

# Die Genese der Nanomaschinen: der Chemie-Nobelpreis 2016

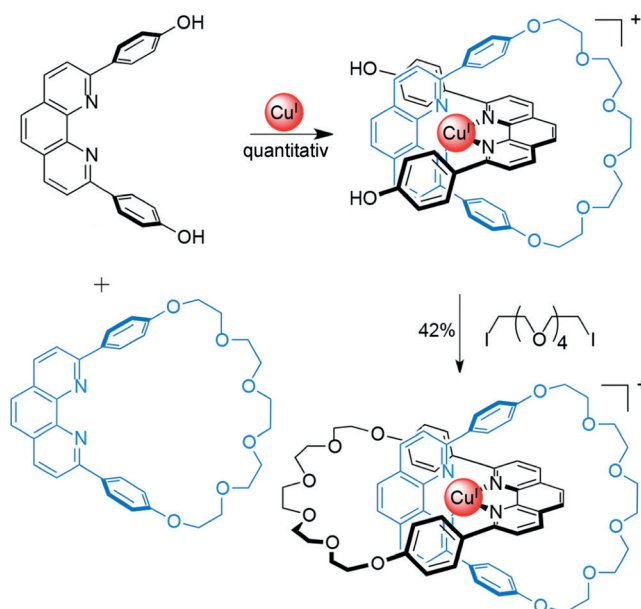
David A. Leigh\*

Catenane · Molekulare Maschinen ·  
Molekulare Motoren · Rotaxane

Vielleicht am besten einschätzen lässt sich das technische Potenzial molekularer Maschinen, wenn man bedenkt, dass sie bei jedem wichtigen biologischen Prozess eine zentrale Rolle spielen.<sup>[1]</sup> Während also die Biologie gesteuerte Bewegungen auf der Molekülebene intensiv nutzt, werden sie bei keiner der heutigen Techniken der Menschheit in irgendeiner Form eingesetzt: Jeder Katalysator, jedes Material, jedes Polymer, jedes Medikament, jedes Reagens, alles nutzt Eigenschaften, die aus seiner statischen oder Gleichgewichtsdynamik resultieren. Wenn wir lernen, künstliche Strukturen zu bauen, die Bewegungen auf der Molekülebene steuern und nutzen können, und ihre Wirkungen direkt mit anderen Substrukturen auf der Molekülebene und mit der äußeren Welt zu koppeln, wird sich das sicherlich auf jeden Aspekt des Designs von funktionellen Molekülen und von Materialien auswirken. Es ist dieses atemberaubende Potenzial, das Richard Feynman prominent in seinem Vortrag „*There's Plenty of Room at the Bottom*“ von 1959 diskutiert hat,<sup>[2]</sup> das mit der Verleihung des Chemie-Nobelpreises 2016 an drei der Pioniere auf dem Gebiet synthetischer molekularer Maschinen, Jean-Pierre Sauvage, Sir J. Fraser Stoddart und Ben L. Feringa, gewürdigt wird. In der ausführlichen Begründung<sup>[3]</sup> macht das Nobelkomitee deutlich, dass mit dem Preis in erster Linie die genialen Hilfsmittel und Strategien anerkannt werden sollen, die die Preisträger von Mitte der 1980er Jahre bis zur Jahrtausendwende für den Aufbau molekularer Architekturen (mechanisch verzahnter Moleküle und sterisch extrem gehinderter Alkene) entwickelt haben und die sich besonders gut für das Design molekularer Maschinen eignen.

Ein wesentlicher Teil des Fortschritts bei molekularen Maschinen ist das Ergebnis der Erfindung effektiver präparativer Zugänge zu mechanisch verzahnten Molekülen – Catenanen und Rotaxanen. Bis Anfang der 1980er Jahre konnten Rotaxane und Catenane nur in winzigen Mengen hergestellt werden, und das oft in vielen Stufen. 1983 begann mit einem Geniestreich von Sauvage – der Templatsynthese –

eine Revolution in der Synthese verzahnter Moleküle.<sup>[4]</sup> Indem sie zwei Phenanthrolinliganden tetraedrisch um ein Cu<sup>I</sup>-Ion anordneten, bevor sie die Endgruppen makrocyclisierten, gelang es ihm und seinen Mitarbeitern, ein [2]Catenan in nur zwei Stufen herzustellen (Abbildung 1). Plötzlich waren da-

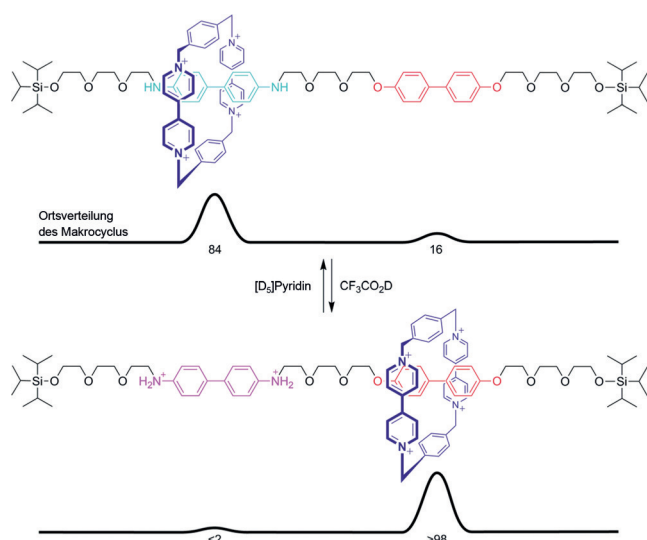


**Abbildung 1.** Die erste Templatsynthese eines [2]Catenans durch Sauvage et al.<sup>[4]</sup>

mit Verbindungen mit mechanisch verzahnten Molekülstrukturen zugänglich. Wenige Jahre später nutzte Stoddart die Assoziation von elektronenreichen und elektronenarmen aromatischen Ringen – in seinen Veröffentlichungen als rote Ringe bzw. blaue Kästchen dargestellt, die rasch sein Markenzeichen wurden –, um molekulare Komponenten zu Catenanen und Rotaxanen zusammenzufügen.<sup>[5]</sup> In einer bahnbrechenden Veröffentlichung von 1991<sup>[6]</sup> beschrieb er seine ersten Untersuchungen zu wohldefinierten Bewegungen mit großer Amplitude in „molekularen Shuttles“, Rotaxanen mit zwei Bindungsstellen für Makrocyclen auf der Achse. Bis Mitte der 1990er Jahre hatten die Gruppen von Sauvage und Stoddart gezeigt, dass sich die Komponenten von Rotaxanen und Catenanen mithilfe elektrochemischer oder chemischer

[\*] Prof. D. A. Leigh  
School of Chemistry, University of Manchester  
Oxford Road, Manchester M13 9PL (Großbritannien)  
E-Mail: david.leigh@manchester.ac.uk  
Homepage: <http://www.catenane.net>

Die Identifikationsnummer (ORCID) eines Autors ist unter <http://dx.doi.org/10.1002/anie.201609841> zu finden.



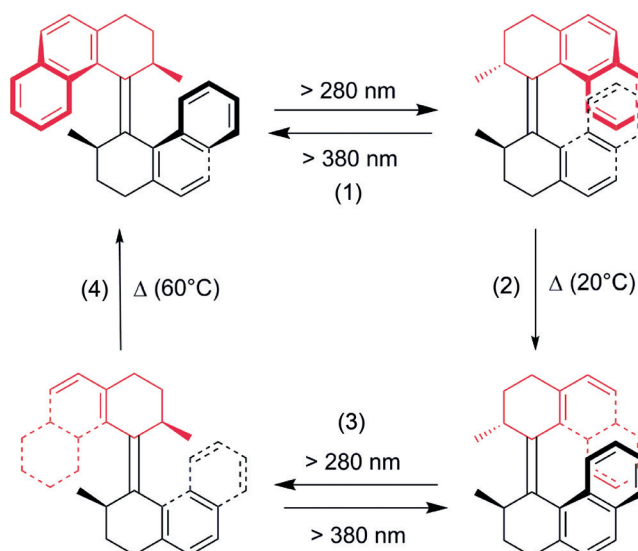
**Abbildung 2.** Das erste schaltbare molekulare Shuttle von Stoddart et al.<sup>[8]</sup>

Impulse von einer Position zu einer anderen verschieben lassen (Abbildung 2).<sup>[7,8]</sup>

Allmählich begannen sich auch andere Gruppen für dieses Gebiet zu interessieren; sie entwickelten neue verzahnte Systeme (manchmal zufällig, manchmal gezielt) und alternative Wege, das Verschieben der Komponenten zu steuern, und untersuchten, wie man mithilfe des Positionswechsels der Komponenten einfache Aufgaben ausführen könnte.<sup>[1]</sup> Die späten 1990er Jahre waren eine Zeit großer Erregung und der Entwicklung vieler unterschiedlicher „molekularen Maschinen“, doch die rasche Entwicklung ging manchmal auf Kosten der Design-Prinzipien, die für unterschiedliche Maschinentypen notwendig sind, was aus manchen Ecken zum Vorwurf eines Hypes führte.<sup>[9]</sup> Vor allem die Konzepte um Richtungsabhängigkeit und molekulare Motoren wurden erst allmählich von den Chemikern verstanden, und mehrere Jahre wussten wir weder, wie man Motoren macht, noch war uns überhaupt klar, dass wir das nicht wussten!<sup>[1]</sup>

Diese Situation begann sich 1999 zu ändern, als Ben Feringas Gruppe mithilfe eines sterisch extrem gehinderten Alkens den ersten molekularen Drehmotor synthetisierte (Abbildung 3).<sup>[10]</sup> Bestrahlung des Moleküls oberhalb einer bestimmten Temperatur mit Licht genügte, um die Rotorkomponenten wiederholt in einer Richtung 360° um den Stator zu drehen. Zum ersten Mal hatte man das Thema der Richtungsabhängigkeit auf der Molekülebene angepackt, und das so elegant. Bald schon folgten aus dem Feringa-Labor schnellere Motormoleküle, die für Kunststücke genutzt wurden wie das Rotieren eines Glasstabes auf einem Flüssigkristallfilm<sup>[11]</sup> und als Räder zum Vorantreiben eines „Nanoautos“ auf einer Oberfläche.<sup>[12]</sup>

Nach der Jahrtausendwende wandte die Stoddart-Gruppe ihre molekularen Schalter beispielsweise in der molekularen Elektronik<sup>[13]</sup> und in Systemen zur Freisetzung von Molekülen aus Nanocontainern<sup>[14]</sup> an und stellte molekulare Blickfangobjekte her, die in mancher Hinsicht ihren Gegenständen aus der makroskopischen Welt ähneln, z. B. einen „moleku-



**Abbildung 3.** Der erste lichtgetriebene molekulare Drehmotor von Feringa et al.<sup>[10]</sup>

laren Aufzug“.<sup>[15]</sup> Gemeinsam mit anderen Gruppen widmete sie sich dem Problem, mechanische Arbeit durch molekulare Maschinen verrichten zu lassen. Sauvages Gruppe synthetisierte „molekulare Muskeln“, die Kontraktionen und Expansionen zeigten,<sup>[16]</sup> und die Feringa-Gruppe demonstrierte, dass die Schaltfunktion ihrer Motormoleküle für zahlreiche Aufgaben, von mechanischer Arbeit bis zur Katalyse, genutzt werden kann.<sup>[17]</sup> Andere Gruppen führten Ratschenmechanismen ein, entwickelten die ersten Pumpen und molekularen Linearmotoren, machten DNA-Maschinen und Nanomotoren mit Eigenantrieb aus Metallstreifen und begannen, molekulare Mehrkomponentenmaschinen zu bauen, die in der chemischen Synthese Aufgaben übernehmen können.<sup>[1]</sup>

Wie Euan Kay und ich kürzlich beschrieben haben,<sup>[18]</sup> hat es in den letzten 15 Jahren viele andere Entwicklungen gegeben, die uns zum Beginn einer Ära nützlicher molekularer Nanotechnologie führen. Doch wir sind noch nicht am Ziel. Anders als in der Biologie gibt es noch keine Aufgabe, die mithilfe einer synthetischen molekularen Maschine besser erledigt werden könnte als auf traditionellen Wegen. Doch wenn wir unser Ziel erreichen, dann werden wir auf den Schultern dreier Riesen stehen, denen wir einige der Hilfsmittel verdanken, die es für den Bau wirklich nützlicher molekularer Maschinen braucht. Die Begründung des Nobelkomitees<sup>[3]</sup> endet mit den Sätzen: „In a sense, we are at the dawn of a new industrial revolution of the twenty-first century, and the future will show how molecular machinery can become an integral part of our lives. The advances made have also led to the first steps towards creating truly programmable machines, and it can be envisaged that *molecular robotics* will be one of the next major scientific areas.“ Es ist die Vision einer Geschichte, die darauf wartet, von der nächsten Generation von „Molekülmaschinisten“ geschrieben zu werden.

Dieser Nobelpreis gilt keiner Krebstherapie (noch nicht), keiner Herstellung von Wundermaterialien (noch nicht) und keiner Speicherung der Sonnenenergie (noch nicht). Er ist ein Nobelpreis, der für unglaubliche wissenschaftliche Kreativität

tät, für inspirierende Wissenschaft, für Wissenschaft, die einen über das „Was wäre wenn“ träumen lässt, verliehen wurde. Mit diesem Nobelpreis werden Arbeiten gewürdigt, die ahnen lassen, was die Zukunft bringen könnte, und der Preis sollte all die mobilisieren, die die Herausforderung, das zu erfinden, annehmen möchten. Feynman hätte sicherlich zugestimmt.

**Zitierweise:** *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, 55, 14506–14508  
*Angew. Chem.* **2016**, 128, 14722–14724

- 
- [1] a) E. R. Kay, D. A. Leigh, F. Zerbetto, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 72–191; *Angew. Chem.* **2007**, 119, 72–196; b) S. Erbas-Cakmak, D. A. Leigh, C. T. McTernan, A. L. Nussbaumer, *Chem. Rev.* **2015**, 115, 10081–10206.
- [2] R. P. Feynman, *Eng. Sci.* **1960**, 23, 22–36.
- [3] *The Nobel Prize in Chemistry 2016–Advanced Information*. Nobelprize.org. Nobel Media AB 2014. Web. 6. Oktober 2016, [http://www.nobelprize.org/nobel\\_prizes/chemistry/laureates/2016/advanced.html](http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/2016/advanced.html).
- [4] C. O. Dietrich-Buchecker, J.-P. Sauvage, J. P. Kintzinger, *Tetrahedron Lett.* **1983**, 24, 5095–5098.
- [5] P. R. Ashton, T. T. Goodnow, A. E. Kaifer, M. V. Reddington, A. M. Z. Slawin, N. Spencer, J. F. Stoddart, C. Vicent, D. J. Williams, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, 28, 1396–1399; *Angew. Chem.* **1989**, 101, 1404–1408.
- [6] P. L. Anelli, N. Spencer, J. F. Stoddart, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 5131–5133.
- [7] A. Livoreil, C. O. Dietrich-Buchecker, J.-P. Sauvage, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 9399–9400.
- [8] R. A. Bissell, E. Córdova, A. E. Kaifer, J. F. Stoddart, *Nature* **1994**, 369, 133–137.
- [9] Siehe beispielsweise die Fußnote [198] in V. Balzani, A. Credi, F. Raymo, J. F. Stoddart, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 3348–3391; *Angew. Chem.* **2000**, 112, 3484–3530.
- [10] N. Koumura, R. W. J. Zijlstra, R. A. van Delden, N. Harada, B. L. Feringa, *Nature* **1999**, 401, 152–155.
- [11] 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.
- [12] T. Kudernac, N. Ruangsapapichat, M. Parschau, B. Maciá, N. Katsonis, S. R. Harutyunyan, K.-H. Ernst, B. L. Feringa, *Nature* **2011**, 479, 208–211.
- [13] J. E. Green, J. W. Choi, A. Boukai, Y. Bunimovich, E. Johnston-Halperin, E. DeIonno, Y. Luo, B. A. Sheriff, K. Xu, Y. S. Shin, H.-R. Tseng, J. F. Stoddart, J. R. Heath, *Nature* **2007**, 445, 414–417.
- [14] 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.
- [15] J. D. Badjić, V. Balzani, A. Credi, S. Silvi, J. F. Stoddart, *Science* **2004**, 303, 1845–1849.
- [16] M. C. Jiménez, C. Dietrich-Buchecker, J.-P. Sauvage, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 3284–3287; *Angew. Chem.* **2000**, 112, 3422–3425.
- [17] J. Wang, B. L. Feringa, *Science* **2011**, 331, 1429–1432.
- [18] E. R. Kay, D. A. Leigh, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, 54, 10080–10088; *Angew. Chem.* **2015**, 127, 10218–10226.

Eingegangen am 7. Oktober 2016  
Online veröffentlicht am 20. Oktober 2016