–125; c) F. C. Simmel, W. U. Dittmer, *Small* **2005**, 1, 284–299.
- [568] X. P. Yang, A. V. Vologodskii, B. Liu, B. Kemper, N. C. Seeman, *Biopolymers* **1998**, 45, 69–83.
- [569] C. D. Mao, W. Q. Sun, Z. Y. Shen, N. C. Seeman, *Nature* **1999**, 397, 144–146.
- [570] B. Yurke, A. J. Turberfield, A. P. Mills, F. C. Simmel, J. L. Neumann, *Nature* **2000**, 406, 605–608.
- [571] F. C. Simmel, B. Yurke, *Phys. Rev. E* **2001**, 6304, 041913.
- [572] F. C. Simmel, B. Yurke, *Appl. Phys. Lett.* **2002**, 80, 883–885.
- [573] H. Yan, X. P. Zhang, Z. Y. Shen, N. C. Seeman, *Nature* **2002**, 415, 62–65.
- [574] L. P. Feng, S. H. Park, J. H. Reif, H. Yan, *Angew. Chem.* **2003**, 115, 4478–4482; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 4342–4346.
- [575] D. S. Liu, S. Balasubramanian, *Angew. Chem.* **2003**, 115, 5912–5914; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 5734–5736.
- [576] Dieser Vorgang ist bei Anordnungen von oberflächenfixierten DNA-Strängen anhand der Fluoreszenzumschaltung bei Zugabe eines Farbstoffs verfolgt worden (D. S. Liu, A. Bruckbauer, C. Abell, S. Balasubramanian, D. J. Kang, D. Klenerman, D. J. Zhou, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 2067–2071) und anhand mechanischer Veränderungen bei Strängen, die auf Mikroantileverträgern angebracht worden waren (Lit. [509g]).
- [577] a) Y. Chen, S. H. Lee, C. Mao, *Angew. Chem.* **2004**, 116, 5449–5452; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 5335–5338; b) M. Brucale, G. Zuccheri, B. Samori, *Org. Biomol. Chem.* **2005**, 3, 575–577.
- [578] a) J. W. J. Li, W. H. Tan, *Nano Lett.* **2002**, 2, 315–318; b) P. Alberti, J. L. Mergny, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2003**, 100, 1569–1573.
- [579] W. U. Dittmer, A. Reuter, F. C. Simmel, *Angew. Chem.* **2004**, 116, 3634–3637; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 3550–3553.
- [580] Y. Chen, M. Wang, C. Mao, *Angew. Chem.* **2004**, 116, 3638–3641; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 3554–3557.
- [581] Y. Chen, C. Mao, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 8626–8627.
- [582] A. J. Turberfield, J. C. Mitchell, B. Yurke, A. P. Mills, M. I. Blakey, F. C. Simmel, *Phys. Rev. Lett.* **2003**, 90, 118102.
- [583] Ein Überblick über diese Serie von Veröffentlichungen: T. R. Kelly, *Angew. Chem.* **2005**, 117, 4194–4198; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 4124–4127.
- [584] W. B. Sherman, N. C. Seeman, *Nano Lett.* **2004**, 4, 1203–1207.
- [585] J. S. Shin, N. A. Pierce, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 10834–10835.
- [586] T. Ye, C. Mao, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 11410–11411.
- [587] a) J. H. Reif in *DNA Computing: 8th International Workshop on DNA-based Computers: Lecture Notes in Computer Science, Bd. 2568* (Hrsg.: M. Hagiya, A. Ohuchi), Springer, Berlin, **2003**, S. 22–37; b) P. Yin, A. J. Turberfield, J. H. Reif in *DNA Computing: 10th International Workshop on DNA Computing: Lecture Notes in Computer Science, Bd. 3384* (Hrsg.: C. Ferretti, G. Mauri, C. Zandron), Springer, Berlin, **2005**, S. 410–425.
- [588] P. Yin, H. Yan, X. G. Daniell, A. J. Turberfield, J. H. Reif, *Angew. Chem.* **2004**, 116, 5014–5019; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 4906–4911.
- [589] J. Bath, S. J. Green, A. J. Turberfield, *Angew. Chem.* **2005**, 117, 4432–4435; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 4358–4361.
- [590] Y. Tian, Y. He, Y. Chen, P. Yin, C. Mao, *Angew. Chem.* **2005**, 117, 4429–4432; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 4355–4358.
- [591] Ein ähnlicher Mechanismus der Brown'schen Teilchenbewegung auf einer symmetrischen, periodischen, eindimensionalen Potentialfläche wurde gesondert untersucht. Dieser Mecha-

- nismus „verbrannter Brücken“ ist eng verwandt mit Informationsrutschen: a) J. Mai, I. M. Sokolov, A. Blumen, *Phys. Rev. E* **2001**, *64*, 011102; b) T. Antal, P. L. Krapivsky, *Phys. Rev. E* **2005**, *72*, 046104.
- [592] B. Samori, G. Zuccheri, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 1190–1206; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 1166–1181.
- [593] a) W. U. Dittmer, F. C. Simmel, *Nano Lett.* **2004**, *4*, 689–691; b) W. U. Dittmer, S. Kemper, J. O. Rädler, F. C. Simmel, *Small* **2005**, *1*, 709–7121.
- [594] Y. Chen, C. Mao, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 13240–13241.
- [595] a) J. J. Storhoff, C. A. Mirkin, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 1849–1862; b) E. Braun, K. Keren, *Adv. Phys.* **2004**, *53*, 441–496; c) J. Wengel, *Org. Biomol. Chem.* **2004**, *2*, 277–280; d) U. Feldkamp, C. M. Niemeyer, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 1888–1910; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 1856–1876.
- [596] a) N. E. Broude, *Trends Biotechnol.* **2002**, *20*, 249–256; b) W. H. Tan, K. M. Wang, T. J. Drake, *Curr. Opin. Chem. Biol.* **2004**, *8*, 547–553.
- [597] W. Q. Shen, M. F. Bruist, S. D. Goodman, N. C. Seeman, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 4854–4856; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 4750–4752.
- [598] R. Nutiu, Y. F. Li, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 5600–5603; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 5464–5467.
- [599] Highlights und Übersichten: a) A. Gibbons, M. Amos, D. Hodgson, *Curr. Opin. Biotechnol.* **1997**, *8*, 103–106; b) J. C. Cox, D. S. Cohen, A. D. Ellington, *Trends Biotechnol.* **1999**, *17*, 151–154; c) A. J. Ruben, L. F. Landweber, *Nat. Rev. Mol. Cell Biol.* **2000**, *1*, 69–72; d) S. D. Gillmor, P. P. Rugheimer, M. G. Lagally, *Surf. Sci.* **2002**, *500*, 699–721; e) J. H. Reif, *Science* **2002**, *296*, 478–479; f) M. S. Livstone, D. van Noort, L. F. Landweber, *Trends Biotechnol.* **2003**, *21*, 98–101; g) A. Condon, *Nature* **2004**, *429*, 351–352.
- [600] Übersichten: a) J. Hasty, D. McMillen, J. J. Collins, *Nature* **2002**, *420*, 224–230; b) R. Weiss, S. Basu, S. Hooshangi, A. Kalmbach, D. Karig, R. Mehreja, I. Netravali, *Nat. Comput.* **2003**, *2*, 47–84.
- [601] M. Freemantle, *Chem. Eng. News* **2005**, *83*, 33–35.
- [602] a) P. Hamm, M. Lim, W. F. DeGrado, R. M. Hochstrasser, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1999**, *96*, 2036–2041; b) J. Bredenbeck, J. Helbing, A. Sieg, T. Schrader, W. Zinth, C. Renner, R. Behrendt, L. Moroder, J. Wachtveitl, P. Hamm, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2003**, *100*, 6452–6457; c) J. Bredenbeck, J. Helbing, P. Hamm, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 990–991; d) M. L. Cowan, B. D. Bruner, N. Huse, J. R. Dwyer, B. Chugh, E. T. J. Nibbering, T. Elsaesser, R. J. D. Miller, *Nature* **2005**, *434*, 199–202; e) J. Zheng, K. Kwak, J. Ashbury, X. Chen, I. R. Piletic, M. D. Fayer, *Science* **2005**, *309*, 1338–1343; f) H. S. Chung, M. Khalil, A. W. Smith, Z. Ganim, A. Tokmakoff, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2005**, *102*, 612–617; g) O. F. A. Larsen, P. Bodis, W. J. Buma, J. S. Hannam, D. A. Leigh, S. Woutersen, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2005**, *102*, 13378–13382.
- [603] V. A. Azov, A. Beeby, M. Cacciarini, A. G. Cheetham, F. Diederich, M. Frei, J. K. Gimzewski, V. Gramlich, B. Hecht, B. Jaun, T. Latschewskaja, A. Lieb, Y. Lill, F. Marotti, A. Schlegel, R. R. Schlittler, P. J. Skinner, P. Seiler, Y. Yamakoshi, *Adv. Funct. Mater.* **2006**, *16*, 147–156.
- [604] J. Clayden, N. Vassiliou, *Org. Biomol. Chem.* **2006**, *4*, 2667–2678.
- [605] D. A. Leigh, E. M. Pérez, *Top. Curr. Chem.* **2006**, *265*, 185–208.
- [606] A. Credi, *Aust. J. Chem.* **2006**, *59*, 157–169.
- [607] H. Tian, Q.-C. Wang, *Chem. Soc. Rev.* **2006**, *35*, 361–374.
- [608] S. Bonnet, J.-P. Collin, M. Koizumi, P. Mobian, J.-P. Sauvage, *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 1239–1250.
- [609] T.-A. V. Khuong, J. E. Nuñez, C. E. Godinez, M. A. Garcia-Garibay, *Acc. Chem. Res.* **2006**, *39*, 413–422.
- [610] W. F. Paxton, S. Sundararajan, T. E. Mallouk, A. Sen, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 5546–5556; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 5420–5429.
- [611] R. Beckman, K. Beverly, A. Boukai, Y. Bunimovich, J. W. Choi, E. DeIonno, J. Green, E. Johnston-Halperin, Y. Luo, B. Sheriff, J. F. Stoddart, J. R. Heath, *Faraday Discuss.* **2006**, *131*, 9–22.
- [612] J. Hoogboom, T. Rasing, A. E. Rowan, R. J. M. Nolte, *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 1305–1314.
- [613] Y. Yu, T. Ikeda, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 5542–5544; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 5416–5418.
- [614] H. Hess, *Soft Matter* **2006**, *2*, 669–677.
- [615] C. C. de Souza Silva, J. Van de Vondel, M. Morelle, V. V. Moshchalkov, *Nature* **2006**, *440*, 651–654.
- [616] a) R. Romeo, S. Carnabuci, L. Fenech, M. Rosaria Plutino, A. Albinati, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 4606–4610; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 4494–4498; b) T. Benincori, G. Celentano, T. Pilati, A. Ponti, S. Rizzo, F. Sannicolò, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 6339–6342; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 6193–6196; c) R. E. Buló, F. Allaart, A. W. Ehlers, F. J. J. de Kanter, M. Schakel, M. Lutz, A. L. Spek, K. Lammertsma, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 12169–12173.
- [617] a) A. J. Nawara, T. Shima, F. Hampel, J. A. Gladysz, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 4962–4963; b) L. Wang, F. Hampel, J. A. Gladysz, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 4479–4482; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 4372–4375; c) S. D. Karlen, C. E. Godinez, M. A. Garcia-Garibay, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 3417–3420.
- [618] O. P. H. Vaughan, F. J. Williams, N. Bampas, R. M. Lambert, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 3863–3865; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3779–3781.
- [619] W. R. Browne, M. M. Pollard, B. de Lange, A. Meetsma, B. L. Feringa, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 12412–12413.
- [620] J. Vicario, M. Walko, A. Meetsma, B. L. Feringa, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 5127–5135.
- [621] a) T. Muraoka, K. Kinbara, T. Aida, *Nature* **2006**, *440*, 512–515; ein Highlight hierzu: b) F. M. Raymo, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 5375–5377; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 5249–5251.
- [622] T. Muraoka, K. Kinbara, T. Aida, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 11600–11605.
- [623] J.-F. Morin, Y. Shirai, J. M. Tour, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 1713–1716.
- [624] B. Brough, B. H. Northrop, J. J. Schmidt, H.-R. Tseng, K. N. Houk, J. F. Stoddart, C.-M. Ho, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2006**, *103*, 8583–8588.
- [625] P. M. Mendes, W. Lu, H.-R. Tseng, S. Shinder, T. Iijima, M. Miyaji, C. M. Knobler, J. F. Stoddart, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 3845–3848.
- [626] E. DeIonno, H.-R. Tseng, D. D. Harvey, J. F. Stoddart, J. R. Heath, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 7609–7612.
- [627] a) A. H. Flood, E. W. Wong, J. F. Stoddart, *Chem. Phys.* **2006**, *324*, 280–290; b) A. H. Flood, S. Nygaard, B. W. Laursen, J. O. Jeppesen, J. F. Stoddart, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 2205–2208.
- [628] T. J. Huang, A. H. Flood, B. Brough, Y. Liu, P. A. Bonvallet, S. Kang, C.-W. Chu, T.-F. Guo, W. Lu, Y. Yang, J. F. Stoddart, C.-M. Ho, *IEEE Trans. Autom. Sci. Eng.* **2006**, *3*, 254–259.
- [629] H. Kawai, T. Umehara, K. Fujiwara, T. Tsuji, T. Suzuki, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 4387–4392; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 4281–4286.
- [630] K. Jensen, Ç. Girit, W. Mickelson, A. Zettl, *Phys. Rev. Lett.* **2006**, *96*, 215503.
- [631] V. V. Deshpande, H.-Y. Chiu, H. W. C. Postma, C. Milkó, L. Forró, M. Bockrath, *Nano Lett.* **2006**, *6*, 1092–1095.
- [632] C. Li, J. Madsen, S. P. Armes, A. L. Lewis, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 3590–3593; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3510–3513.
- [633] G. K. Samoei, W. Wang, J. O. Escobedo, X. Xu, H.-J. Schneider, R. L. Cook, R. M. Strongin, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 5445–5448; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 5319–5322.
- [634] L. Dong, A. K. Agarwal, D. J. Beebe, H. Jiang, *Nature* **2006**, *442*, 551–554.

- [635] a) V. H. Ebron, Z. Yang, D. J. Seyer, M. E. Kozlov, J. Oh, H. Xie, J. Razal, L. J. Hall, J. P. Ferraris, A. J. MacDiarmid, R. H. Baughman, *Science* **2006**, *311*, 1580–1583; Highlight: b) J. D. Madden, *Science* **2006**, *311*, 1559–1560.
- [636] V. Iancu, S.-W. Hla, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2006**, *103*, 13718–13721.
- [637] A. Koçer, M. Walko, E. Bulten, E. Halza, B. L. Feringa, W. Meijberg, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 3198–3202; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3126–3130.
- [638] T. Kiwada, K. Sonomura, Y. Sugiura, K. Asami, S. Futaki, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 6010–6011.
- [639] a) M. G. L. van den Heuvel, M. P. de Graaff, C. Dekker, *Science* **2006**, *312*, 910–914; Highlight: b) H. Hess, *Science* **2006**, *312*, 860–861.
- [640] T. Liedl, M. Olapinski, F. C. Simmel, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 5129–5132; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 5007–5010.
- [641] a) S. Bhosale, A. L. Sisson, P. Talukdar, A. Fürstenberg, N. Banerji, E. Vauthey, G. Bollot, J. Mareda, C. Röger, F. Würthner, N. Sakai, S. Matile, *Science* **2006**, *313*, 84–86; Highlight: b) K. Kinbara, T. Aida, *Science* **2006**, *313*, 51–52.
-