

Ein von der Atmosphäre gesteuerter optischer Schalter

James J. La Clair*

Ein effektiver Schalter wandelt eine äußere Kraft über einen möglichst einfachen Aufbau in ein Signal um, das eine erwünschte Ausgabe reguliert. Eine Reihe von makromolekularen Schaltern ist konstruiert worden, die durch chemische, elektrochemische, photochemische oder thermische Reize ausgelöst werden können.^[1] Neuerdings richtet sich die Aufmerksamkeit auf den Einbau dieser Materialien in Maschinen oder elektronische Bauteile.^[2] Hier wird eine neue Vorrichtung vorgestellt, die über eine photophysikalische Änderung innerhalb einer kleinen Gruppe von Molekülen einen Atmosphärenwechsel in ein elektrisches Signal umwandelt.

Die Veränderung wird hierbei in Moleküleinheiten definiert und durch die Verfolgung der Bildung eines verdrehten intramolekularen Ladungsübertragungszustands oder kurz TICT-Zustands (TICT = twisted intramolecular charge transfer) gemessen.^[3–4] Materialien mit einer großen Dielektrizitätskonstante wie **1** vollziehen nach Anregung in den Singulettzustand eine Rotation um sterisch nicht gehinderte sp^3 -Bindungen, wobei TICT-Zustände gebildet werden (Abbildung 1). Die orthogonale Ausrichtung dieser Zustände schränkt ihre Relaxation zum Grundzustand durch strahlungslose Prozesse ein. Ein TICT-Zustand dient somit gewissermaßen als Trichter, der einzelnen Molekülen das Fluoreszenzvermögen nimmt.

Ein polares Medium begünstigt die Bildung eines TICT-Zustands als Folge der relativen Vergrößerung der Ladungstrennung.^[4] Wechselt man bei **1** das Lösungsmittel von *n*-Heptan zu Methanol, führt dies zu einer Rotverschiebung des Fluoreszenzmaximums^[5] und einer Verringerung der relativen Quantenausbeute ($\lambda_F = 527$ nm ($\Phi_F = 0.10$) und $\lambda_F = 541$ nm ($\Phi_F = 0.0049$) in *n*-Heptan; $\lambda_F = 483$ nm ($\Phi_F \sim 10^{-6}$) in Methanol). Der Lösungsmittelleffekt war so stark ausgeprägt, daß nach Zugabe von 0.005 Vol.-% Methanol nur noch 10% der Fluoreszenz gemessen wurden, die mit einer 1 μ m Lösung von **1** in *n*-Heptan normalerweise erhalten wurde.

Der Schaltprozeß wurde mit konfokaler Einzelmolekülspektroskopie verfolgt. Diese Technik wurde gewählt, weil sie für eine Vorrichtung mit kleinem Volumen geeignet ist und ein Signal bei einer minimalen Anzahl von Molekülen liefert. Die Fluoreszenz von **1** wurde gemessen, als einzelne Moleküle durch ein konisches Fluoreszenzelement mit einem Volumen von 2.8 fL (2.8×10^{-15} L) diffundierten. Die Abbildung der Fluoreszenz, die durch Anregung bei 488 nm (10 mW) mit einem Argonionenlaser durch eine Lochblende von 1 μ m Durchmesser und einen Filter mit einem Cut-off bei 545 nm erzeugt wurde, auf einem Photolawinendetektor ergab einen leuchtenden Hohlraum (Abbildung 2). In

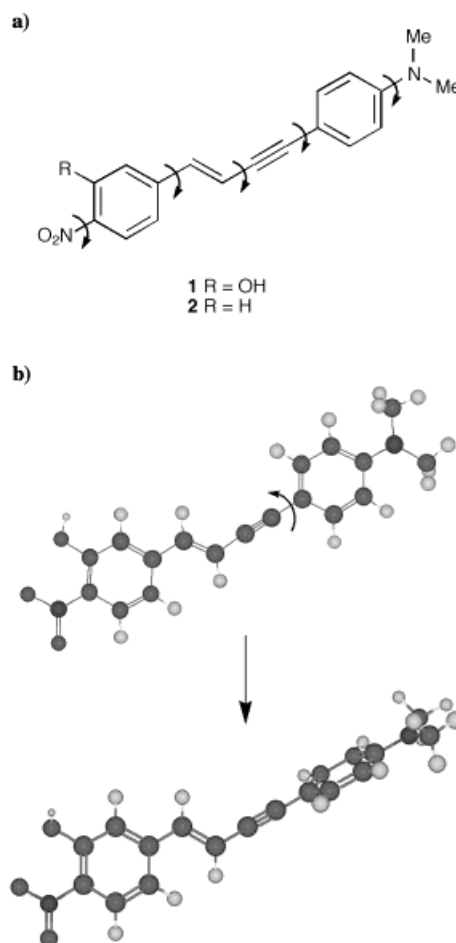


Abbildung 1. a) Die Verbindungen **1** und **2** enthalten fünf Bindungen (durch Pfeile angezeigt), die im angeregten Zustand rotieren, was zu einer Reihe von TICT-Zuständen führt. b) Schematische Darstellung der Bildung eines orthogonalen TICT-Zustands (unten) ausgehend von einer planaren Konformation (oben).

0.1–1 nM Lösungen von **1** in *n*-Heptan, Benzol oder Toluol unter Argon oder Stickstoff konnten Einzelmoleküle von **1** leicht detektiert werden.^[6,7] Im Gegensatz dazu war eine vergleichbare Detektion in einer Vielzahl von polaren Lösungsmitteln einschließlich Methanol, Ethanol, Dimethylsulfoxid (DMSO), DMF, 1,4-Dioxan und THF nicht möglich. Diese Lösungsmittellempfindlichkeit diente als effektives Schaltungselement.

Wenn die Atmosphäre, die eine 100 pM Lösung von **1** in Benzol oder Toluol umgibt, von Stickstoff zu Kohlendioxid gewechselt wurde, konnten Einzelmoleküle nicht mehr detektiert werden (Abbildung 3). Interessanterweise war die Löslichkeit von Kohlendioxid in Benzol ausreichend, um die Nettofluoreszenz von **1** zu verringern. Nach dem Entfernen von Kohlendioxid und erneutem Befüllen der Kammer mit Argon oder Stickstoff wurden wieder Einzelmoleküle detektiert.^[9] Dieses Umschalten war nur durch die Verdampfung des Lösungsmittels begrenzt. Das Vorhandensein von fluoreszierenden Molekülen wurde mit $99.1 \pm 0.7\%$ Sicherheit über 900 Durchläufe nach 1.5 s bestimmt. Die Geschwindigkeit des Schaltprozesses wurde nicht durch das Detektions-

[*] Prof. J. J. La Clair
Department of Molecular Biology
The Scripps Research Institute
10550 North Torrey Pines Road
La Jolla, CA 92037 (USA)

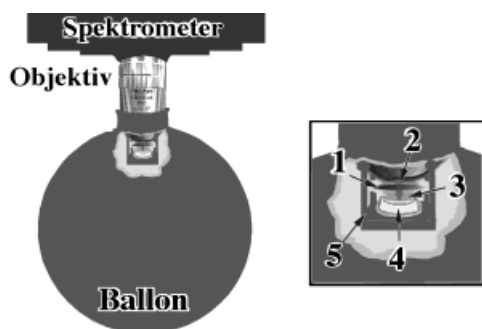


Abbildung 2. Schematische Darstellung des optischen Schalters.^[8] Links: Ein Tröpfchen aus $80 \pm 10 \mu\text{L}$ einer 100 pm Lösung von **1** in Benzol oder Toluol, eingeschlossen in einen Ballon, wird mit dem Objektiv eines konfokalen Fluoreszenzspektrometers in Kontakt gebracht. Rechts: vergrößerte Ansicht der Meßanordnung. Ein Laserstrahl (2) verläuft vom Objektiv zur Probe (3). Die Probe wird in einer $50\text{-}\mu\text{L}$ -Vertiefung aus Gold festgehalten, die von einem Silbermantel (4) umgeben ist. Der Probenhalter wird mit kleinen Streifen aus Holz und Klebeband (5) am Objektiv fixiert. Ein Deckgläschen (1) wird von einem $20\text{-}\mu\text{L}$ -Wassertropfen zwischen dem Objektiv und der Probe festgehalten, um Kontaminationen zu vermeiden. Die Fluoreszenz wird in rückwärtiger Richtung durch das Objektiv gesammelt, durch eine Lochblende von $1.0 \mu\text{m}$ Durchmesser geschickt und an der Spitze des Photolawinendetektors fokussiert. Das endgültige Probenvolumen beträgt 2.8 fL ($2.8 \times 10^{-15} \text{ L}$). Die Kammer kann mit Argon, Kohlendioxid oder Stickstoff gefüllt werden, ohne dabei die Temperatur der Meßanordnung zu ändern.

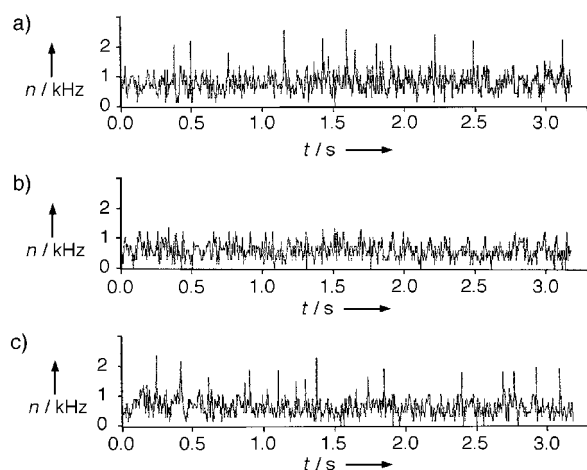


Abbildung 3. Aufzeichnung der Diffusion von Einzelmolekülen von **1** durch ein Fluoreszenzelement mit einem Volumen von 2.8 fL (10^{-15} L). a) Einzelmoleküle, die in *n*-Heptan gelöst sind, werden in einer Argon- oder Stickstoffatmosphäre leicht detektiert. b) Die Übergänge dieser Moleküle verschwinden, wenn die Atmosphäre zu Kohlendioxid gewechselt wird, und erscheinen erneut bei Wiederherstellung einer Argon- oder Stickstoffatmosphäre (c).

element begrenzt, sondern eher durch den Vorgang des Evakuierens und Wiederbefüllens der Kammer.

Ein Zweistufenschalter wurde basierend auf der Detektion einzelner Moleküle von **1** bei Diffusion durch einen 2.8-fL -Zylinder konstruiert.^[7] In einer Argon- oder Stickstoffatmosphäre wurde die Schalterstellung als „An“, in Gegenwart von Kohlendioxid als „Aus“ definiert. Das Fehlen von Fluoreszenz in der Aus-Position rührte wahrscheinlich sowohl von einer lösungsmittelinduzierten Änderung für den Zugang zum TICT-Zustand als auch von einer Carbonylierung der freien Phenolgruppe her. Der Vergleich der Ergebnisse, die

mit **1** erhalten wurden, mit solchen von **2** liefert Beweise für beide Faktoren. Da die spektroskopischen Eigenschaften und die Lösungsmittlempfindlichkeit beider Verbindungen ähnlich sind, erhielt man zwar eine verringerte, aber nicht verschwindende Zahl an Einzelmolekülereignissen, wenn **2** den gleichen Bedingungen, wie sie in den Abbildungen 2 und 3 angegeben sind, ausgesetzt wurde.

Die graphische Darstellung der Fluoreszenz aus dem Umschalten von **1** (Abbildung 3) erfolgte durch Umwandlung der Fluoreszenzphotonen mit einem einzelnen Photonen erfassenden Photolawinendetektor. Die Umsetzung der Wechselwirkung von Atmosphäre und molekularer photo-physikalischer Funktionseinheit in ein elektrisches Signal bietet eine neue Möglichkeit zum Design zukünftiger optomechanischer und optoelektronischer Geräte.

Experimentelles

Die Messungen wurden an einem konventionellen konfokalen Einzelmolekülspektrometer durchgeführt.^[6, 7] Ein Wassertropfen ($20 \mu\text{L}$) wurde auf die Oberseite eines runden Deckgläschens (Fischer) gegeben und am Kopf eines Mikroskopobjektivs (Zeiss Plan Neofluar Multi-immersion $40\times$) befestigt. Eine Vertiefung ($50 \mu\text{L}$) aus Gold, die von einer silbernen Halterung ummantelt war ($2 \times 2 \times 0.6 \text{ cm}$) und mit $80 \pm 10 \mu\text{L}$ einer 100 pm Lösung von **1** in Benzol oder Toluol befüllt wurde, wurde langsam mit dem Deckglas in Kontakt gebracht. Der Aufbau wurde durch Befestigung des Probenhalters am Objektiv an vier Stellen fixiert (siehe Abbildung 2). Das Tröpfchen der Lösung von **1** wurde der Atmosphäre ausgesetzt. Ein Ballon wurde über das gesamte Probengehäuse platziert und mit Gas gefüllt. Die konfokalen Einzelmoleküluntersuchungen an Lösungen von **1** in einer Argon-, Stickstoff- und Kohlendioxidatmosphäre wurden mehrfach wiederholt.

Eingegangen am 26. April,

veränderte Fassung am 5. Juli 1999 [Z13318]

International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 3045–3047

Stichwörter: Atmosphärenchemie • Charge Transfer • Einzelmolekül-Spektroskopie • Fluoreszenz • Molekulare Schalter

- [1] a) V. Balzani, M. Gomez-Lopez, J. F. Stoddart, *Acc. Chem. Res.* **1998**, 31, 405; b) J. P. Sauvage, *Acc. Chem. Res.* **1998**, 31, 611; c) B. Kenda, F. Diederich, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 3162; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 3154; d) W. B. Davis, W. A. Svec, M. A. Ratner, M. R. Wasielewski, *Nature* **1998**, 396, 60; e) C. D. Mao, W. Q. Sun, Z. Y. Shen, N. C. Seeman, *Nature* **1999**, 397, 144; f) E. Zahavy, M. A. Fox, *Chem. Eur. J.* **1998**, 4, 1647; g) R. A. English, S. G. Davison, Z. L. Miskovic, F. O. Goodman, *J. Phys. Condens. Matter* **1998**, 10, 4423; h) D. Gosztola, M. P. Niemczyk, M. R. Wasielewski, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 5118.
- [2] a) S. J. Tans, A. R. M. Verschueren, C. Dekker, *Nature* **1998**, 393, 49; b) F. Kulzer, S. Kummer, R. Matzke, C. Bräuchle, T. Basché, *Nature* **1997**, 387, 688; c) C. Joachim, J. K. Gimzewski, *Chem. Phys. Lett.* **1997**, 265, 353; d) A. D. Mehta, J. T. Finer, J. A. Spudich, *Methods Enzymol.* **1998**, 298, 436; e) K. Kinoshita, Jr., R. Yasuda, H. Noji, S. Ishiwata, M. Yoshida, *Cell* **1998**, 93, 21.
- [3] a) J. J. La Clair, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 7676; b) J. J. La Clair, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 339; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 325.
- [4] W. Rettig, *Angew. Chem.* **1986**, 98, 969; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, 25, 971.
- [5] C. Reichardt, *Chem. Rev.* **1994**, 94, 2319.
- [6] a) P. Schwill, F. J. Meyer-Almes, R. Rigler, *Biophys. J.* **1997**, 72, 1878; b) M. Eigen, R. Rigler, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1994**, 91, 5740; c) R. A. Keller, W. P. Ambrose, P. W. Goodwin, J. H. Jett, J. C. Martin, M. Wu, *Appl. Spectrosc.* **1996**, 50, 12A; d) X. S. Xie, *Acc. Chem. Res.* **1996**, 29, 598; e) D. T. Chiu, A. Hsiao, A. Gagg, R. A. Garzalopez, O.

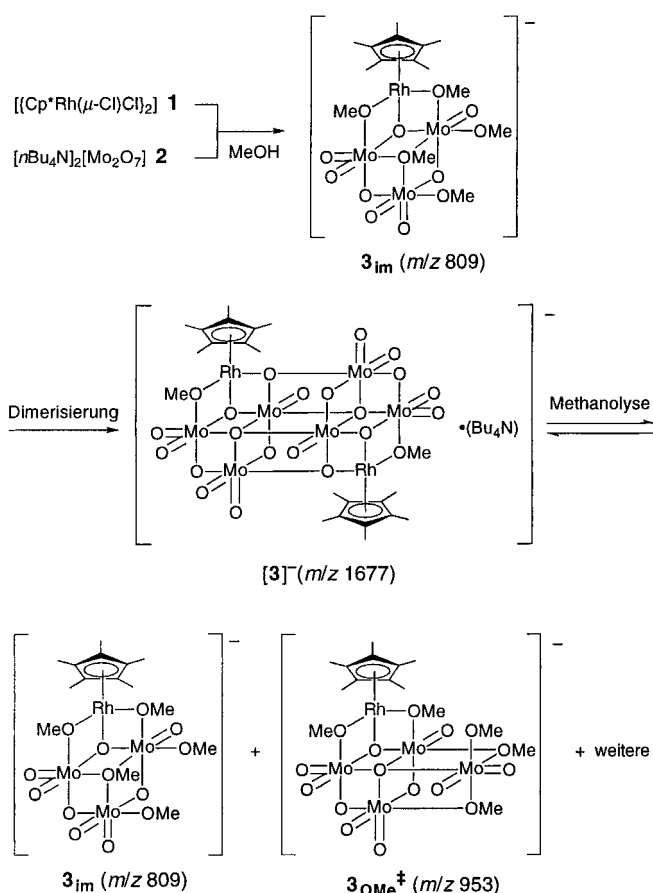
Orwar, R. N. Zare, *Anal. Chem.* **1997**, *69*, 1801; f) J. Enderlein, D. L. Robbins, W. P. Ambrose, P. M. Goodwin, R. A. Keller, *Bioimaging* **1997**, *5*, 88; g) H. P. Lu, X. S. Xie, *Nature* **1997**, *385*, 143; h) S. Xie, R. N. Zare, *Ann. Rev. Biophys. Biomol. Struct.* **1997**, *26*, 567.

- [7] Einzelmoleküle wurden mit einem konfokalen Fluoreszenzspektrometer, wie es von Eigen und Rigler entwickelt wurde, detektiert.^[6a,b] Fluoreszierende Photonen wurden gesammelt, indem der gefilterte Fluoreszenzstrahl durch eine Lochblende von 1 µm Durchmesser gelenkt und dieses Licht auf einen Einzelphotonen erfassenden Silicium-Lawinendetektor (EG&G SPCM-100) fokussiert wurde.
- [8] Durch den Atmosphärenwechsel im Ballon zwischen Argon oder Stickstoff und Kohlendioxid wurde der Schalter betätigt. Dies wurde durch langsames Spülen und Befüllen mit dem entsprechenden Gas erreicht.
- [9] Die Tatsache, daß das wiederhergestellte Signal (Abbildung 3c) von **1** stammt, wurde durch zwei Beobachtungen verifiziert. Erstens wiesen die detektierten Übergänge eine Diffusionszeit auf, die mit der von **1** identisch war ($t_d = 55 \pm 5$ ms), wie anhand der Autokorrelationsfunktion zu erkennen ist (nicht gezeigt). Zweitens war die Reaktion von **1** mit Kohlendioxid reversibel, was durch unabhängige ¹H-NMR-spektroskopische Untersuchung dieses Prozesses in größerem Maßstab gezeigt wurde.

Direkter Elektrospray-Ionisations-massenspektrometrischer Nachweis von $[\text{Cp}^*\text{RhMo}_3\text{O}_8(\text{OMe})_5]^-$, dem Schlüsselintermediat bei der Bildung der Doppelregal-Oxidcluster $[(\text{Cp}^*\text{Rh})_2\text{Mo}_6\text{O}_{20}(\text{OMe})_2]^{2-}$

Satoshi Takara, Seiji Ogo,* Yoshihito Watanabe, Koji Nishikawa, Isamu Kinoshita und Kiyoshi Isobe*

Metallorganische Oxidcluster mit kubischen und unvollständigen kubischen Gerüsten sind als homogene und heterogene Katalysatoren für die Oxidation und die Metathese ungesättigter Kohlenwasserstoffe von großem Nutzen.^[1] Vor kurzem fanden wir, daß die Reaktion von $[(\text{Cp}^*\text{Rh}(\mu\text{-Cl})\text{Cl})_2]$ **1** ($\text{Cp}^* = \eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$) mit vier Äquivalenten $[\text{nBu}_4\text{N}]_2[\text{Mo}_2\text{O}_7]$ **2** in MeOH quantitativ zum Doppelregal-Oxidcluster $[\text{nBu}_4\text{N}]_2[(\text{Cp}^*\text{Rh})_2\text{Mo}_6\text{O}_{20}(\text{OMe})_2]$ **3** führt, der ein kubisches Gerüst aufweist, in dem einige der Ecken fehlen (Schema 1).^[2] Dieser reagiert – abhängig von den Reaktionsbedingungen – zum flächenverknüpften Dreifachkuban-Cluster $[(\text{Cp}^*\text{Rh})_4\text{Mo}_4\text{O}_{16}]$, zum unvollständigen Doppelkuban-Cluster $[(\text{Cp}^*\text{Rh})_2\text{Mo}_3\text{O}_9(\text{OMe})_4]$ und zum flächenverknüpften Vierfachkuban-Cluster $[(\text{Cp}^*\text{Rh})_4\text{Mo}_6\text{O}_{22}]$.^[2, 3] Die Aufklärung des Mechanismus der Bildung dieser Cluster sollte es ermöglichen, Strategien zur Synthese erwünschter Oxidcluster-Katalysatoren für Kohlenwasserstoff-Umwandlungen zu entwickeln.



Schema 1. Für die Bildung von **3** über das Intermediat **3_{im}**, das durch Reaktion von **1** mit zwei Äquivalenten **2** in MeOH bei -78°C entsteht, vorgeschlagener Mechanismus. Die Methanolysen und Gleichgewichtseinstellung von **3** führt zu **3_{im}**, **3_{OMe}⁺** und anderen Produkten.

Wir untersuchten den Mechanismus der Bildung von **3** mittels Elektrospray-Ionisations-Massenspektrometrie (ESI-MS).^[4] Diese Methode erlaubt es uns, in Lösung gebildete, instabile Spezies nachzuweisen.^[5] Im folgenden berichten wir über den direkten Nachweis von $[\text{Cp}^*\text{RhMo}_3\text{O}_8(\text{OMe})_5]^-$ **3_{im}** (m/z 809), einem Schlüsselintermediat bei der Bildung von **3** durch Reaktion von **1** und **2** in MeOH bei -78°C , mittels ESI-MS.

Das ⁹⁵Mo-NMR-Spektrum von **2** in MeOH zeigt ein Signal ($\delta = -15$, Standard: Na_2MoO_4), das aufgrund eines raschen Austauschs zwischen verschiedenen im Gleichgewicht vorliegenden Mo-Spezies sogar bei -50°C breit war.^[6] Das im Bereich von m/z 1200 bis 250 aufgenommene Anion-ESI-Massenspektrum einer gekühlten Lösung (-78°C , Aceton/Trockeneis-Bad) von **2** in MeOH (Abbildung 1a) bestätigte, daß **2** als eine Mischung aus Di- ($[\text{nBu}_4\text{NMo}_2\text{O}_7]^-$ (m/z 546), $[\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{OMe})_5]^-$ (m/z 412)^[7] und $[\text{H}_3\text{Mo}_2\text{O}_7(\text{OMe})_2]^-$ (m/z 369)^[7]), Tri- ($[\text{nBu}_4\text{NMo}_3\text{O}_{10}]^-$ **Mo₃** (m/z 690)), Tetra- ($[\text{nBu}_4\text{NMo}_4\text{O}_{13}]^-$ (m/z 834)), Penta- ($[\text{nBu}_4\text{NMo}_5\text{O}_{16}]^-$ (m/z 968)) und Hexa- ($[\text{nBu}_4\text{NMo}_6\text{O}_{19}]^-$ (m/z 1102)) Spezies besteht.

Die Bildung von **3** wurde durch die Beobachtung bestätigt, daß die Reaktion von **1** mit **2** in MeOH bei -78°C zu einem Signal bei m/z 809 führt, das mit dem von **3_{im}** übereinstimmt. Die Bildung von **3** wurde auch durch die Beobachtung bestätigt, daß die Reaktion von **1** mit **2** in MeOH bei -78°C zu einem Signal bei m/z 953 führt, das mit dem von **3_{OMe}⁺** übereinstimmt. Die Bildung von **3** wurde auch durch die Beobachtung bestätigt, daß die Reaktion von **1** mit **2** in MeOH bei -78°C zu einem Signal bei m/z 1677 führt, das mit dem von **[3]-** übereinstimmt.

[*] Prof. K. Isobe, Dr. S. Takara, K. Nishikawa, Dr. I. Kinoshita
Department of Material Science, Graduate School of Science
Osaka City University
3-3-138 Sugimoto, Sumiyoshi-ku, Osaka 558-8585 (Japan)
Fax: (+81) 6-6690-2753
E-mail: isobe@sci.osaka-cu.ac.jp

Dr. S. Ogo, Prof. Y. Watanabe
Institute for Molecular Science
Myodaiji, Okazaki 444-8585 (Japan)
Fax: (+81) 564-54-2254
E-mail: ogo@ims.ac.jp

[**] Diese Arbeit wurde durch einen Grant-in-Aid for Scientific Research on Priority Areas vom japanischen Ministerium für Bildung, Wissenschaft und Kultur an K.I. (Nr. 10149101), S.O. (Nr. 09740503) und Y.W. (Molecular Biomaterials) gefördert.