

Künstliche molekulare Maschinen

Vincenzo Balzani,* Alberto Credi, Francisco M. Raymo und J. Fraser Stoddart*

Die zum Bau kleiner Maschinen notwendige Miniaturisierung von Komponenten erfolgt derzeit nach dem Verkleinerungsprinzip (top-down approach). Diesem Ansatz, der Festkörperphysiker und Elektronikingenieure zwingt, mit immer kleineren Materialbausteinen zu arbeiten, sind allerdings Grenzen gesetzt. Eine Alternative besteht im Vergrößerungsprinzip (bottom-up approach), bei dem man von den kleinsten Teilen der Materie mit eindeutiger Form und definierten Eigenschaften, den Molekülen, ausgeht. Vor dem Hintergrund dieser Herausforderung haben Chemiker das Konzept der makroskopischen Maschine auf die molekulare Ebene übertragen. Eine *molekulare Maschine* kann als eine Anordnung einer definierten Anzahl von molekularen Komponenten definiert werden, die so konzipiert wurden, dass sie als Reaktion auf geeignete externe Stimulation (input) maschinennähliche Bewegungen ausführen (output). Genau wie ihr makroskopisches Gegenstück ist eine molekulare Maschine durch folgende Merkmale charakterisiert: 1) die Art der Energie, die ihr zugeführt werden muss, damit sie funktioniert, 2) die Art der Bewegungen ihrer Komponenten, 3) die Methoden, durch die ihre Funktionen verfolgt und gesteuert werden können,

4) die Möglichkeit der cyclischen Wiederholung, 5) die Zeit, die für die Durchführung eines vollständigen Arbeitszyklus benötigt wird, und 6) der Zweck ihrer Funktion. Zweifellos sind *Photonen* oder *Elektronen* die besten Energielieferanten für molekulare Maschinen. So ist es möglich, mit sorgfältig ausgewählten photochemischen oder elektrochemischen Reaktionen, funktionierende molekulare Maschinen zu entwerfen und zu synthetisieren. Darüber hinaus hat unser rasch angewachsenes, fundamentales Verständnis über die Selbstorganisation und die ihr zugrunde liegenden Prozesse in der chemischen Synthese zum Aufbau künstlicher molekularer Maschinen beigetragen. Dies geschah vor allem durch die Entwicklung neuer Methoden in der *nichtkovalenten Synthese* und das Aufkommen der *supramolekular unterstützten kovalenten Synthese* als ausgesprochen leistungsfähiges Syntheseprinzip. Ziel dieses Übersichtsartikels ist eine einheitliche Darstellung des Gebiets der molekularen Maschinen, wobei besonderes Augenmerk auf das in der Vergangenheit Erreichte, auf gegenwärtig bestehende Grenzen und auf Zukunftsperspektiven gelegt werden soll. Nach der Beschreibung einiger natürlicher molekularer Maschinen werden die

wichtigsten Entwicklungen auf dem Gebiet der künstlichen molekularen Maschinen vorgestellt. Dabei wird auf folgende Systeme näher eingegangen: 1) chemische Rotoren, 2) photochemisch und elektrochemisch induzierte molekulare (konformative) Umlagerungen und 3) chemisch, photochemisch und elektrochemisch steuerbare (cokonformative) Bewegungen in ineinander greifenden (interlocked) Molekülen (Catenanen und Rotaxanen) sowie in Koordinationsverbindungen und supramolekularen Komplexen (darunter Pseudorotaxanen). Künstliche, auf Biomolekülen basierende molekulare Maschinen und künstliche molekulare Maschinen, die auf Oberflächen oder festen Trägern aufgebracht wurden, sind zwei der spannenden Entwicklungen, die besprochen werden. Die Erweiterung des Konzepts einer Maschine auf die molekulare Ebene ist nicht nur für die Grundlagenforschung von Interesse, sondern auch für die Weiterentwicklung der Nanowissenschaften und der daraus erwachsenden Nanotechnologie.

Stichwörter: Catenane • Molekulare Maschinen • Nanochemie • Photochemie • Rotaxane • Supramolekulare Chemie

[*] Prof. V. Balzani, Dr. A. Credi
Dipartimento di Chimica „G. Ciamician“
Università di Bologna
via Selmi 2, 40126 Bologna (Italien)
Fax: (+39) 051-2099456
E-mail: vbalzani@ciam.unibo.it

Prof. J. F. Stoddart
Department of Chemistry and Biochemistry
University of California, Los Angeles
405 Hilgard Avenue
Los Angeles, CA 90095-1569 (USA)
Fax: (+1) 310-2061843
E-mail: stoddart@chem.ucla.edu

Prof. F. M. Raymo
Center for Supramolecular Science
Department of Chemistry
University of Miami
1301 Memorial Drive
Coral Gables, FL 33146-0431 (USA)
E-mail: fraymo@miami.edu



V. Balzani



A. Credi



F. M. Raymo



J. F. Stoddart

Vicenzo Balzani, geboren 1936 in Forlimpopoli (Italien), erhielt seine „Laurea“ in Chemie 1960 an der Università di Bologna. Nach einigen Jahren als Assistant Professor an der Università di Ferrara ging er 1969 zurück an die Università di Bologna, wo er noch heute tätig ist. Er war Direktor des Instituts für Photochemie und Strahlenchemie des italienischen Consiglio Nazionale delle Ricerche (1977–1988) und Vorsitzender der European Photochemistry Association (1988–1992). Er wurde mit mehreren Preisen ausgezeichnet, darunter mit dem der Karl-Ziegler-Giulio-Natta-Vorlesung der Gesellschaft Deutscher Chemiker (1994), dem Italgas European Prize for Research and Innovation (1994), dem Centenary Lectureship der Royal Chemical Society (1996) und der Porter Medal für Photochemie (2000). Er ist Autor von zwei Monographien und über 400 wissenschaftlichen Arbeiten. Seine Forschungsinteressen sind die Photochemie, Elektronen-transferreaktionen, die supramolekulare Chemie, die Dendrimerchemie sowie molekulare Funktionseinheiten und Maschinen.

Alberto Credi, geboren 1970 in Bologna (Italien), war nach seiner „Laurea“ in Chemie an der Università di Bologna (1994) noch ein Jahr als Ciba-Geigy-Stipendiat an dieser Universität und danach sechs Monate als Gastwissenschaftler (NATO) an der University of Virginia bei Prof. F. S. Richardson tätig. Im Frühjahr 1999 promovierte er in Chemie an der Università di Bologna mit einer unter der Anleitung von Prof. V. Balzani angefertigten Dissertation mit dem Titel „Molecular-level Machines and Logic Gates“, die von der italienischen chemischen Gesellschaft ausgezeichnet wurde; außerdem erhielt er den Young Chemist Prize der IUPAC (2000). Derzeit ist er am Dipartimento di Chimica „G. Ciamician“ der Università di Bologna tätig. Seine Forschungsinteressen umfassen die Photophysik, Photochemie und Elektrochemie von Metallkomplexen, supramolekularen Systemen und Dendrimeren und konzentrieren sich im Wesentlichen auf molekulare Funktionseinheiten und Maschinen. Er ist Autor von etwa 60 Veröffentlichungen auf dem Gebiet der molekularen und supramolekularen Photo- und Elektrochemie.

Francisco M. Raymo, geboren 1969 in Messina (Italien), erhielt seine „Laurea“ in Chemie 1992 an der Università di Messina und promovierte 1996 in Chemie an der University of Birmingham. Als Doktorand entwickelte er unter der Anleitung von Prof. J. F. Stoddart mehrere Verfahren zur templatgesteuerten Synthese von Catenanen und Rotaxanen. Im Anschluss daran war er Postdoktorand an der University of Birmingham (1996–1997) und an der University of California, Los Angeles (1997–1999), wo er sich in Zusammenarbeit mit Prof. K. N. Houk und Prof. J. F. Stoddart mit dem Design, der Synthese und computergestützten Untersuchungen molekularer Maschinen aus ineinander greifenden Komponenten beschäftigte. Er ist derzeit Assistant Professor am Center for Supramolecular Science am Department of Chemistry der University of Miami. 1998 erhielt er die Auszeichnung „Marie Curie Success Story“ im Fach Chemie von der Europäischen Kommission und den Chancellor’s Award for Postdoctoral Research der University of California, Los Angeles. Seine Forschungsinteressen reichen vom Design und der Synthese künstlicher selbstorganisierender Systeme über molekulare Materialien und mechanisch miteinander verknüpfte Moleküle bis zum Kristall-Engineering, zu templatgesteuerten Synthesen und zu computergestützten Untersuchungen zur molekularen Erkennung. Er ist Autor von über 90 Veröffentlichungen auf den Gebieten Computerchemie, chemische Synthese, Materialwissenschaften und supramolekulare Chemie.

J. Fraser Stoddart, geboren 1942 in Edinburgh (Schottland), erhielt 1964 den BSc, 1966 den PhD und 1980 den DSc an der University of Edinburgh. Er arbeitete als Postdoktorand an der Queen’s University in Kanada, bevor er 1970 Lecturer und später Reader an der University of Sheffield wurde. Nach sieben Jahren als Professor in Organischer Chemie an der University of Birmingham nahm er 1997 einen Ruf auf den Saul Winstein Chair of Organic Chemistry an die University of California, Los Angeles, an. Ein Großteil seiner Forschungsarbeiten der vergangenen 15 Jahre befassen sich mit dem Design und dem Bau molekularer Maschinen auf der Grundlage von schaltbaren Catenanen und Rotaxanen durch nichtkovalente Synthese und supramolekular unterstützte kovalente Synthese. Derzeitiges und zukünftiges Forschungsziel ist die Verknüpfung künstlicher molekularer Maschinen mit der makroskopischen Welt durch Anwendung von Verfahren der Selbstorganisation auf den Aufbau molekularer Funktionseinheiten.

1. Maschinen in molekularem Maßstab

What would be the utility of such machines? Who knows? I cannot see exactly what would happen, but I can hardly doubt that when we have some control of the arrangement of things on a molecular scale we will get an enormously greater range of possible properties that substances can have, and of the different things we can do.

Richard P. Feynman^[1] (1959)

1.1. Das Konzept einer Maschine auf molekularer Ebene

Im täglichen Leben machen wir ausgiebigen Gebrauch von (makroskopischen) Maschinen. Eine Maschine^[2] ist „an apparatus for applying mechanical power, having several parts each with a definite function“. Wenn eine Maschine arbeitet, verändern zumindest Teile davon ihre relativen Positionen. Eine Maschine ist durch die folgenden Merkmale charakterisiert: 1) die Art der Energie, die ihr zugeführt werden muss, damit sie funktioniert, 2) die Art der Bewegungen ihrer Komponenten, 3) die Methoden, durch die ihre Funktionen verfolgt und gesteuert werden können, 4) die Möglichkeit der gezielten cyclischen Wiederholung, 5) die Zeit, die sie für die Durchführung eines vollständigen Arbeitscyclus benötigt, und 6) den Zweck ihrer Funktion.

Das Konzept einer Maschine kann auch auf die molekulare Ebene erweitert werden. Eine *molekulare Maschine* kann als Anordnung einer bestimmten Anzahl von molekularen Komponenten definiert werden, die dahingehend konzipiert wurden, als Reaktion auf geeignete externe Stimulation (input) mechanische oder ähnliche Bewegungen auszuführen (output). Obwohl es viele chemische Verbindungen gibt, deren Konstitutionen und/oder Formen durch externe Stimuli verändert werden können – z. B. Moleküle, die photoinduzierte *cis-trans*-Isomerisierungen ihrer C=C-, C=N- oder N=N-Bindungen eingehen –, wird der Begriff molekulare Maschine nur für solche Systeme verwendet, bei denen die Komponenten Bewegungen mit relativ großen Amplituden durchführen. Auch solche Systeme, deren molekulare Bewegungen nicht durch leicht indentifizierbare und gut charakterisierte externe Stimuli gesteuert werden, werden nicht als molekulare Maschinen betrachtet. Die Erweiterung des Konzepts einer Maschine auf die molekulare Ebene ist nicht nur für die Grundlagenforschung von Interesse, sondern auch für die Weiterentwicklung der Nanowissenschaften und der daraus hervorgehenden Nanotechnologie.

Das Konzept einer Maschine auf molekularer Ebene ist nicht neu. Auch unsere Körper können als sehr komplexe Ensembles molekularer Maschinen betrachtet werden, die unsere vielfältigen physischen Bewegungen ermöglichen, die Gewebeschäden in einem breiten Spektrum von Situationen und Umständen reparieren können und die schließlich in unseren innersten Welten eine Rolle spielen, bei unseren Sinneswahrnehmungen, unseren Gemütszuständen und unseren Denkprozessen. Die Idee jedoch, künstliche molekulare Maschinen zu konstruieren, ist noch nicht sehr alt. Als erster hat sich der Physik-Nobelpreisträger Richard Feynman^[1] in seinem im Dezember 1959 vor der American Physical Society gehaltenen, mittlerweile historischen Vortrag „There is Plenty of Room at the Bottom“ ernsthaft mit diesem Thema

auseinander gesetzt. Die ersten Beispiele für synthetische molekulare Maschinen waren solche auf der Grundlage der Photoisomerisierung von Azobenzol und wurden in den frühen achtziger Jahren vorgestellt.^[3] In den vergangenen fünfzehn Jahren wurde die Forschung auf dem Gebiet der künstlichen molekularen Maschinen durch mehrere bahnbrechende wissenschaftliche Erfolge und Paradigmenwechsel inspiriert, darunter unter anderem durch 1) die schnelle Entwicklung moderner Mikroskopietechniken,^[4] angeregt durch den Nobelpreis für Physik an Binnig und Rohrer im Jahr 1986; 2) ein wachsendes Interesse an der supramolekularen Chemie^[5] als Reaktion auf die Verleihung des Nobelpreises in Chemie an Pederson, Cram und Lehn im Jahr 1987; 3) die Aufklärung der Funktionsweise einiger wesentlicher biologisch Funktionseinheiten und Maschinen^[6, 7] wie beispielsweise der der Photosynthese (wofür Deisenhofer, Huber und Michel 1988 mit dem Nobelpreis für Chemie geehrt wurden) und der ATP-Synthese (Nobelpreis für Chemie 1997 für Boyer, Skou und Walker); 4) die großen Fortschritte beim Verständnis der Mechanismen thermischer und photoinduzierter homogener und heterogener Elektronentransferreaktionen^[8] durch Marcus, dem dafür 1992 der Nobelpreis für Chemie verliehen wurde; und 5) die Erkenntnis, dass dem z. B. in der Elektroindustrie verfolgten (physikalischen) Top-down-Ansatz zur Miniaturisierung natürliche Grenzen gesetzt sind, und die zunehmende Zuversicht, dass diese Vorgehensweise mit Vorteil durch den (chemischen) Bottom-up-Ansatz ersetzt werden kann.^[9]

In den vergangenen Jahren hat das Interesse an diesem Gebiet exponentiell zugenommen, und mehrere kurze Übersichtsartikel, die sich mit speziellen Themen hierzu befassen, sind erschienen.^[10] Das Ziel des vorliegenden Aufsatzes ist eine einheitliche Darstellung des Gebiets der molekularen Maschinen, wobei besonderes Augenmerk auf das bislang Erreichte, auf derzeit bestehende Grenzen sowie auf zukünftige Entwicklungen gelegt werden soll.

1.2. Die Definition molekularer Maschinen

Wir haben bereits die Eigenschaften und Merkmale makroskopischer Maschinen zu Beginn von Abschnitt 1.1 identifiziert. Als operative Bedingung für eine molekulare Maschine wurde bereits die relativ große Bewegungsamplitude ihrer mobilen Komponenten genannt. Diese Voraussetzung impliziert das Vorliegen chemischer Reaktionen. In seinem 1959 gehaltenen Vortrag vor der American Physical Society bemerkte Feynman:^[1] „An internal combustion engine of molecular size is impossible. Other chemical reactions, liberating energy when cold, can be used instead.“ Jedoch können selbst relativ „kalte“ chemische Reaktionen die Moleküle, die eine Maschine bilden, zerstören. Da eine Maschine durch die Bedingung der Wiederholbarkeit ihrer Arbeitscyclus definiert ist (Punkt 4), ist eine der notwendigen Voraussetzungen, dass jede chemische Veränderung oder Reaktion, die in einem solchen System stattfindet, reversibel sein muss. Innerhalb dieser Randbedingung kann jeglicher chemische Prozess, der zur Bewegung eines Maschinenteils führt – wie Isomerisierungen, Säure-Base-Reaktionen, Re-

doxprozesse, Komplexierungs-Dekomplexierungs-Gleichgewichte z.B. unter Bildung und Bruch von Wasserstoffbrückenbindungen – nützlich sein. Die Mehrzahl chemischer Reaktionen finden als Folge thermischer Aktivierung beim Vermischen der Reaktanten statt. Wenn auch molekulare Maschinen durch thermische Aktivierung angetrieben werden sollen, müssen in jedem Schritt des Arbeitszyklus Reagentien zugefügt werden, da diese die Rolle des chemischen Energielieferanten (Punkt 1) übernehmen. Obwohl eine solche Energiezufuhr nützlich sein kann, wird die wiederholte Zugabe von Reagentien notwendigerweise zu einer Anreicherung von Nebenprodukten führen, die, nach einer relativ geringen Anzahl von Arbeitszyklen, die Funktion der Maschine beeinträchtigen werden, sofern die Produkte nicht aus dem System abgeführt werden können. Dies jedoch ist keine leichte Aufgabe. Im Prinzip sind Photonen und Elektronen (oder Elektronenlöcher) die beste Art der Energiezufuhr für molekulare Maschinen (Punkt 1). Und tatsächlich ist es möglich, mit geeigneten photochemischen oder elektrochemischen Reaktionen faszinierende molekulare Maschinen zu entwerfen.

Die Art der Bewegungen (Punkt 2), die die Komponenten einer molekularen Maschine ausführen können, hängt zum Teil auch damit zusammen, ob die Maschine molekular oder supramolekular aufgebaut ist.^[11] Die Bewegungen der Komponenten klassischer Moleküle werden notwendigerweise Veränderungen der Konformationen und/oder der Konfigurationen kovalenter formaler Einfach- bzw. Doppelbindungen mit sich bringen, diese Veränderungen der Molekülstruktur werden aber gleichzeitig von der Bildung und dem Bruch *intramolekularer nichtkovaler Bindungen* begleitet. Auch in Supermolekülen (Komplexen) können die Bewegungen von Molekülteilen durch konformativ und/oder konfigurative Veränderungen innerhalb ihres kovalent verknüpften Grundgerüsts hervorgerufen werden. Bei dieser Art molekularer Maschinen entstehen Bewegungen jedoch hauptsächlich aus der Reorganisation von *intermolekularen nichtkovalennten Bindungen* zwischen den Molekülen. Durch die in nichtklassischen, ineinander greifenden Molekülen wirksamen mechanischen Bindungen, die die einzelnen Komponenten zusammenhalten, eröffnet sich die fast einzigartige Möglichkeit, zumindest in relativ kleinen Molekülen, große Bewegungsamplituden zu erzielen, die hauptsächlich auf Bildung und Bruch der *nichtkovalennten Bindungen zwischen den Komponenten* zurückzuführen sind.

Um die Funktionsweise einer molekularen Maschine verfolgen und steuern zu können (Punkt 3), sollten die Bewegungen ihrer Komponenten von geeigneten wahrnehmbaren Veränderungen einiger Eigenschaften des Systems begleitet sein. Chemische oder physikalische Sonden jeder Art, insbesondere die verschiedenen Spektroskopietechniken, die uns derzeit zur Verfügung stehen, können bei der Erfassung von Messwerten nützlich sein. Photo- und Elektrochemie haben sich hier als besonders wertvoll erwiesen, da Photonen und Elektronen einen Doppelrolle übernehmen können: Mit ihnen lässt sich sowohl „schreiben“, d.h. eine Veränderung im System bewirken, als auch „lesen“, d.h. die erzielte Veränderung des Systems beobachten. Der Zeitraum eines Bewegungsablaufs einer molekularen Maschine (Punkt 5) ist

identisch mit dem der Kernbewegungen und kann je nach der Art der Komponenten und der Bewegungen Nanosekunden bis Sekunden betragen. Zur Beschreibung von Bewegungen muss allerdings ein festes Bezugssystem definiert werden, was im Fall molekularer Maschinen keinesfalls trivial ist (siehe Abschnitt 4.2). Die Funktionen schließlich, die künstliche Maschinen durch Bewegungen ihrer Komponenten ausüben können (Punkt 6), sind zum großen Teil nicht vorhersagbar. Einige Anmerkungen hierzu werden in Abschnitt 5 diskutiert.

1.3. Natürliche molekulare Maschinen

Bevor wir uns den künstlichen molekularen Maschinen zuwenden, werden wir einige Beispiele für natürliche molekulare Maschinen diskutieren. Da die von der Natur entwickelten molekularen Maschinen sehr komplexe Systeme sind, sind die Erfolgsaussichten, sie künstlich nachzuahmen, zumindest auf kurze Sicht sehr gering. Die Funktionsweise lebender Organismen beruht auf Unterschieden in der Freien Energie, die durch 1) Änderungen des chemischen Potentials, mechanischer Kräfte, Temperatur, Ordnungszustand, Druck etc. oder aber 2) durch Änderungen infolge der Absorption von Licht oder einer anderen elektromagnetischen Strahlung hervorgerufen werden. Die Aufgabe biologischer molekularer Maschinen, bei denen es sich um aus Proteinen zusammengesetzte Anordnungen handelt, besteht darin, entweder Energie von einer Form in eine andere umzuwandeln oder von einem Ort zu einem anderen zu transportieren.^[12] Wenn Energie in einer der genannten Formen dem passenden Proteinensemble, d.h. einer speziellen molekularen Maschine, zur Verfügung gestellt wird, kann sie durch das geeignete Protein in andere Energieformen umgewandelt oder weitergeleitet werden. Lebende Organismen sind Beispiele für den synergistischen Zusammenschluss funktional unterschiedlicher molekularer Maschinen.^[13]

Durch die außerordentlichen Entwicklungen der vergangenen Jahre auf den Gebieten der Einzelmolekülmanipulation und -detektion, insbesondere durch die Fluoreszenzspektroskopie,^[14, 15] konnten die Funktionsweisen mehrerer biologischer Maschinen aufgeklärt werden.

1.3.1. Ein rotierender Motor: F_1 -ATPase

Mitochondrien, Bakterien und Chloroplasten nutzen die in den Ionengradienten quer durch die Membran gespeicherte Freie Energie, um in Gegenwart von ATP-Synthase aus Adenosindiphosphat (ADP) und anorganischem Phosphat (P_i) Adenosintriphosphat (ATP) zu produzieren. Dieses Enzym besteht^[16] aus zwei Hauptdomänen (Abbildung 1). Die asymmetrische membran durchspannende F_0 -Domäne weist einen Protonenkanal und die lösliche F_1 -Domäne drei Katalysezentren auf, die in den Synthesereaktionen miteinander kooperieren. Der katalytische Bereich besteht aus neun Proteineinheiten mit der Stöchiometrie $\alpha:\beta:\gamma:\delta:\varepsilon = 3:3:1:1:1$, die zu einer abgeflachten Kugel mit 10 nm Durchmesser und 8 nm Höhe zusammengefügt sind. Man vermutet, dass der Protonenfluss durch F_0 ein Drehmoment ausübt, das durch

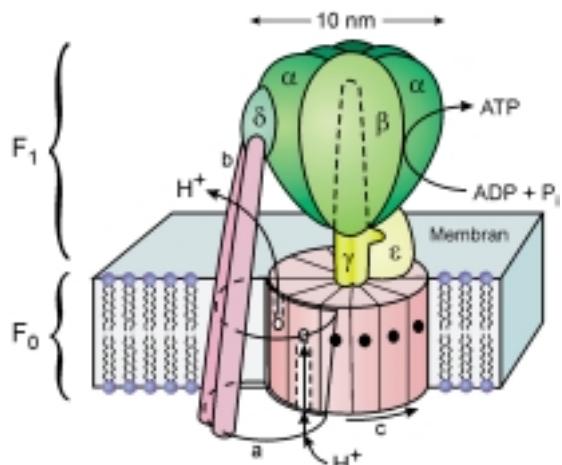


Abbildung 1. Die Struktur der F_0F_1 -ATP-Synthase.^[16] Die katalytische Region besteht aus den Untereinheiten α – ϵ . Die Protonenkanäle liegen an der Grenze zwischen den Untereinheiten a und c (die gestrichelten Linien deuten die vermuteten Ein- und Auslasskanäle an). Der Protonenfluss durch die Kanäle führt zu einem Drehmoment zwischen den Untereinheiten a und c . Dieses Drehmoment wird über die stabförmige γ - und die ϵ -Untereinheit auf F_1 übertragen, wo es dann genutzt wird, schrittweise ATP aus den katalytischen Zentren von F_1 freizusetzen. Die c -Untereinheit besteht aus 9–12 Zwillings- α -helices in einer zentralen membrandurchspannenden Anordnung. Die a -Untereinheit besteht aus 5–7 membrandurchspannenden α -Helices und ist über die Untereinheiten b und δ mit F_1 verbunden. Abdruck mit freundlicher Genehmigung aus Lit. [16f] (Copyright[®] MacMillan Magazines Ltd. 1998).

eine unsymmetrische Welle, die verdrillte γ -Untereinheit, auf F_1 übertragen wird. Diese Untereinheit wirkt wie eine rotierende Nockenwelle innerhalb von F_1 , die so schrittweise ATP-Moleküle aus den drei aktiven Katalysezentren freisetzt. Die Differenz der Freien Energie über die innere Membran von Mitochondrien und Bakterien reicht aus, um drei Moleküle ATP pro zwölf den Motor passierende Protonen zu synthetisieren. Die F_0F_1 -ATP-Synthase arbeitet reversibel, d.h., das komplette Enzym kann ATP sowohl synthetisieren als auch hydrolysern. Isoliertes F_1 hingegen kann ATP lediglich hydrolysern. Die Drehbewegung der F_1 -ATPase, d.h. deren Eigenschaft als Rotationsmotor zu fungieren, wurde zuerst von Boyer vorgeschlagen.^[16b] Vor kurzem konnte die Rotation der F_1 -ATPase auch direkt während der ATP-Hydrolyse beobachtet werden,^[17] indem ein fluoreszierendes Actinfilament als Marker an der γ -Untereinheit angebracht wurde. In anderen Versuchen^[18] mit Actinfilamenten unterschiedlicher Länge konnten einzelne 120°-Rotationen beobachtet werden, wie man sie auch wegen der dreifachen Rotationssymmetrie der γF_1 -Einheit erwarten würde. Ein überraschendes Ergebnis dieser Untersuchungen ist, dass die Effizienz, mit der F_1 -ATPase chemische in mechanische Energie umwandeln kann, nahezu 100% beträgt.

1.3.2. Lineare Motoren: Myosin

Enzyme wie Myosin, Kinesin und Dynein sind lineare Motoren, die die aus der ATP-Hydrolyse freigesetzte Energie in mechanische Arbeit umwandeln und sich so entlang polymerer Substrate bewegen. Beispielsweise gleitet Myosin

entlang der Actinfilamente der Muskel- und anderer Zellen, und Kinesin und Dynein bewegen sich entlang von Mikrotubuli.^[13] Diese Bewegungen resultieren aus einem mechanisch-chemischen Cyclus, bei dem das Motorprotein so an aufeinander folgende Stellen des Substrats bindet, dass es im Mittel zu einer Vorrwärtsbewegung kommt.

Myosin ermöglicht alle unsere willkürlichen (rennen, gehen, heben etc.) sowie alle unwillkürlichen Bewegungen (z.B. den Herzschlag). Es besteht aus zwei großen Köpfen und einem langen, dünnen, fadenförmigen Schwanz. In Muskelzellen ordnen sich viele Myosinmoleküle vernetzt zueinander unter paralleler Ausrichtung der Fäden an. In Muskelzellen befinden sich auch Stränge aus Actin, die als Leitern fungieren, an denen Myosin entlang klettert. Die Köpfe des Myosins stehen von der Oberfläche des so entstandenen Filaments ab wie die Borsten einer Flaschenbürste. Die borstenähnlichen Kopfgruppen ermöglichen die Kontraktion des Muskels. Sie greifen von einem Myosinfilament auf ein benachbartes Actinfilament und binden daran. Der Abbau eines ATP-Moleküls zwingt den Myosinkopf dann in eine vollkommen andere Form. Er knickt in der Nähe des Zentrums ein und zieht das Myosin- am Actinfilament entlang. Dies ist der „Kraftschlag“ der Muskelkontraktion. Bei einer starken Muskelkontraktion finden pro Myosinkopf bis zu fünf Schläge pro Sekunde statt, wobei jeder Schlag das Filament um ca. 10 nm bewegt.

Die Bezeichnung Myosin wird für mindestens 14 Klassen von Proteinen verwendet, die alle auf Actin basierende Motoren enthalten. Bei Myosin II, dem Myosin der Skelettmuskulatur, konnte der Kraftschlag durch optische Methoden auf folgende Weise beobachtet werden^[19] (Abbildung 2): An

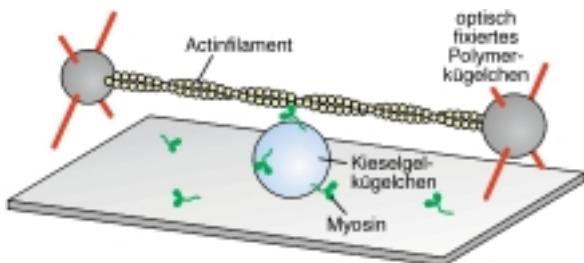


Abbildung 2. Experimentelle Anordnung^[19] zur Beobachtung von einzelnen Myosinmolekülen, die an ein Actinfilament binden und es an sich ziehen. Das Filament wurde an jeder Seite mit einem optisch fixierten Polymerkugelchen versehen. Mit deren Hilfe wurde das Filament gespannt und in die Nähe von oberflächengebundenen Kieselgelkugelchen gebracht, die ihrerseits dünn mit Myosinmolekülen belegt waren. In Anlehnung an Lit. [19] (Copyright[®] MacMillan Magazines Ltd. 1994).

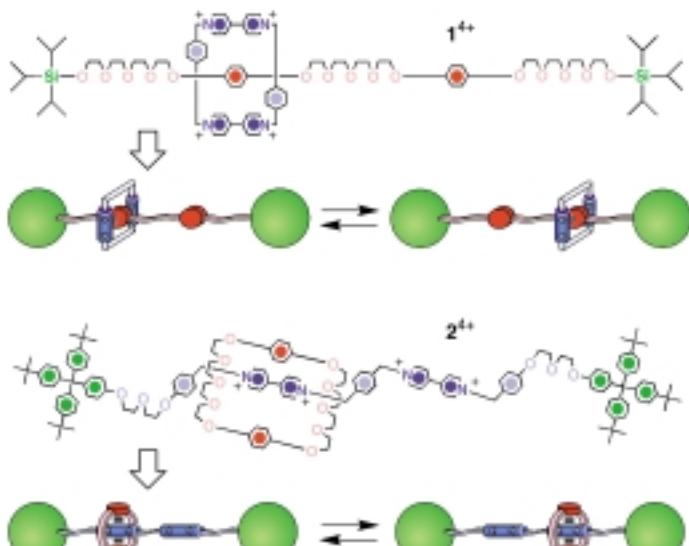
ein Actinfilament wurde an beide Enden jeweils ein Polystyrolkugelchen gebunden, sodass eine hantelförmige Struktur entstand. Beide Kugelchen wurden dann optisch fixiert (optical trap), das Filament straff gezogen und über einer Oberfläche bewegt, auf der sich Kieselgelkugelchen und vereinzelte Myosinmoleküle befanden. Dabei wurden kurzzeitige Auslenkungen der Polystyrolkugelchen parallel zur Filamentachse beobachtet, was dahingehend interpretiert wurde, dass das Myosin an das Filament bindet und es an sich zieht. Diese Versuche ließen jedoch eine Reihe von

Fragen – wie z.B. die nach dem Mechanismus des Motors – unbeantwortet, und so ist dieses Gebiet noch immer Gegenstand intensiver Forschung.^[20] Verschiedene andere biologische Prozesse basieren ebenfalls auf Bewegungen. So bewegt sich beispielsweise die RNA-Polymerase während der Transkription entlang der DNA und fungiert als molekularer Motor. Die Kraft und die Geschwindigkeit einzelner RNA-Polymerasemoleküle konnte vor kurzem gemessen werden.^[21] Ebenso wurde über Beweise für eine konzertierte Arbeitsweise der Kinesin- und Myosin-Motoren berichtet.^[22]

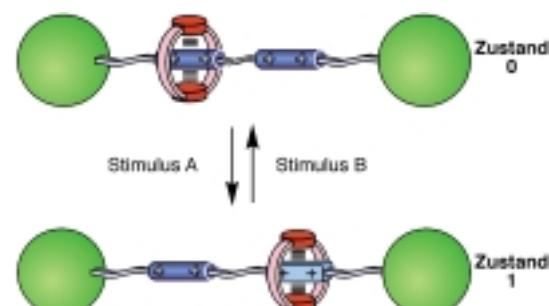
1.4. Ineinander greifende Moleküle als Prototypen künstlicher molekularer Maschinen

Eines der Ziele der supramolekularen Chemie^[5, 11] ist es, organisierte Funktionseinheiten molekularer Dimension zu entwickeln, die dazu in der Lage sind, genau wie die raffinierten Maschinen natürlicher Systeme, Informationen zu interpretieren, zu speichern, zu verarbeiten und weiterzugeben. Die vielleicht tiefgreifendste Auswirkung auf die Kunst der organischen Synthese in jüngerer Zeit kam von der supramolekularen Chemie, in der intermolekulare, nicht-kovalente bindende Wechselwirkungen eine entscheidende Rolle bei der Templatsteuerung von Reaktionen spielen.^[23, 24] Während die *supramolekulare Synthese* zur Herstellung von *Rotaxanen*^[25, 26] unter thermodynamischer Kontrolle geführt hat, erlaubte die *supramolekular unterstützte molekulare Synthese* sowohl unter kinetischer als auch unter thermodynamischer Kontrolle^[27] die Synthese von *Catenanen*^[25, 26] und *Rotaxanen*. Wie auch bei natürlichen Systemen, lieferte die *Selbstorganisation*,^[28] sowohl die im engeren Sinne als auch die kovalent modifizierte, die Triebkraft für die Entwicklung einer *synthetischen supramolekularen Chemie*,^[29] die heute soweit gereift ist, dass die Synthese von *Catenanen* und *Rotaxanen* eine Routineangelegenheit ist.

Ein *[2]Rotaxan*^[25, 26] ist ein Molekül, das aus einer makrocyclischen und einer hantelförmigen Komponente besteht. Der Makrocyclus umschließt den linearen, stäbchenförmigen Teil der Hantel und wird von zwei sperrigen Endgruppen („Stopfern“) mechanisch daran gehindert sich abzufädeln. Die beiden Komponenten können daher nicht voneinander dissoziieren, obwohl sie nicht kovalent miteinander verbunden sind. Trägt das durch templatgesteuerte Synthese^[23, 24] erhaltene *[2]Rotaxan* auf der Achse der Hantel zwei identische Bindungsstellen, resultiert ein entarteter, cokonformativer^[30] Gleichgewichtszustand, in dem der Makrocyclus entlang der Achse der Hantel hin und her gleiten kann. Ein solches Molekül ist ein *molekulares Shuttle*.^[31, 32] In Schema 1 sind zwei Beispiele^[31, 33] für *[2]Rotaxane* dargestellt, die sich wie entartete, molekulare Shuttle verhalten. Sind die beiden Bindungsstellen der Hantel konstitutionell unterschiedlich, liegt das *[2]Rotaxan* in Form zwei verschiedener, miteinander im Gleichgewicht stehender Cokonformere^[30] vor, deren Populationen ihre relative Freie Energie widerspiegeln und die sich hauptsächlich aus den Stärken der jeweiligen nicht-kovalenten bindenden Wechselwirkungen im Molekül ergeben. In der schematischen Darstellung in Schema 2 wurde angenommen, dass das molekulare Shuttle vorzugsweise im

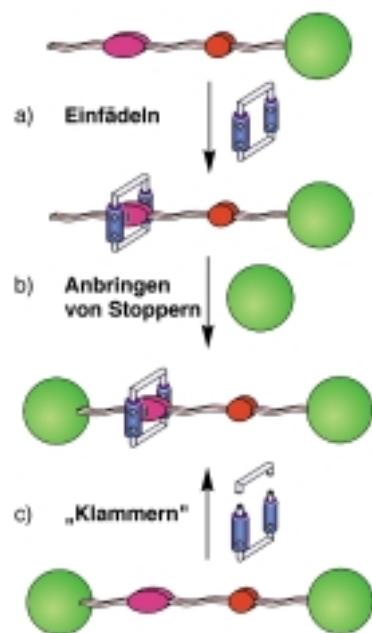


Schema 1. Im *[2]Rotaxan 1⁴⁺* pendelt das Bipyridinium-Cyclophan^[31] mit einer Frequenz von ca. 2000 s⁻¹ in (CD₃)₂CO bei Raumtemperatur von einer 1,4-Dioxobenzolbindungsstelle zur anderen. Im *[2]Rotaxan 2⁴⁺* pendelt der makrocyclische Polyether mit den 1,4-Dioxobenzoleinheiten unter den gleichen Bedingungen ca. 300000-mal pro Sekunde von einer Bipyridiniumbindungsstelle zur anderen.



Schema 2. Die beiden Cokonformere eines *[2]Rotaxans* mit zwei unterschiedlichen Bindungsstellen im hantelförmigen Teil^[31] lassen sich durch geeignete externe Stimuli ineinander überführen.

„Zustand 0“ verweilt, bis ein Stimulus die stärkere der beiden Bindungsstellen „abschaltet“ und den Makrocyclus so dazu bringt, sich zur zweiten, schwächeren Bindungsstelle, dem „Zustand 1“, zu bewegen. In geeignet konstruierten *[2]Rotaxanen* kann dieser nichtentartete Prozess reversibel gesteuert werden,^[10p,q,t,v,y, 34] wobei man entweder chemische, elektro-chemische oder photochemische Stimuli verwendet. Sowohl Protonierung/Deprotonierung als auch Oxidation/Reduktion können dazu genutzt werden, die stereoelektronischen Eigen-schaften einer der beiden Bindungsstellen reversibel zu verändern, um auf diese Weise ihre relative Fähigkeit, nicht-kovalente Bindungen einzugehen, zu modulieren. Durch Aus- und Wiedereinschalten der Bindungseigenschaften einer der beiden Bindungsstellen können die relativen Anteile der beiden Spezies reversibel kontrolliert werden. Steuerbare molekulare Shuttle dieser Art lassen sich durch Selbstorga-nisation unter Nutzung verschiedener Strategien der templat-gesteuerten Synthese^[23, 24] zusammenbauen. In einem Fall wird zunächst eine lineare Halbhantel mit Hilfe von nicht-kovalenten bindenden Wechselwirkungen durch das Zentrum eines vorgefertigten Makrocyclus gefädelt (Schema 3,



Schema 3. Das Einfädeln (a) mit nachfolgendem Anbringen von Stopfern (b) sowie das Verfahren des Klemmerns^[28c] bei der templatunterstützten [2]Rotaxan-Synthese.

Schritt a) und anschließend der Stopfer durch kovalente Verknüpfung einer sperrigen Gruppe mit dem freien Ende des so erhaltenen *Pseudorotaxans*^[35] angebracht (Schritt b). In einem anderen Fall (Schritt c) wird der Makrocyclus, wiederum unter Nutzung nichtkovalenter bindender Wechselwirkungen, um die vorgefertigte Hantel herum geklammert. Sowohl das Verfahren des Einfädelns und Anbringen von Stopfern als auch das des Klemmerns (clipping) sind Beispiele für eine supramolekulare unterstützte molekulare Synthese. Ein Beispiel für eine supramolekulare (nichtkovalente) Synthese^[29] ist das „Schlüpfen“ (slippage).^[36] Dabei werden die makrocyclische und die hantelförmige Komponente separat synthetisiert. Erhitzt man die beiden Spezies zusammen in Lösung, schlüpft der Makrocyclus über die Endgruppen der Hantel und bildet so das molekulare Shuttle. Wird die Lösung gekühlt, bleibt der Makrocyclus aus thermodynamischen Gründen (stabilisierende nichtkovalente bindende Wechselwirkungen) auf der Hantel aufgefädelt (Abbildung 3).

Ein *[2]Catenan*^[25, 26] ist ein Molekül, das aus zwei ineinander greifenden makrocyclischen Komponenten besteht. Die beiden Makrocyclen sind nicht kovalent miteinander verbunden, sondern mechanisch, sodass sie nicht dissoziieren können. Werden in einer templatgesteuerten Synthese^[23, 24] in einem der Makrocyclen zwei identische Bindungsstellen untergebracht, dann kann das daraus entstehende *[2]Catenan* einen entarteten, cokonformativen^[30] Wechsel eingehen, wenn einer der Makrocyclen durch das Innere des anderen rotiert und umgekehrt.^[37] Ein Beispiel^[38] für ein solches entartetes *[2]Catenan* ist in Schema 4 dargestellt, in der neben den dynamischen Prozessen in Lösung auch die Struktur im Festkörper abgebildet sind. Enthält einer der Makrocyclen zwei unterschiedliche Bindungsstellen, besteht die Möglichkeit, die dynamischen Prozesse dieser schaltbaren *[2]Catenane*

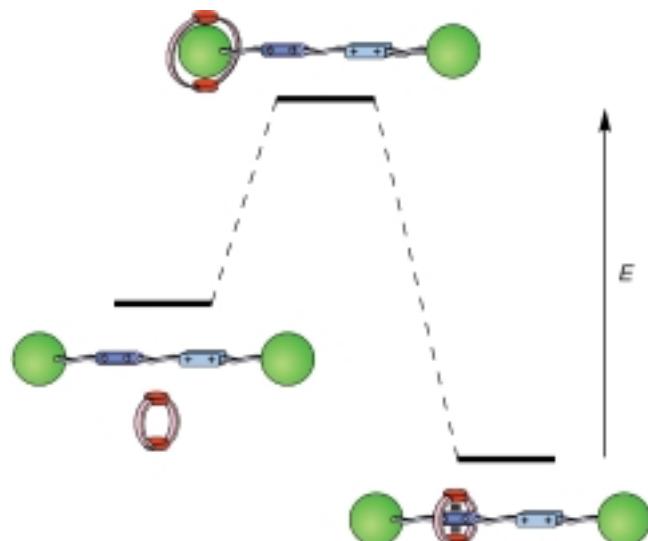
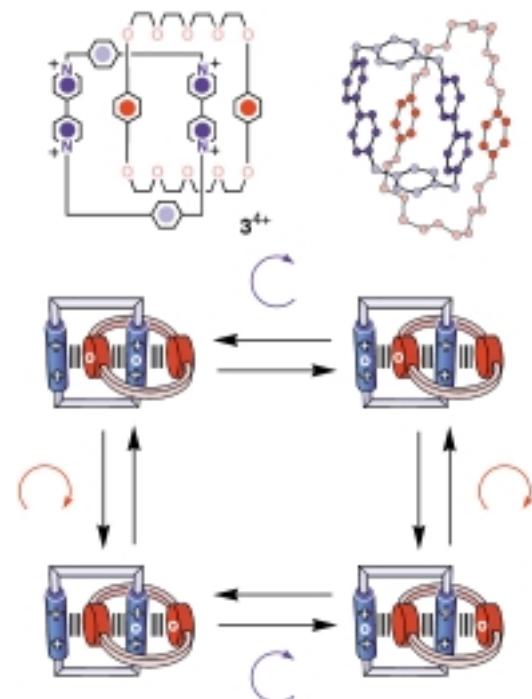
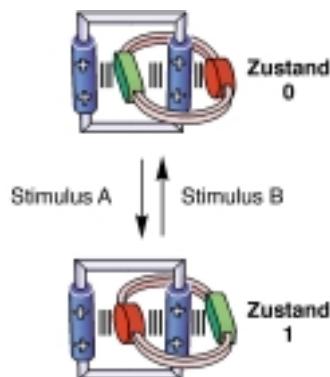


Abbildung 3. Die Änderung der Energie beim Schlüpfen^[36] eines Makrocyclus über die Endgruppen (Stopper) einer hantelförmigen Verbindung.



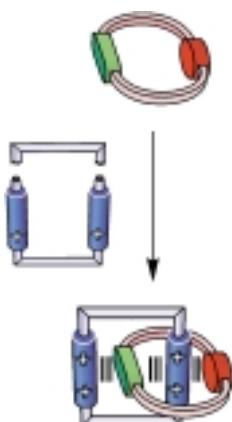
Schema 4. Die Struktur des *[2]Catenans* 3^{4+} im Festkörper und die dynamischen Prozesse dieses Moleküls,^[38] die Rotation einer makrocyclischen Komponente durch das Innere der anderen,^[26b] in Lösung.

ganz ähnlich wie bei den molekularen Shuttles zu steuern (Schema 5).^[10p,q,v,y, 39, 40] Im Prinzip besteht die Voraussetzung dafür, dass zwischen den Zuständen 1 und 0 in derartigen *[2]Catenanen* geschaltet werden kann, darin, dass die „symmetrische“ makrocyclische Komponente bevorzugt eine der beiden voneinander verschiedenen Bindungsstellen der „asymmetrischen“ Komponente umringt. Beide Cokonformationen^[30] werden durch nichtkovalente bindende Wechselwirkungen zwischen den Komponenten stabilisiert. Für die gegenseitige Umwandlung der Cokonformationen ineinander muss der „asymmetrische“ Makrocyclus durch das Innere des „symmetrischen“ rotieren. In Lösung wird das Gleichgewicht



Schema 5. Die beiden Cokonformere eines [2]Catenans mit zwei unterschiedlichen Bindungsstellen in einer der beiden makrocyclischen Komponenten lassen sich durch geeignete Stimuli ineinander überführen.

zwischen den beiden Cokonformeren durch die relative Größenordnung der nichtkovalenten bindenden Wechselwirkungen zwischen den beiden Komponenten bestimmt. Durch Aus- und Wiedereinschalten der Bindungseigenschaften einer der beiden Bindungsstellen des „asymmetrischen“ Makrocyclus, können die relativen Anteile der beiden Spezies reversibel gesteuert werden. Sowohl die Komplexierung/Dekomplexierung von Metallionen oder von neutralen organischen Molekülen als auch die Protonierung/Deprotonierung, aber auch Oxidations-/Reduktionsprozesse können dazu genutzt werden, die stereoelektronischen Eigenschaften einer der beiden Bindungsstellen reversibel zu verändern, um auf diese Weise ihre Fähigkeit, nichtkovalente Bindungen einzugehen, zu modulieren. Diese schaltbaren [2]Catenane können durch die in Schema 6 dargestellte templatgesteuerte Synthese^[23, 24] erhalten werden. Dabei wird einer der beiden Makrocyclen vorgefertigt und der andere unter Nutzung nichtkovalenter bindender Wechselwirkungen in einer supramolekularen unterstützten molekularen Synthese um den ersten herum geklammert.

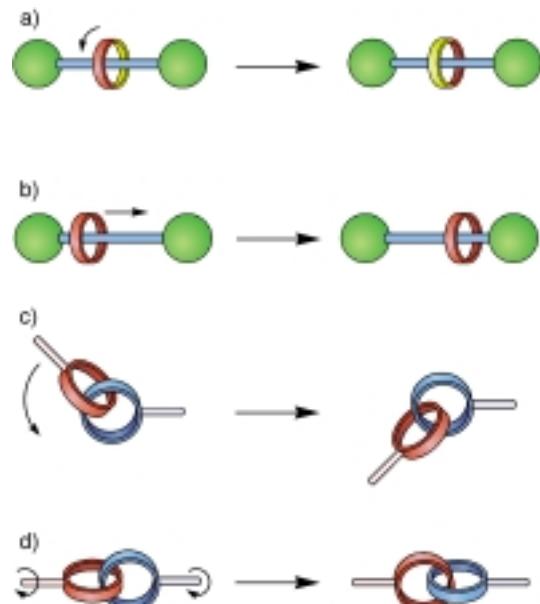


Schema 6. Das Klammerverfahren^[25c] der templatunterstützten [2]Catenan-Synthese.

Eine Vielzahl von Bindungsstellen und nichtkovalenten bindenden Wechselwirkungen^[25, 26] wurde bei der kovalenten Synthese von Rotaxanen und Catenanen herangezogen. Beispiele für Template bei der Herstellung ineinander greifender Moleküle sind 1) Cyclodextrine, die organische Moleküle in wässriger Lösung binden können, 2) Kronenether, die Metallkationen oder sekundäre Dialkylammoniumionen binden können, sowie 3) Amidgruppen, die Wasserstoffbrückenbindungen eingehen können. Für die Entwicklung molekularer Maschinen sind jedoch besonders Rotaxane und Catenane mit eingebauten redox- oder photoaktiven Einheiten in einer, beiden oder gar in allen ineinander greifenden Komponenten interessant.^[10p,q,t,v,y] Die vielversprechendsten Synthesestrategien zur Herstellung molekularer Maschinen auf der Basis von ineinander greifenden Molekü-

len sind daher solche, bei denen Übergangsmetalle oder komplementäre π -elektronenreiche und π -elektronenarme Bindungsstellen als Template genutzt werden. So wurde die geometrisch definierte Koordination von Übergangsmetallen durch organische Liganden für die templatunterstützte Synthese von Rotaxanen und Catenanen auf Phenanthrolinbasis genutzt.^[25b, 26b-d] Die redox- und photoaktiven Metallzentren, die in den so entstehenden ineinander greifenden Molekülen eingelagert sind, eröffnen die Möglichkeit, diese photochemisch oder elektrochemisch zu stimulieren.^[10q,r,x] In ähnlicher Weise wurde die Fähigkeit von Bipyridiniumbindungsstellen, π - π - und C–H \cdots O-Wechselwirkungen mit Polyethern einzugehen, die π -elektronenreiche Bindungsstellen aufweisen, zum thermodynamisch oder kinetisch kontrollierten^[27] Selbstaufbau von Rotaxanen und Catenanen genutzt.^[25b, 26g,h,j-l,n,o] Das Vorliegen redoxaktiver π -elektronenreicher und π -elektronenärmer Einheiten macht diese ineinander greifenden Moleküle zu idealen Kandidaten für den Aufbau molekularer Maschinen.^[10a,b,h,i,p,y]

Die cokonformativen Veränderungen bei Rotaxanen und Catenanen erinnern an die mechanischen Bewegungen makroskopischer Maschinen.^[10p,q] In einem [2]Rotaxan kann das „Rad“ um die „Achse“ herum rotieren oder sich an ihr entlang bewegen (Schema 7a bzw. b). In einem [2]Catenan



Schema 7. Ausgewählte dynamische Prozesse^[10q] von [2]Rotaxanen (a und b) sowie von [2]Catenanen (c und d).

erinnert die Bewegung des einen Rings relativ zum anderen an ein Kugelgelenk (Schema 7c). Dreht man dagegen den einen Ring um die Hauptachse des [2]Catenans (Schema 7d) zwingt man den anderen Ring wie in einem Universalgelenk (Kardangelenk) zu einer Rotation in dieselbe Richtung.^[41]

1.5. Pseudorotaxane als Prototypen künstlicher molekularer Maschinen

Supramolekulare Komplexe sind viel versprechende Systeme zum Bau einfacher molekularer Maschinen, da man sie

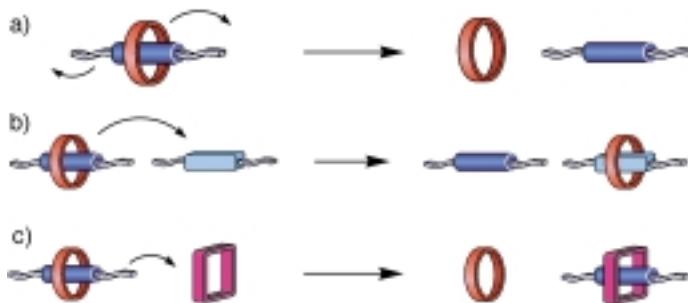
gezielt in die freien Bestandteile dissoziieren lassen kann, diese aber auch wieder durch geeignete Stimulation zusammenfügen kann. Supramolekulare Komplexe sind aber auch deswegen von beträchtlichem Interesse, da sie unter thermodynamischer Kontrolle durch einfaches Vermischen der molekularen Komponenten in Lösung synthetisiert werden können. Die besondere Herausforderung an die Chemiker, die sich mit diesem speziellen Verfahren zur Herstellung molekularer Maschinen befassen, liegt in der „Programmierung“ des Systems, d.h. in dem Design und der Synthese der Komponenten, die in ihren Strukturen die zur Konstruktion der gewünschten supramolekularen Architekturen notwendigen Informationen enthalten.^[5, 11]

Im Hinblick auf molekulare Maschinen gehören Pseudorotaxane zu den interessantesten Komplexverbindungen.^[35] Das liegt daran, dass Pseudorotaxane reversibel in einen freien ringförmigen Wirt und einen ungebundenen fadenförmigen Gast dissoziieren und diese wieder assoziieren können, und es so zu Aus- und Wiedereinfädelbewegungen kommt. Einige der molekularen Bewegungen, zu denen Pseudorotaxanen in der Lage sind, sind in Schema 8 dargestellt. Neben

stoffbrückenbindungen können leicht durch Zugabe einer Base, die stark genug ist, das Ammoniumzentrum zu deprotonieren, gebrochen werden. Mit einer Säure kann eine solche Bindung durch Protonierung der Aminfunktion wiederhergestellt werden. In supramolekularen Komplexen, die auf Wasserstoffbrückenbindungen basieren, lassen sich daher mechanische Bewegungen durch chemische Stimulation (Säure/Base) herbeiführen. Beruhen die supramolekularen Komplexe hingegen auf Donor/Acceptor-Wechselwirkungen, lassen sich diese durch Oxidation der Donorkomponente oder durch Reduktion der Acceptorkomponente schwächen. Eine Reduktion des Elektronenacceptors geht dabei einher mit einer Schwächung der C–H…O-Wasserstoffbrückenbindungen, die häufig in supramolekularen Komplexen dieser Art auftreten. In den meisten Fällen lassen sich die Donor/Acceptor-Wechselwirkungen durch den umgekehrten Redoxprozess wiederherstellen. Die Oxidations- und Reduktionsvorgänge, die für die Dissoziation/Assoziation supramolekularer Komplexe benötigt werden, können auf chemische, photochemische oder elektrochemische Weise realisiert werden.

1.6. Grundtypen molekularer Maschinen

Ordnen und Strukturieren sind zwar ein wesentlicher Teil jeder sinnvollen Diskussion, doch ist dies bei der Erörterung chemischer Systeme nicht immer einfach. Das hängt mit der Komplexität dieser Systeme zusammen, die sich aus deren mehrdimensionalem Charakter ergibt. Künstliche molekulare Maschinen sind hier keine Ausnahme. Nichtsdestotrotz kann zumindest eine eindeutige Einteilung in verschiedene Typen künstlicher molekularer Maschinen getroffen werden, und zwar, 1) ob die betreffenden Komponenten lediglich um kovalente, zumeist Einfach- oder partielle Doppelbindungen in konventionellen Molekülen, rotieren oder 2) ob sie an topologischen oder anderen geometrischen Veränderungen in ineinander greifenden Molekülen wie Catenanen oder Rotaxanen teilnehmen. Zur Unterscheidung dieser fundamental unterschiedlichen Arten von Bewegung innerhalb von Molekülen werden in diesem Aufsatz die Begriffe Konformation und Cokonformation verwendet. Neben den üblichen kovalenten und nichtkovalenten Bindungen werden für cokonformativ Positionenänderungen der beteiligten Komponenten zusätzlich mechanische Bindungen benötigt. Es ist sinnvoll, diese Terminologie nicht nur im molekularen, sondern auch im supramolekularen Bereich anzuwenden, sodass z.B. auch die Pseudorotaxane als Systeme aufgefasst werden können, die durch cokonformative Änderungen zwischen ihren komplexierten und nichtkomplexierten Zuständen hin- und herwechseln. Eine zweite eindeutige Einteilung, die im Hinblick auf die Fähigkeit von Molekülen und Supramolekülen, als Schalter zu fungieren, gemacht werden kann, betrifft die Art des Stimulus, mit der diese Systeme zu inneren Bewegungen angeregt werden können. Es hat sich beim Verfassen dieses Aufsatzes als nützlich erwiesen, die Anregungsmechanismen nach Art des eingesetzten „Brennstoffes“ in chemische, elektrochemische und photochemische zu unterteilen. Auf diese willkürliche Weise haben wir unsere Diskussion künstlicher molekularer Maschinen einigermaßen strukturieren und ordnen können.



Schema 8. a) Die Dissoziation eines Pseudorotaxans, b) der Austausch des Fadens gegen einen anderen und c) der Austausch des Makrocyclus gegen einen anderen.^[10y]

dem einfachen Aus- und wieder Einfädeln (Schema 8a) lassen sich auch komplexere Bewegungsabläufe realisieren. In einem chemischen System aus einem Makrocyclus und zwei fadenförmigen Spezies kann man durch ein geeignetes Steuersignal wählen, welcher der beiden Fäden durch den Ring gleitet (Schema 8b). Ganz ähnlich lässt sich im umgekehrten Fall durch einen entsprechenden Stimulus steuern, welcher der beiden Ringe auf einen bestimmten Faden aufgefädelt wird (Schema 8c). Die Untersuchung derartiger Systeme ist dabei nicht nur reiner Selbstzweck, sondern hilft auch beim Entwurf komplexerer molekularer Maschinen auf der Grundlage von Rotaxanen und Catenanen (siehe Abschnitt 3).

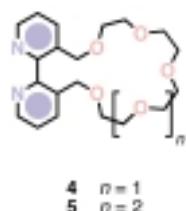
Der externe Stimulus, der zum Betreiben solch rudimentärer molekularer Maschinen eingesetzt wird, muss dazu in der Lage sein, die nichtkovalenten bindenden Kräfte, die den zunächst vorliegenden supramolekularen Komplex zusammenhalten, abzuschwächen. Die Art dieses Stimulus hängt daher von der Natur dieser Bindungskräfte ab. Die Mehrzahl der bislang untersuchten Komplexe basiert auf $^+N-H\cdots O$ - und $C-H\cdots O$ -Wasserstoffbrückenbindungen oder aus einer Kombination aus $C-H\cdots O$ -Wasserstoffbrückenbindungen und π -Elektronendonor/-acceptor-Wechselwirkungen (Charge-Transfer-Wechselwirkungen).^[10a,b,h,i,p,y] $^+N-H\cdots O$ -Wasser-

2. Künstliche molekulare Maschinen auf der Basis konformativer Bewegungen

2.1. Chemisch induzierte konformative Bewegungen

2.1.1. Ein/Aus-Schalter auf der Basis allosterischer Effekte

In der Enzymologie verursachen die durch Bindung herbeigeführten, konformativen Veränderungen Wechselwirkungen zwischen weit auseinanderliegenden Stellen eines Moleküls (allostatische Effekte) und eröffnen so eine Möglichkeit, die Aktivität von Enzymen zu regulieren. Zu den frühesten Beispielen^[42] künstlicher, chemisch induzierter Konformationsänderungen in nichtnatürlichen Molekülen mit allosterischem Verhalten zählen die Verbindungen **4** und **5** (Schema 9). Diese zeichnen sich 1) durch eine aktive Bindungsstelle sowie 2) einen allostatischen, entfernt liegenden Bereich aus und 3) dadurch, dass die Bindungsinformation von einer Stelle zur anderen über Konformationsänderungen übertragen wird. In den ditopen Rezeptoren **4** und **5** sind die 2,2'-Bipyridin- und die Kronenetherbindungsstelle nicht unabhängig voneinander, obwohl sie räumlich und elektronisch voneinander getrennt sind. Die Chelatisierung von Metallionen durch die 2,2'-Bipyridin-

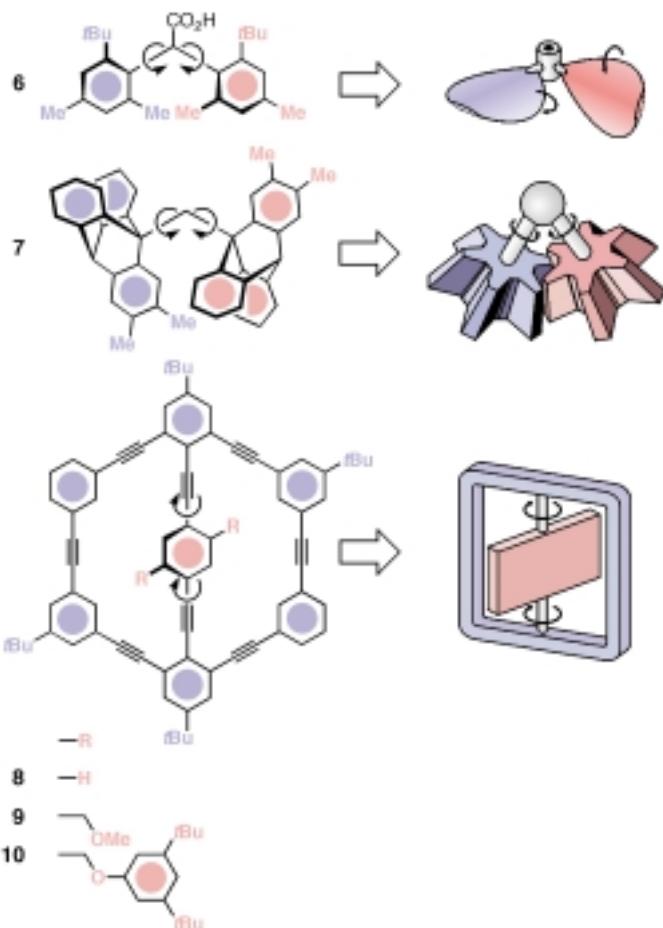


Schema 9. Die ditopen Rezeptoren **4** und **5**,^[42] in denen Konformationsänderungen, die durch die Koordination eines Metallions herbeigeführt wurden, die Bindungseigenschaften einer zweiten, entfernten Bindungsstelle beeinflussen.

gruppierung zwingt die aromatischen Ringe in eine coplanare Anordnung und bringt die 3- und die 3'-Position der Bipyridyleinheit näher zusammen. Die Chelatisierung beeinträchtigt daher die konformative Flexibilität des Kronenethers und verändert dadurch dessen Affinität gegenüber Metallionen. Im Fall von Verbindung **4** ist die Veränderung der Selektivität relativ gering (etwa vierfach für K^+).^[42b] Bei Verbindung **5** hingegen, die einen größeren Kronenether aufweist, wird die Fähigkeit des Makrocyclus, $Hg(CF_3)_2$ in einer Pseudorotaxan-artigen Weise zu binden, durch die Koordination von Pd^{2+} an die Bipyridylbindungsstelle erheblich beeinträchtigt (Ein/Aus-Schalter).^[42c]

2.1.2. Chemische Rotoren

Die korrelierte Rotation sperriger Gruppen in sterisch überfrachteten Molekülen kann als Vorstufe für die Entwicklung molekularer Propeller und Getriebe betrachtet werden.^[43] Ein Molekül, in dem zwei sperrige Arylringe an einem „fokalen“ Atom angebracht sind, ist das molekulare Äquivalent eines makroskopischen, zweiblättrigen Propellers. Das Diarylessigsäurederivat **6** (Schema 10) weist zwei identische Arylringe an demselben Atom auf.^[44] Die Rotation eines Ringes um die Einfachbindung zum fokalen Methinkohlenstoff zwingt^[44, 45] den anderen Ring zu einer Drehung in die umgekehrte Richtung. Dreht sich daher ein Ring im Uhrzeigersinn, muss der andere gegen den Uhrzeigersinn rotieren und umgekehrt. Der Mechanismus dieser gekoppelten, disrotatorischen Bewegung wurde als Zahnradmechanismus be-



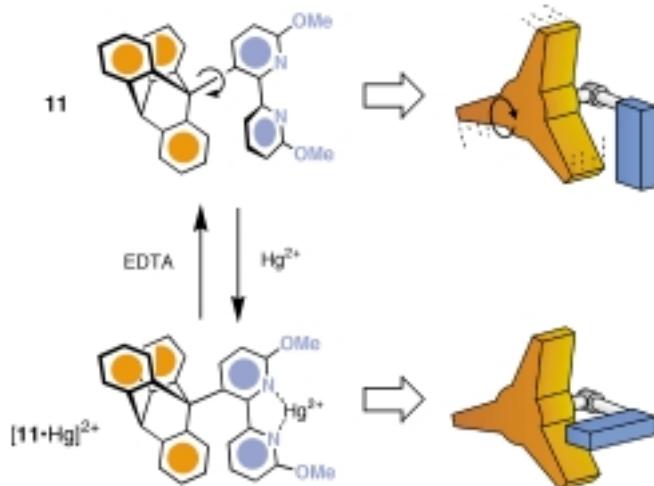
Schema 10. Der molekulare Propeller **6**,^[44] das molekulare Getriebe **7**,^[47c] sowie die molekularen Drehkreuze **8**–**10**.^[49]

zeichnet.^[46] Ebenso wurden die gekoppelten Bewegungen zweier chemischer Rotoren dazu genutzt, *molekulare Getriebe* aus Triptycylringen zu entwerfen.^[47, 48] So besteht das molekulare Getriebe **7**^[47c] (Schema 10) aus zwei 9-Triptycylring-Systemen, die durch eine Methylenbrücke miteinander verbunden sind. Die Arylringe der beiden Triptycene sind miteinander verzahnt wie die Nuten in einem ineinander greifenden Kegelradgetriebe. Daher sind die Rotationen der Triptycyleinheiten um die Einfachbindungen, die sie mit der fokalen Methylengruppe verbinden, gekoppelt. Dreht sich eine Triptycylgruppe im Uhrzeigersinn, muss sich die andere entgegengesetzt drehen und umgekehrt. Eine weitere interessante Gruppe chemischer Rotoren sind die in Schema 10 gezeigten makrobicyclischen Moleküle **8**–**10**.^[49] Der zentrale Phenylring von **8** kann um seine Achse rotieren. Diese konformativen Bewegungen erinnern an die Drehung einer Spindel in einem Drehkreuz,^[50] und so wurde diese Verbindung als *molekulares Drehkreuz* bezeichnet. Die dynamischen Prozesse des molekularen Drehkreuzes werden maßgeblich von der Größe der Reste *R* am zentralen *p*-Phenylring beeinflusst. So lassen sich bei **9** zwei entartete Konformationen durch Tieftemperatur-¹H-NMR-Spektroskopie nachweisen. Bei Raumtemperatur dagegen ist die Rotation um die zentrale Achse von **9** auf der NMR-Zeitskala schnell, die Barriere der Freien Energie für diesen Prozess beträgt 13.4 kcal mol⁻¹. Dagegen tritt eine solche Rotation in

10 selbst dann nicht auf, wenn Lösungen von **10** auf hohe Temperaturen erhitzt werden. In diesem Fall sind die Substituenten am zentralen *p*-Phenylring viel zu sperrig, um durch das Innere des makrobicyclischen Ringsystems hindurchschwingen zu können.

Die Rotationen der chemischen Rotoren **6–9** sind, wie in den meisten konformativen Bewegungen von Molekülen mit Einfachbindungen, spontan.^[51] Im Unterschied dazu müssen die großen Auslenkungen, die von richtigen molekularen Maschinen verlangt werden, kontrollierbar sein.

Ein Beispiel für einen chemisch kontrollierbaren Rotor^[52] ist die in Schema 11 gezeigte Verbindung **11**, die aus einem 9-Triptycylringsystem und einer 2,2'-Bipyridyleinheit besteht.

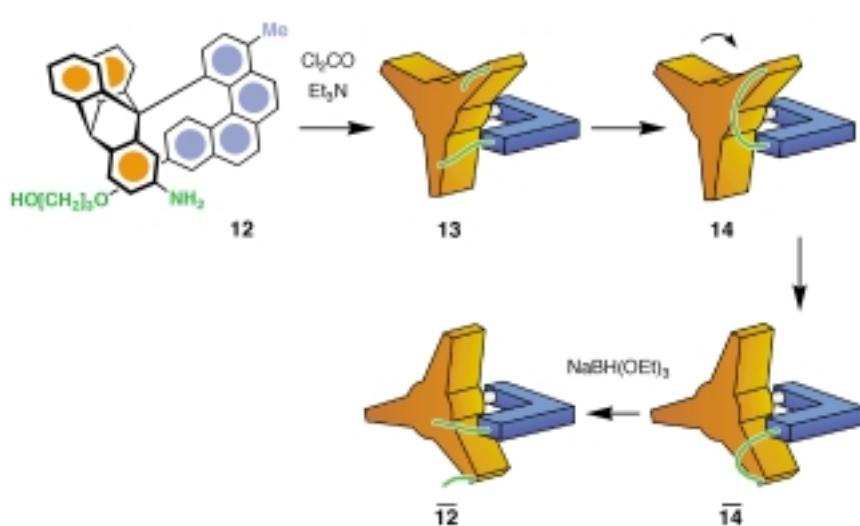


Schema 11. Die molekulare Bremse **11**^[52] ist angezogen, wenn ein Hg^{2+} -Ion durch den 2,2'-Bipyridiniumliganden gebunden wird, und wird durch Zugabe von EDTA, die das Metallion stärker koordiniert, wieder gelöst ($(\text{CD}_3)_2\text{CO}$, 303 K).

Die Rotation um die Einfachbindung, die diese beiden Einheiten miteinander verbindet, ist in $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ bei 303 K schnell auf der ^1H -NMR-Zeitskala. Daher lassen sich unter diesen Bedingungen im ^1H -NMR-Spektrum lediglich vier Signalsätze für die aromatischen Protonen des 9-Triptycylringsystems beobachten. Will man den dynamischen Prozess verlangsamen, muss die Probe auf 193 K abgekühlt werden. Bei dieser Temperatur sind die zwölf aromatischen Protonen der Triptycyleinheit nicht äquivalent. Nach Zugabe von $\text{Hg}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_2$ zu einer $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ -Lösung von **11** ist das Metallion an dessen Bipyridineinheit koordiniert. Als Folge davon ist die Einheit in dieser Konformation eingefroren, und die Raumtemperatur- ^1H -NMR-Spektren (303 K) unterscheiden sich stark von denen, die vor der Metallzugabe aufgenommen wurden. Nach der Chelatisierung ist das Singulett der Protonen der Methoxygruppe am disubstituierten Pyridinring um +2.02 ppm tiefeldverschoben. Auch sind die Signale der

aromatischen Protonen des Triptycylsystems stark verbreitert. Bereits bei 243 K ist die Rotation um die Einfachbindung zwischen Triptycyl- und Bipyridyleinheit langsam genug, dass einige der aromatischen Protonen der 9-Triptycylgruppe nicht äquivalent sind. Diese Befunde deuten darauf hin, dass die in dieser Konformation eingefrorene 2,2'-Bipyridyleinheit die Rotation des 9-Triptycylringsystems unterbindet. Die *molekulare Bremse* kann wieder gelöst werden, indem man N,N,N',N' -Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA) zu der $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ -Lösung von $[\mathbf{11} \cdot \text{Hg}]^{2+}$ hinzufügt. Durch Entfernen des Metalls aus der Bipyridinkoordination wird die Bremse gelöst und so die innermolekulare Beweglichkeit des Bipyridins wiederhergestellt.

Um einen chemischen Rotor herzustellen, der sich ausschließlich in eine Richtung^[53] dreht, wurde das Design der molekularen Bremse **11** modifiziert, indem die 2,2'-Bipyridineinheit durch Helicene geeigneter Länge ersetzt wurde.^[54] Auf diese Weise wurde die an eine Ratsche erinnernde gerichtete Rotation um die Einfachbindung zwischen dem 9-Triptycylringsystem und einem [4]Helicen verwirklicht.^[55] Dabei unterbindet die sterische Hinderung durch die [4]Helicengruppe in **12** (Schema 12) die Rotation um die Einfachbindung zur Triptycylgruppe. Die Umsetzung von **12** mit Cl_2CO und Et_3N führt zum Isocyanat **13**. Die intramolekulare Reaktion zwischen Hydroxy- und Isocyanatgruppe liefert das Urethan **14** in einer stark gespannten Konformation. Diese Spannung kann durch eine Drehung des 9-Triptycylsystems im Uhrzeigersinn um die Einfachbindung zum [4]Helicen abgebaut werden. Die Spaltung des Urethans liefert wieder **12**, diesmal jedoch in einer Konformation, die von der ursprünglichen verschieden ist. Diese neue Konformation ist das Ergebnis einer durch die Bildung einer kovalenten Bindung initiierten gerichteten Drehung um 120° . Dieser Prozess kann ^1H -NMR-spektroskopisch anhand des Signals des Brückenkopfprotons des 9-Triptycylsystems verfolgt werden. Die schnelle Umwandlung von **12** in **14** geht einher mit einer Tiefeldverschiebung des Singulets dieses Protons. Die sich anschließende gerichtete Rotation führt zur Abnahme

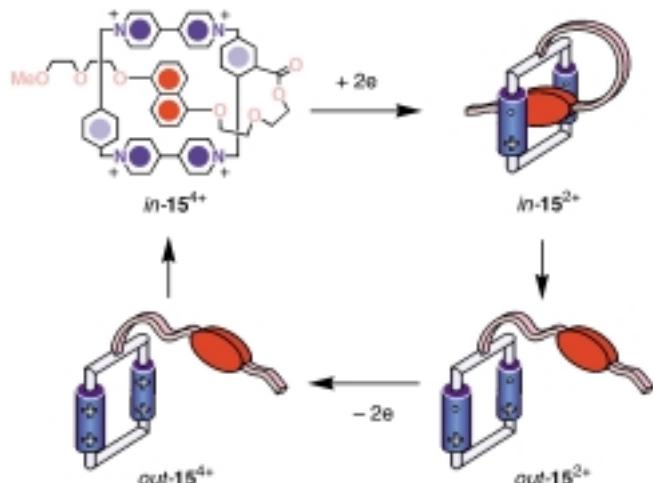


Schema 12. Die Rotation um die Einfachbindung (CDCl_3 , 295 K) zwischen dem 9-Triptycylsystem und der [4]Helicengruppe im chemischen Rotor **12** wird durch die Bildung einer kovalenten Bindung unterstützt und verläuft ausschließlich in eine Richtung.^[55]

der Intensität dieses Signals und gleichzeitig zum allmählichen Auftreten eines anderen Singulets. Nach ca. 6 h ist die Konformationsänderung nahezu abgeschlossen.

2.2. Elektrochemisch induzierte konformative Bewegungen

Konformative Veränderungen können in geeignet konstruierten, selbstkomplexierenden Molekülen auch elektrochemisch induziert werden.^[56] Ein Beispiel dafür ist Verbindung **in-15⁴⁺** (Schema 13), die aus einem π -elektronenarmen



Schema 13. Die Bewegung des π -elektronenreichen, fadenförmigen Teils der selbstkomplexierenden Verbindung **15⁴⁺** kann in MeCN-Lösung bei 298 K elektrochemisch durch Reduktion/Oxidation der Bipyridiniumeinheiten der π -elektronenarmen makrocyclischen Kopfgruppe herbeigeführt werden.^[57]

Kopf- und einem π -elektronenreichen Schwanzteil besteht.^[57, 58] In Lösung fädet sich der Schwanz durch das Innere seines eigenen Kopfteils, und positioniert so das 1,5-Dioxynaphthalinsystem zwischen den beiden Bipyridiniumeinheiten. Diese Konformation wird durch π - π -Stapelwechselwirkungen zwischen den komplementären π -elektronenreichen und π -elektronenarmen aromatischen Gruppen sowie durch C–H \cdots O-Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den α -Bipyridinium-Wasserstoffatomen und den Polyether-Sauerstoffatomen stabilisiert. Damit in Einklang ist die Absorptionsbande im sichtbaren Bereich bei 515 nm in MeCN Lösungen von **in-15⁴⁺** bei 298 K, die von Charge-Transfer-Wechselwirkungen zwischen dem 1,5-Dioxynaphthalinring-System und den diesen sandwichartig umgebenden Bipyridiniumeinheiten herröhrt. Die Absorption dieser Bande nimmt linear mit steigender Konzentration zu. Ein solches Verhalten ähnelt in bemerkenswerter Weise dem eines selbstkomplexierten Modellsystems,^[57] das an seinem Fadenende eine sperrige Endgruppe trägt. Dieser Stopper verhindert ein Ausfädeln des Fadens, weshalb diese Modellverbindung lediglich in einer selbstkomplexierten Konformation vorliegen kann. Die Ähnlichkeiten in den Absorptionsspektren von **in-15⁴⁺** und dieser Modellverbindung deuten darauf hin, dass auch **in-15⁴⁺** in Lösung ausschließlich in der selbstkomplexe-

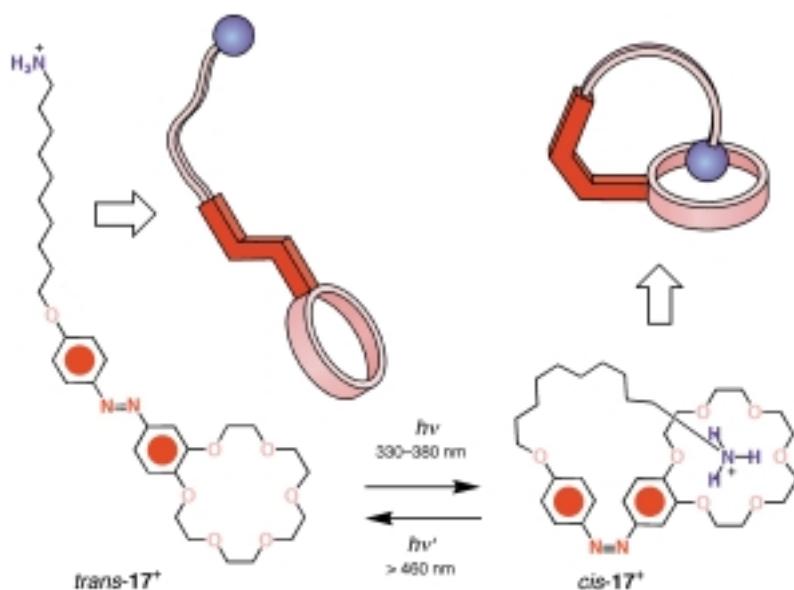
xierten Form vorliegt. Das Cyclovoltammogramm von **in-15⁴⁺** zeigt zwei reversible Zweielektronenreduktionen. Die erste (−0.35 V gegen gesättigte Kalomelektrode (SCE)) entspricht der gleichzeitigen Aufnahme von je einem Elektron durch die beiden Bipyridiniumeinheiten, die zweite (−0.71 V) der gleichzeitigen Aufnahme je eines weiteren Elektrons durch die beiden Bipyridiniumeinheiten. Ein tetrakationisches Modellcyclophan ohne fadenförmige 1,5-Dioxynaphthalingruppe kann in zwei aufeinander folgenden Zweielektronenreduktionsstufen bei −0.29 und −0.70 V reduziert werden. Der erste Reduktionsprozess in **in-15⁴⁺** erfolgt also bei einem niedrigerem Potential, der zweite bei dem gleichen Potential wie der der Modellverbindung. Diese Befunde deuten darauf hin, dass die 1,5-Dioxynaphthalineinheit von **in-15⁴⁺** zunächst sandwichartig zwischen den beiden Bipyridiniumeinheiten eingeklemmt ist (Schema 13) und dadurch die erste Reduktion erschwert ist. Nach der Übertragung jeweils eines Elektrons auf die Bipyridiniumeinheiten wird das 1,5-Dioxynaphthalin aus dem Inneren des tetrakationischen Cyclophans^[59] ausgestoßen, sodass der zweite Reduktionsschritt des Bipyridins nicht weiter durch die π -elektronenreiche Gruppe beeinträchtigt wird. Das fadenförmige Moleköl kann erneut in das Cyclophan eingefädelt werden, indem die eingebrachten Elektronen wieder aus den Bipyridiniumeinheiten entfernt werden. Dies ist ein Beispiel für eine künstliche molekulare Maschine, in der sowohl das Eingabe- als auch das Ausgabesignal elektrochemischer Art sind.

2.3. Photochemisch induzierte konformative Bewegungen

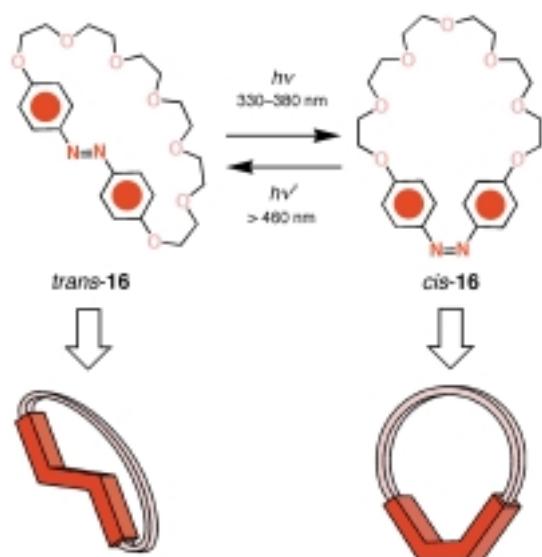
Von einigen verbrückten Donor/Acceptor-Verbindungen konnte gezeigt werden,^[60] dass sie durch Einstrahlen von Licht in unpolaren Lösungsmitteln Konformationsänderungen eingehen. Die Lichtenregung solcher Systeme führt zu einem an der Acceptoruntereinheit lokalisierten, angeregten Zustand, der dann in einen ladungsgtrennten Zustand übergeht, in dem der Donor eine positive und der räumlich davon getrennte Acceptor eine negative Ladung trägt. Elektrostatische Anziehungskräfte bringen diese Unterheiten wieder näher zusammen, sodass das Moleköl sich zusammenfaltet. Um diese dem Harpunieren ähnliche Faltbewegung beobachten zu können, müssen sowohl der gestreckte als auch der gefaltete ladungsgtrennte Zustand eine charakteristische Fluoreszenz aufweisen. Solche Verbindungen sind dann gute Beispiele für Systeme, in denen sowohl das Eingabe- als auch das Ausgabesignal aus Photonen bestehen.

Die N=N-Bindung von Azobenzol (1,2-Diphenyldiazen) kann sowohl *cis*- als auch *trans*-Konfiguration annehmen. Die gegenseitige Umwandlung dieser Formen ineinander kann durch Einstrahlung von Licht geeigneter Wellenlänge induziert werden. Die Geometrien von Molekülen mit einer oder mehreren Azobenzoleinheiten lassen sich daher reversibel durch die Isomerisierung dieser photoaktiven Einheiten steuern. Umgekehrt können diese strukturellen Änderungen zu einer Modulation der physikochemischen Eigenschaften derartiger Moleküle und/oder ihrer Umgebung genutzt werden. Tatsächlich ist diese Strategie bereits häufig zur Steue-

nung der Geometrien und der Funktionen von Biomolekülen,^[61] organischen Materialien^[62] und supramolekularen Komplexen^[3, 63, 64] herangezogen worden. So weist der photoaktive Kronenether *trans*-**16** (Schema 14) eine *trans*-Azobenzoleinheit auf.^[65, 66] Beim Bestrahlen von *o*-Dichlorbenzollösungen von **trans**-**16** mit Licht der Wellenlänge 330–380 nm findet eine *trans* → *cis*-Isomerisierung statt. Die photochemisch induzierte Konformationsänderung an der N=N-Bindung wird von einer ausgeprägten Konformationsänderung des Polyetherbrücke begleitet und der Makrocyclus aufgeweitet. Die *cis* → *trans*-Reisomerisierung kann durch Bestrahlen mit Licht einer anderen Wellenlänge (> 460 nm) herbeigeführt werden. Der vom Makrocyclus **16** umschlossene Hohlraum kann daher durch Bestrahlung mit Licht geeigneter Wellenlänge reversibel aufgeweitet und zusammengezogen werden. Die konfigurativen und konformativen Veränderungen beinflussen ihrerseits auch die Bindungseigenschaften von **16**. Während der aufgeweitete Makrocyclus *cis*-**16** Alkalimetall-



Schema 15. Die photoinduzierte *cis/trans*-Isomerisierung der Azobenzoleinheit von **17**⁺ (*o*-Dichlorbenzol, 303 K) wird von der Bewegung des fadenförmigen Teils mit der kationischen Gruppe am Ende begleitet, die nur im *cis*-Isomer mit der makrocyclischen Kopfgruppe wechselwirken kann.^[70]

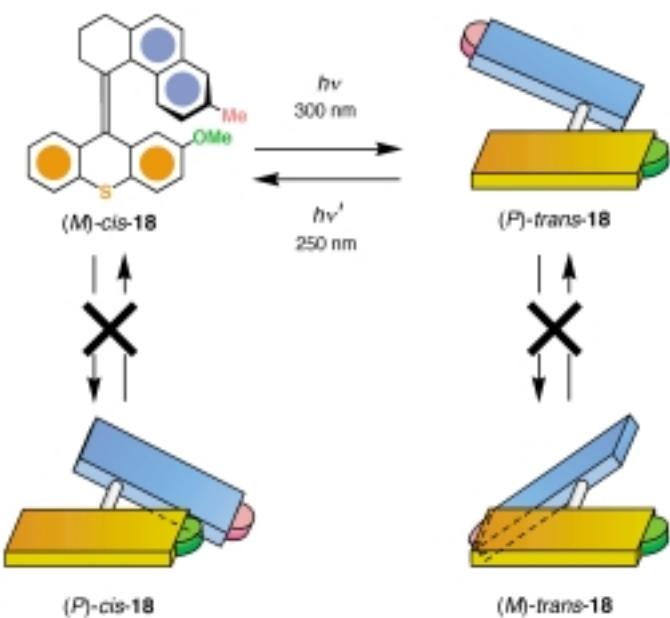


Schema 14. Bei der photoinduzierten *cis/trans*-Isomerisierung der Azobenzoleinheit von **16** (*o*-Dichlorbenzol, 303 K) wird der makrocyclische Hohlraum dieses Moleküls aufgeweitet bzw. verengt.^[65]

ionen zu binden vermag, kann dies der kleinere Makrocyclus *trans*-**16** nicht. In gleicher Weise wurde die lichtinduzierte *cis/trans*-Isomerisierung von Azobenzol dazu genutzt, die Hohlräume von Cyclophanen zu vergrößern oder zu verkleinern,^[67] den Abstand zwischen den Bindungsstellen ditopischer Rezeptoren zu verlängern oder zu verkürzen,^[64, 68, 69] und die intramolekulare Komplexierung selbstkomplementärer Moleküle wie **17**⁺^[70, 71] (Schema 15) herbeizuführen. Die letztgenannte Verbindung weist als Kopfteil einen makrocyclischen Polyether auf, der durch eine photoaktive Azobenzoleinheit mit einem linearen Schwanzteil mit einer terminalen quartären Ammoniumgruppe verbunden ist. Im *trans*-Isomer ist die

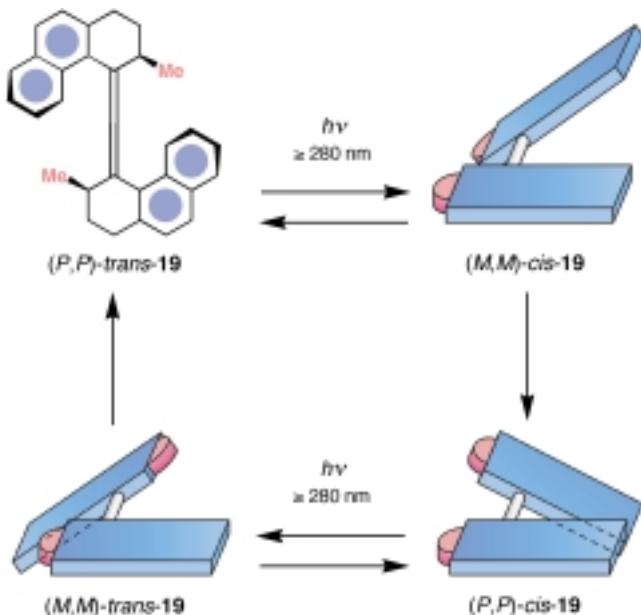
Ammoniumbindungsstelle vom komplementären makrocyclischen Kopf weg gerichtet. Nach Bestrahlung mit Licht (*o*-Dichlorbenzol, 330–380 nm) findet eine *cis/trans*-Isomerisierung statt, die die Ammoniumgruppe in die Nähe des Kronenethers bringt und so eine intramolekulare Assoziation ermöglicht. Während daher das *trans*-Isomer von **17**⁺ eine hohe Affinität für Metallkationen aufweist, wird die Metallionenbindungsfähigkeit des *cis*-Isomers nahezu vollständig durch die photoinduzierte Selbstkomplexierung unterdrückt.

Von der helicalen Verbindung **18** (Schema 16) gibt es zwei Enantiomerenpaare.^[72, 73] Durch Polarimetrie, ¹H-NMR-



Schema 16. Bei der photoinduzierten *cis/trans*-Isomerisierung des chiroptischen molekularen Schalters **18** (*n*-Hexan/iPrOH 9/1, 298 K) findet keine Racemisierung statt.^[72]

Spektroskopie und HPLC konnte nachgewiesen werden, dass **18** unter Normalbedingungen weder racemisiert noch *cis/trans*-isomerisiert. Die sperrige, jedoch flexible Tetrahydrophenanthreneinheit verhindert die Racemisierung, ohne jedoch die zentrale Doppelbindung übermäßig zu verdrillen. Werden Lösungen von reinem (*M*)-*cis*-**18** bei 250 oder 300 nm bestrahlt, tritt *cis/trans*-Isomerisierung ein und man erhält Gemische aus (*M*)-*cis*-**18** und (*P*)-*trans*-**18** im Verhältnis 68:32 bzw. 64:36. Das gleiche Produktgemisch erhält man, wenn von reinem (*P*)-*trans*-**18** ausgegangen wird. In keinem der Fälle wird jedoch Racemisierung beobachtet. Die gegenseitige Umwandlung der beiden photostationären Zustände dieses chiroptischen molekularen Schalters ineinander lässt sich durch abwechselndes Bestrahlen bei 250 und 300 nm erreichen. Die dabei auftretende periodische Veränderung des Verhältnisses der Isomere (*M*)-*cis*-**18** und (*P*)-*trans*-**18** kann anhand der Intensitäten der Absorptionsbanden bei 232 und 262 nm im Circulardichroismus(CD)-Spektrum verfolgt werden. Um einen lichtgetriebenen molekularen Rotor zu entwickeln, der sich nur in eine Richtung dreht, wurde das Design dieses molekularen Schalters verändert^[74] (Schema 17), indem das Thioxanthylidensystem gegen eine weitere



Schema 17. Der lichtbetriebene Rotationsmotor **19** rotiert in *n*-Hexan bei 333 K nach Bestrahlung mit Licht geeigneter Wellenlänge in eine Richtung.^[74]

Tetrahydrophenanthrengruppen ausgetauscht wurde. Jede der beiden helicalen Untereinheiten der so entstandenen Verbindung **19** kann sowohl (*P*)- als auch (*M*)-helical sein. Daher gibt es von **19** insgesamt vier Stereoisomere. Die *cis/trans*-Isomerisierungen sind reversibel und erfolgen bei Bestrahlung mit Licht geeigneter Wellenlänge. Im Unterschied dazu ist die thermisch induzierte Umwandlung der Helices ineinander unter Beibehaltung der entsprechenden *cis*- oder *trans*-Konfiguration irreversibel. Wird eine Lösung von (*P,P*)-*trans*-**19** bestrahlt (≥ 280 nm, 218 K) erhält man ein Gemisch aus (*P,P*)-*trans*-**19** und (*M,M*)-*cis*-**19** im Verhältnis 5:95. Wird

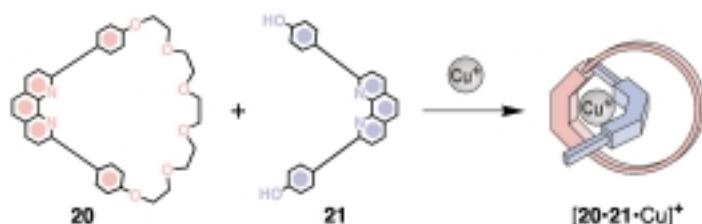
die Lösung auf 293 K erwärmt, wandelt sich (*M,M*)-*cis*-**19** irreversibel in (*P,P*)-*cis*-**19** um. Die nachfolgende Bestrahlung (≥ 280 nm) dieser Lösung liefert ein Gemisch aus (*P,P*)-*cis*-**19** und (*M,M*)-*trans*-**19** in einem Verhältnis von 10:90. Wird die Temperatur weiter erhöht (333 K) entsteht aus dem (*M,M*)-*trans*-Isomer irreversibel die Ausgangsverbindung (*P,P*)-*trans*-**19**. Eine derartige Sequenz aus licht- und wärmeinduzierten Isomerisierungen kann daher dazu genutzt werden, den molekularen Rotor **19** in ausschließlich eine Richtung zu drehen. Wird (*P,P*)-*trans*-**19** bei hoher Temperatur (293 K) bestrahlt (≥ 280 nm), erfolgt sogar eine spontane 360°-Rotation im Uhrzeigersinn. Der gesamte Prozess lässt sich anhand der Intensität der Absorptionsbande bei 217 nm im CD-Spektrum verfolgen. Der Drehsinn dieses Systems ist eindeutig durch die beiden methylsubstituierten stereogenen Zentren vorgegeben. Als Folge der *cis/trans*-Isomerisierung wird der axiale Methylsubstituent von (*P,P*)-*trans*-**19** in eine weniger günstige äquatoriale Orientierung in (*M,M*)-*cis*-**19** gezwungen. Die aus dieser Anordnung resultierende Spannung wird durch die thermische Umwandlung von (*M,M*)-*cis*-**19** in das stabilere Isomer (*P,P*)-*cis*-**19** abgebaut. Die sich anschließende *cis/trans*-Isomerisierung zu (*M,M*)-*trans*-**19** bringt die Methylgruppen erneut in äquatoriale Positionen. Schließlich werden durch die thermische Umwandlung von (*M,M*)-*trans*-**19** in das ursprüngliche Isomer (*P,P*)-*trans*-**19** die beiden Methylsubstituenten wieder in die stabileren, axialen Positionen gebracht.

3. Künstliche molekulare Maschinen auf der Grundlage von cokonformativen Bewegungen

3.1. Supramolekulare Komplexe

3.1.1. Chemisch steuerbare Komplexe

Die Koordination um ein Metallzentrum war die erste Art von Wechselwirkungen, die dazu genutzt wurden,^[75] molekulare Komponenten in einer Pseudorotaxan-artigen Weise zu organisieren.^[35] Geeignet strukturierte Makrocyclen und fadenartige Moleküle mit Phenanthrolinliganden wie **20** bzw. **21** (Schema 18) lagern sich nach Zugabe von Cu¹-Ionen



Schema 18. Die Koordinationsfähigkeit eines Cu¹-Ions induziert das Auffädeln des Phenanthrolin-haltigen Makrocyclus **20** auf den Phenanthrolin-haltigen Liganden **21** (MeCN, Raumtemperatur).^[75]

zu Pseudorotaxanen zusammen. Ein solcher Komplex wurde in einer templatgesteuerten Synthese als Vorstufe für ein metallhaltiges Catenan verwendet,^[25b, 26b-d] und kann daher auch als Präcatenan bezeichnet werden.^[25a] Seine Bildung aus

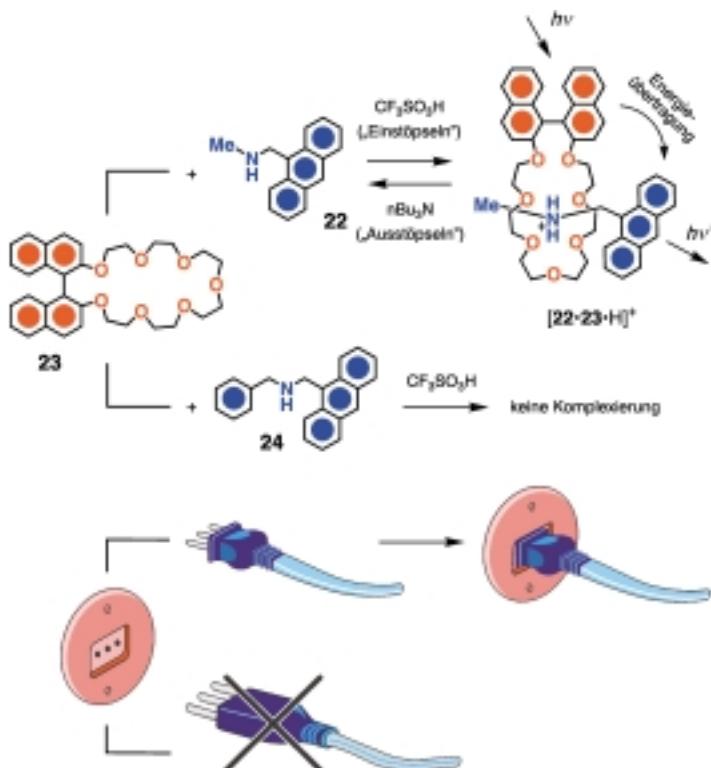
den Komponenten kann leicht ^1H -NMR-spektroskopisch, aber auch visuell anhand des stattfindenden Farbwechsels verfolgt werden.^[75] Cu¹-haltige Pseudorotaxankomplexe sind sehr stabil und daher schwierig wieder zu entfädeln. Das Kupferion kann lediglich durch Umsetzung der Komplexe mit stark nucleophilen Liganden wie Cyanidionen im Überschuss wieder entfernt werden.^[76] Aus diesem Grund ist die Metallkomplexierung bislang nicht zur Synthese von Prototypen molekularen Maschinen, die auf chemisch induzierten Ein- und Ausfädelprozessen beruhen, herangezogen worden. Dennoch ist die Metallkoordinierung ein bequemes Verfahren,^[25b, 26b-d, 75, 76] um ausgehend von entsprechend strukturierteren fadenähnlichen und makrocyclischen Liganden das Einfädeln zu Pseudorotaxanen zu bewerkstelligen. Die Vielseitigkeit und die Eigenschaften von Metallkomplexen ist dazu genutzt worden, elegante Beispiele für molekulare Maschinen auf Catenan- und Rotaxanbasis zu entwerfen und zu synthetisieren (siehe Abschnitte 3.2 und 3.3).

Ein interessantes Beispiel^[77] für einen redoxinduzierten Ortswechsel von Ionen^[78] ist der Vorgang in dreisträngigen helicalen Liganden, die interne „harte“ Hydroxamat- und externe „weiche“ Bipyridylbindungsstellen aufweisen. Ein Fe^{III}-Ion bevorzugt die Koordinationsumgebung des harten Liganden, nach chemischer Reduktion zu Fe^{II} wandert es zu den externen, weichen Bipyridylbindungsstellen. Dieser Koordinationswechsel ist reversibel und geht mit einer Farbänderung einher.

Komplexe, die aussichtsreiche Verbindungen für molekulare Schalter sind, sind beispielsweise solche, die Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Ammoniumionen und Kronenethern nutzen. Es ist seit langem bekannt, dass organische Ammoniumionen mit Kronenethern Addukte bilden können.^[25b, 26h,j,l,n] Vor kurzem konnte gezeigt werden,^[79] dass fadenförmige Dialkylammoniumionen, z.B. das Dibenzylammoniumion, in unpolaren Lösungsmitteln in den Innenraum von Kronenethern geeigneter Größe – wie beispielsweise den von Dibenzo[24]krone-8 – eindringen und so Pseudorotaxane^[35] bilden können. Diese Komplexe, deren Entstehung in Lösung ^1H -NMR-spektroskopisch und im Festkörper röntgenkristallographisch nachgewiesen werden kann, werden durch $^+ \text{N}-\text{H} \cdots \text{O}-$ und in geringerem Maße auch durch $\text{C}-\text{H} \cdots \text{O}$ -Wasserstoffbrückenbindungen, mitunter zusätzlich durch $\pi-\pi$ -Stapelwechselwirkungen, zusammengehalten. Das Pseudorotaxan kann leicht durch Zugabe einer Base, die die Wasserstoffbrückenbindungen durch Deprotonierung der $^+ \text{NH}_2$ -Zentren zerstört, wieder entfädelt werden.^[80] Dazu eignen sich insbesondere sperrige, nichtnucleophile Basen wie $i\text{Pr}_2\text{NEt}$ und $n\text{Bu}_3\text{N}$. Umgekehrt lassen sich Pseudorotaxane auch aus einem Gemisch aus dem Kronenether und einem fadenförmigen Dialkylamin durch Zugabe von Säure, typischerweise $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ oder $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$, die die Aminogruppen protonieren, herstellen. Der Einfädelprozess lässt sich durch Versetzen mit Base wieder rückgängig machen.^[81] Die Säure muss so gewählt werden, dass sie nicht zu unlöslichen Ammoniumsalzen führt und ihr Anion nicht die Bildung von Ionenpaaren unterstützt.^[82]

Kürzlich gelang es, chromophore und/oder lumineszierende Gruppen wie Dioxybenzol,^[83] Dioxynaphthalin,^[83b,c] Binaphthyl,^[84] Anthracen^[83a,b] sowie Fullerene^[85] in Kronenether

oder Ammoniumionen einzubauen, um so die in den Pseudorotaxanen stattfindenden photoinduzierten Prozesse untersuchen zu können. In allen Fällen ging es dabei darum, chemisch (durch Säure/Base) steuerbare molekulare Maschinen zu entwickeln, die als Ausgabesignal Licht aussenden. So deuten die Absorptions- und Fluoreszenzspektren einer CH_2Cl_2 -Lösung des Amins **22** und des Kronenethers **23** (Schema 19) darauf hin, dass zwischen diesen beiden Ver-



Schema 19. Eine molekulare Stecker/Steckdose-Einheit auf der Grundlage von Säure/Base-gesteuerten Ein- und Ausfädelbewegungen im wasserstoffverbrückten Pseudorotaxan $[22 \cdot 23 \cdot \text{H}]^+$ (CH_2Cl_2 , 298 K).^[84a] Das säureinduzierte Einfädeln der mit einer sperrigen Benzylgruppe substituierten Verbindung **24** durch den makrocyclischen Hohlraum von **23** wird nicht beobachtet.

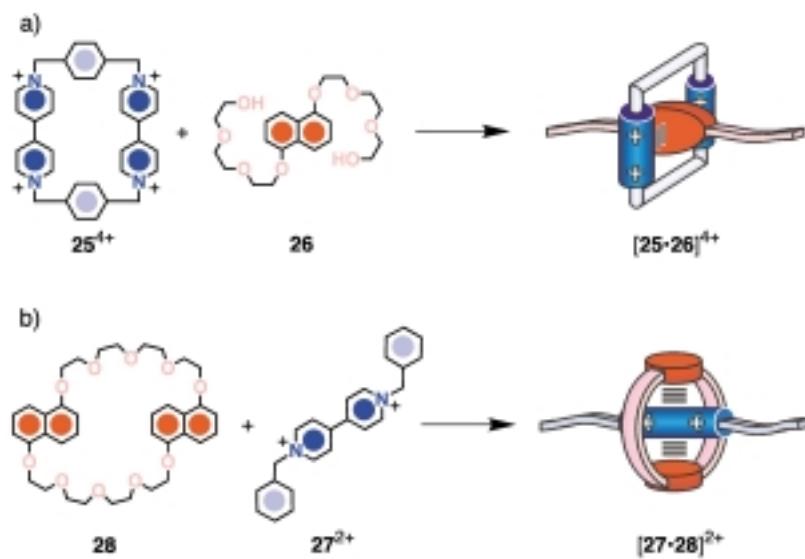
bindungen keinerlei Wechselwirkung besteht.^[84a] Die Zugabe einer bezüglich des Amins stöchiometrischen Menge Säure führt zu deutlichen Änderungen im Fluoreszenzspektrum der Lösung. Zum einen beobachtet man eine Lumineszenzlösung von **23**, zum anderen tritt eine Sensibilisierung der Lumineszenz von **22** durch Anregung von Licht auf, das ausschließlich vom Kronenether absorbiert wird. Diese Befunde stimmen mit der Bildung eines Pseudorotaxanartigen Adduktes überein, in dem ein effizienter Energietransfer von der Binaphthyleinheit des Kronenethers auf die Anthracenylgruppe des Dialkylammoniumions stattfindet. Ein derartiges Pseudorotaxan kann durch Zugabe einer stöchiometrischen Menge Base wieder zerlegt werden. Dadurch wird der photoinduzierte Energiefluss unterbrochen, und man erhält erneut die ursprünglichen Absorptions- und Fluoreszenzspektren. Neben ihrer Rolle als molekulare Maschinen lassen sich solche Systeme auch als molekulare Stecker und Steckdosen betrachten, da sie 1) ein chemisch

steuerbares, reversibles „Ein/Ausstöpsel“-Verhalten aufweisen und 2) im „eingestöpselten“ Zustand ein photoinduzierter Energietransfer stattfindet. Interessanterweise kann ein Stecker wie das benzylsubstituierte Amin **24**, dessen Größe nicht zu der der Steckdose passt, nicht eingestöpselt werden.

In einem ähnlichen System bilden die Gegenionen das zum Schalten genutzte chemische Signal.^[86] In Übereinstimmung mit früheren, umfangreichen Untersuchungen^[83a,b] löst sich das (9-Anthrylmethyl)methylammoniumkation $[22 \cdot H]^+$ als Hexafluorophosphatsalz in CH_2Cl_2 und fädelt sich durch Dibenzo[24]krone-8 unter Bildung eines Pseudorotaxans. Es konnte gezeigt werden, dass sich dieses Pseudorotaxan durch Zugabe eines Äquivalents nBu_4NCl ausfädeln lässt, da sich dann Ionenpaare zwischen den Chloridionen und den in $[22 \cdot H]^+$ vorhandenen $^+NH_2$ -Zentren bilden. Ein Wiedereinfädeln kann durch Zugabe eines Äquivalents nBu_3NH^+ -Ionen (als Hexafluorophosphat) erreicht werden, da diese mit $[22 \cdot H]^+$ um die Bindung der Chloridionen konkurrieren. Jeder dieser Vorgänge lässt sich durch Veränderungen im Lumineszenzverhalten der Lösung verfolgen. Darüber hinaus kann ein Cyclus an demselben System mehrfach durchlaufen werden, da ternäre und quaternäre Ammoniumionen nicht mit $[22 \cdot H]^+$ um die Koordination mit Dibenzo[24]krone-8 konkurrieren. Dieses System lässt sich auch als fluoreszierender Chemosensor^[10k] für so unterschiedliche Spezies wie Protonen, Amine und Chloridionen auffassen. Diese Art multimodaler molekularer Funktionseinheiten,^[10y] die entweder durch Säure/Base oder durch Anionen angesprochen werden können, sollte sich in der Informationsverarbeitung, z.B. bei der Entwicklung molekularer logischer Schaltungen, als nützlich erweisen (siehe Abschnitt 3.1.2).

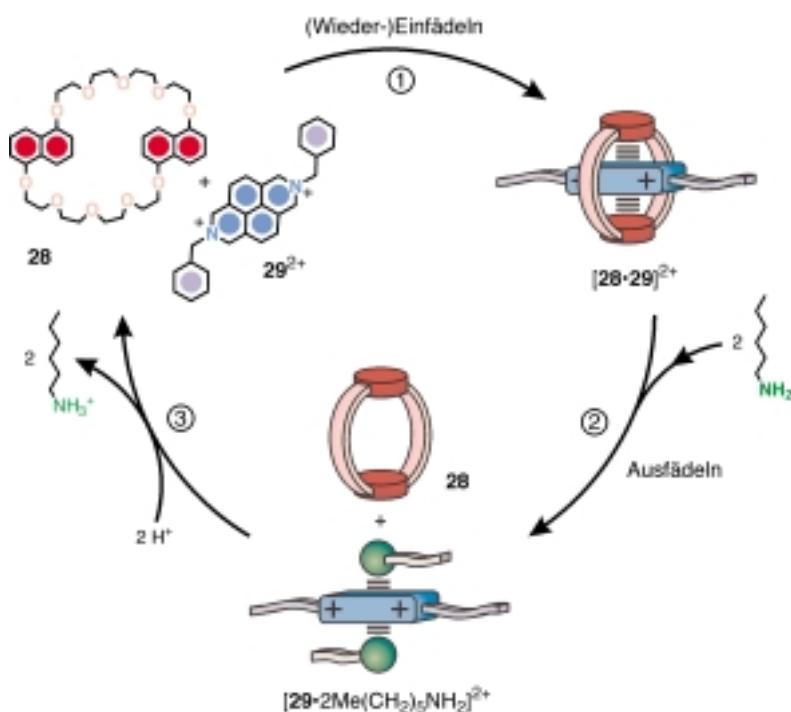
Fadenförmige dimere Pyridylpyridiniumdikationen, in denen die aromatischen Gruppen durch lange Alkylketten miteinander verbunden sind, sind als Gastmoleküle für α -Cyclodextrin verwendet worden.^[87] In diesen Systemen sind hydrophobe Wechselwirkungen zwischen der aliphatischen Kette und dem lipophilen Inneren des α -Cyclodextrins die Triebkraft für die Bildung eines Pseudorotaxans in wässriger Lösung. Es konnte gezeigt werden, dass das Pseudorotaxan durch Protonierung der beiden basischen Stickstoffatome der terminalen Pyridyleinheit teilweise wieder ausgefädelt werden kann. Dies lässt sich durch den geringeren hydrophoben Charakter der Alkylkette des protonierten Gastmoleküls erklären.

Als Alternative zu Metallkoordination und $^+N-H \cdots O$ -Wasserstoffbrückenbindungen wurden vielfach die stabilisierenden Wechselwirkungen zwischen π -Elektronendonator- und -acceptor-Spezies, häufig unterstützt durch $C-H \cdots O$ -Wasserstoffbrückenbindungen, zum Aufbau von Strukturen aus ineinander greifenden Molekülen herangezogen.^[25b, 26g,h,j-l,n,o] In den letzten Jahren sind durch Selbstorganisationsprozesse eine Reihe von Komplexen mit Pseudorotaxangeometrie herge-



Schema 20. Die Bildung der aus π -elektronenreichen und π -elektronenarmen Komponenten bestehenden Pseudorotaxane $[25 \cdot 36]^{4+}$ und $[27 \cdot 28]^{4+}$.^[26h]

stellt worden, die aus einer fadenförmigen, π -elektronenreichen Komponente wie **26** und einem π -elektronenarmen Makrocyclus wie dem tetrakationschen Cyclophan Cyclobis(*para*-quat-*p*-phenylen) **25**⁴⁺ bestehen (Schema 20a).^[25b, 26g,h,j-l,n,o] Ebenso wurden Pseudorotaxane charakterisiert, die aus einer linearen, π -elektronenarmen Komponente wie dem 1,1'-Dibenzyl-4,4'-bipyridiniumdikation **27**²⁺ und einem π -elektronenreichen Makrocyclus wie dem Kronenether 1,5-Dinaphtho[38]krone-10 **28** bestehen (Schema 20b).^[25b, 26g,h,j-l,n,o] Diese Komplexe^[88] werden durch eine Kombination aus elektrostatischen und dispersiven Kräften zusammengehalten, darunter im Einzelnen 1) $\pi \cdots \pi$ -Stapelwechselwirkungen^[89] (darunter auch Charge-Transfer-Wechselwirkungen), 2) $C-H \cdots O$ -Wasserstoffbrückenbindungen^[90] zwischen den Wasserstoffatomen in den α -Positionen relativ zu den Stickstoffatomen der Bipyridiniumeinheit und einigen Polyether-Sauerstoffatomen sowie 3) $C-H \cdots \pi$ -Wechselwirkungen.^[91] Wie durch verschiedene Untersuchungsmethoden, darunter Absorptions-, Lumineszenz- und 1H -NMR-Spektroskopie, gezeigt werden konnte,^[92] bildet beispielsweise das 2,7-Dibenzylidiazapyreniumdikation **29**²⁺ in Lösung mit Kronenethern wie **28** Pseudorotaxane (Schema 21; Schritt 1). Das Dikation **29**²⁺ bildet, vermutlich aufgrund von Charge-Transfer-Wechselwirkungen und möglicherweise auch von Wasserstoffbrückenbindungen zu den aciden α -Protonen des Dikations, Addukte mit aliphatischen Aminen.^[92] Diese Affinität wurde chemisch dazu genutzt, das Ausfädeln von **29**²⁺ aus **28** herbeizuführen. So werden bei Zugabe von *n*-Hexylamin in 20-molarem Überschuss zu einer MeCN-Lösung des Pseudorotaxans deutliche Veränderungen in den Absorptions- und Lumineszenzspektren beobachtet, die darauf hindeuten, dass der freie Kronenether und das Addukt aus **29**²⁺ und dem Amin gebildet wurden (Schritt 2). Der Prozess des Ausfädelns kann quantitativ durch Zugabe einer stöchiometrischen Menge CF_3COOH relativ zum zugesetzten Amin rückgängig gemacht werden (Schritt 3). Trotz seiner strukturellen Ähnlichkeit zum Dikation **29**²⁺ wechselwirkt das 1,1'-Dibenzyl-



Schema 21. Darstellung des Amin/Säure-gesteuerten Ein- und Ausfädelcyclus des Pseudorotaxans $[28 \cdot 29]^{2+}$ (MeCN, 298 K).^[92]

4,4'-bipyridinium Dikation 27^{2+} (Schema 20b) nicht mit Aminen. Dieser Befund hat zu einer Weiterentwicklung des oben beschriebenen Systems geführt.^[93] So kann nun durch chemischen Stimulus (Amin/Säure) ausgewählt werden, welche der beiden fadenförmigen Verbindungen sich in den Makrocyclus einfädeln, und ein reversibler Austausch der beiden Fäden herbeigeführt werden.

Die Möglichkeit, Pseudorotaxane aus 29^{2+} und einem aromatischen Kronenether durch aliphatische Amine zu spalten, ist mit dem durch Protonierung des Kronenethers in unpolaren Lösungsmitteln herbeigeführten Ausfädelprozess kombiniert worden. So wird das aus 29^{2+} und 2,3-Dinaphtho[30]krone-10 in CH_2Cl_2 entstehende Pseudorotaxan bei Zugabe von $n\text{Bu}_3\text{N}$ entfädeln und durch Zugabe von Protonen wieder zusammengesetzt.^[94] Das gleiche Ergebnis wird bei umgekehrter Reihenfolge der beiden chemischen Eingabesignale erzielt: Das Ausfädeln erfolgt durch Protonierung der Hohlraum des Kronenethers und das Wiedereinfädeln bei Zugabe von $n\text{Bu}_3\text{N}$. All diese Vorgänge können leicht anhand von ein- und ausgeschalteten Signalen im Absorptions- und im Lumineszenzspektrum – insbesondere anhand einer intensitätsstarken Fluoreszenzbande des aromatischen Kronenethers bei 343 nm – verfolgt werden. Es muss an dieser Stelle betont werden, dass das an diesem System festgestellte Verhalten sich von dem üblicher chemischer Systeme unterscheidet. Letztere bleiben bei Zugabe von chemisch entgegenwirkenden Reaktanten wie Aminen und Säuren entweder unverändert oder verändern sich in deutlich anderer Weise. Eine wichtige Konsequenz dieses Verhaltens ist, dass die Beziehung zwischen Ein- und Ausgabesignal beim Pseudorotaxansystem dem eines logischen Operators vom XOR-Typ (eXclusive OR) entspricht.^[95] An diesem Beispiel

wird deutlich,^[10y] dass sorgfältig konstruierte, bimodale, chemisch steuerbare molekulare Maschinen sich als nützlich für die Datenverarbeitung erweisen könnten.

Der Zusammenbau von Komplexen, die auf Elektronendonor/-acceptor-Wechselwirkungen beruhen, lässt sich durch Redoxsignale, die von zugesetzten Oxidations- und Reduktionsmitteln herühren, steuern. Sowohl der Einschlusskomplex^[96] aus dem Elektronenacceptor-Cyclophan 25^{4+} und dem bekannten Elektronendonator Tetrathiafulvalen (TTF) 30 als auch die Pseudorotaxane^[97] aus 25^{4+} und fadenförmigen Verbindungen mit einer TTF-Einheit lassen sich durch Oxidation der TTF-Einheit mit einem Äquivalent $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ in MeCN oder in wässriger Lösung zum Radikalkation in ihre freie Komponenten zerlegen.^[93, 97] Die einfach oxidierte Form der TTF-Einheit ist unter diesen Bedingungen stabil und kann durch Zugabe einer stöchiometrischen Menge Ascorbinsäure wieder zu neutralem TTF reduziert werden. Die Reduktion führt zur Reinsertion der TTF-Einheit in das tetrakationische Cyclophan. Das Ausfädeln kann auch durch Zugabe von *o*-Chloranil herbeigeführt werden, das mit der TTF-Einheit ein Addukt bildet. Durch Versetzen mit $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ in

Gegenwart von Wasser wird *o*-Chloranil reduziert und es bildet sich wieder das ursprüngliche Pseudorotaxan.^[97c] Derartige Aus- und Wiedereinfädelprozesse lassen sich leicht UV/Vis-spektroskopisch verfolgen, da 1) der Komplex eine breite Absorptionsbande mit einem Maximum um 850 nm aufweist, die einer Charge-Transfer-Wechselwirkung zwischen der elektronenreichen TTF-Einheit und den elektronenarmen Bipyridiniumeinheiten von 25^{4+} zuzuordnen ist, und 2) die neutrale und die kationische Form der TTF-Einheit stark unterschiedliches Absorptionsverhalten aufweisen. Ein System dieser Art kann als Grundlage zur Konstruktion einer supramolekularen Funktionseinheit dienen, bei der durch chemische Stimuli bestimmt werden kann, welcher von zwei Gästen in den Makrocyclus hineingeht, und in der man die beiden Gäste reversibel austauschen kann.^[93] Durch Zugabe der fadenförmigen Verbindung 26 , die eine π -elektronenreiche Dioxynaphthalineinheit enthält, zu einer wässrigen Lösung des Komplexes $[25 \cdot 30]^{4+}$ verändert sich weder die Charge-Transfer-Absorptionsbande, die für den Komplex charakteristisch ist, noch die starke Fluoreszenz der Dioxynaphthalinverbindung (Abbildung 4, Kurven a). Dies deutet darauf hin, dass die zugesetzte fadenförmige Verbindung das TTF-Molekül nicht aus dem Inneren der makrocyclischen Wirtverbindung verdrängen kann. Wird nun eine stöchiometrische Menge $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ (bezogen auf 30) hinzugegeben, treten die Absorptionsbanden des Radikalkations 30^+ auf, die Charge-Transfer-Bande von $[25 \cdot 30]^{4+}$ verschwindet und die Fluoreszenz der Dioxynaphthalineinheit ist deutlich herabgesetzt (Kurven b). Diesen Ergebnissen zufolge wird nach der Oxidation 30^+ aus dem Innern von 25^{4+} ausgestoßen und durch das fadenförmige Dioxynaphthalinderivat ersetzt. Durch anschließende Zugabe von Ascorbinsäure kann das

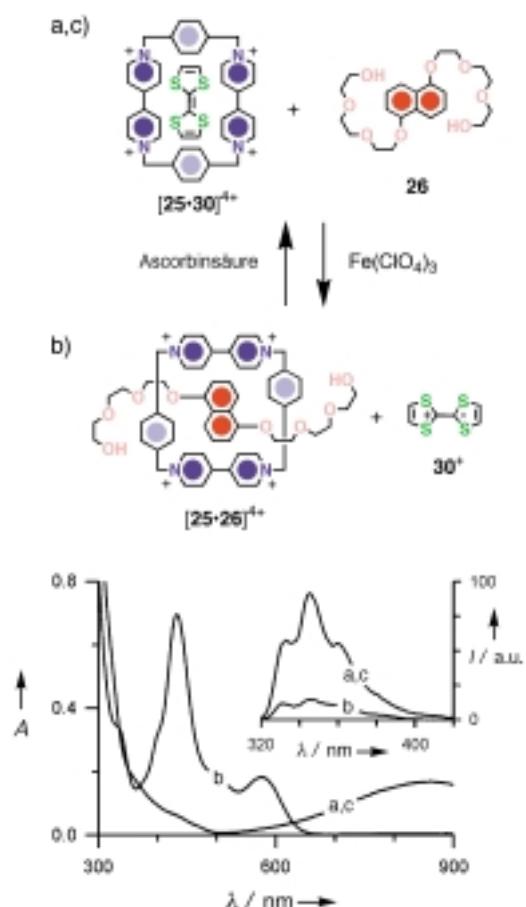


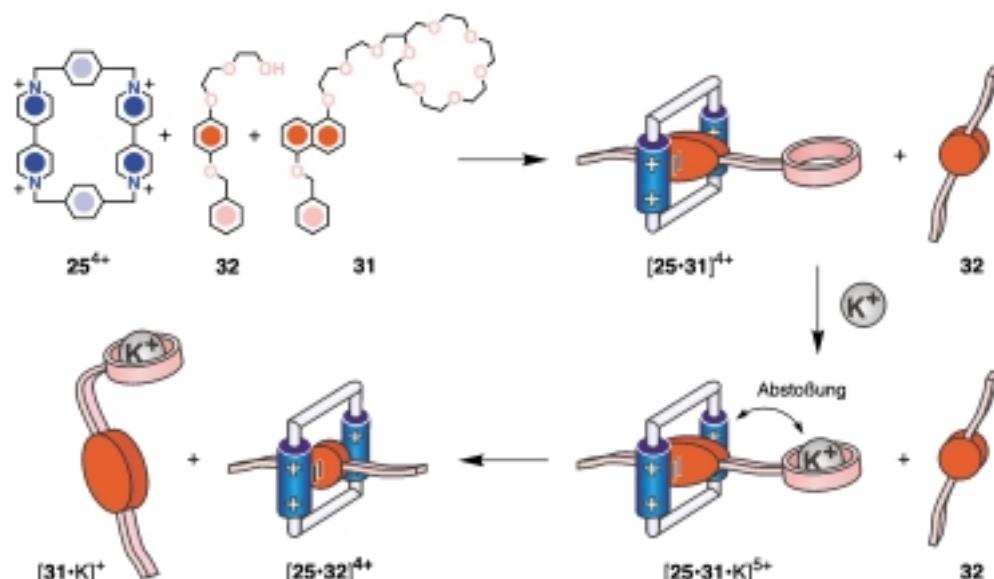
Abbildung 4. Oben: der chemisch induzierte Austausch der Gastmoleküle **26** und **30** im Inneren des Cyclophans **25**⁴⁺.^[93] Unten: Absorptions- und Fluoreszenzspektren (Einschub; Anregung bei $\lambda_{\text{exc}} = 295 \text{ nm}$) a) einer $5 \times 10^{-5} \text{ M}$ wässrigen Lösung (298 K) von $[25 \cdot 30]^{4+}$ und **26**, b) derselben Lösung nach Zugabe von einem Äquivalent $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ und c) der Lösung aus b) nach Zugabe von einem Äquivalent Ascorbinsäure.

System wieder in den Ausgangszustand versetzt werden (Kurven c).

Aus fadenförmigen Verbindungen, die sowohl π -Elektronenacceptor- als auch Wasserstoffbrückenbindungsstellen enthalten, wurden Mehrkomponenten-Pseudorotaxane unterschiedlicher Stöchiometrie hergestellt,^[83c] aus denen Säure/Base-gesteuerte molekulare Maschinen erhalten werden können, die komplexe Ein- und Ausfädelbewegungen eingehen. Eine andere Möglichkeit, die Assoziation zwischen dem Cyclophan **25**⁴⁺ und fadenförmigen Gastmolekülen mit Elektronendonorreinheiten zu kontrollieren,

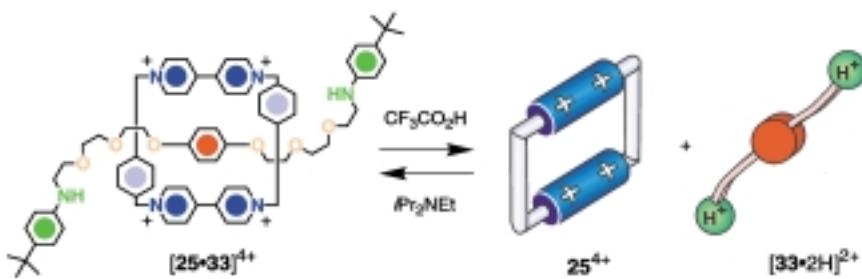
besteht in der Nutzung allosterischer Effekte, d.h. der elektrostatischen Abstoßung, die besteht, wenn sich eine positive Ladung in der Nähe des tetrakationischen Cyclophans befindet. So wird das Pseudorotaxan aus **25**⁴⁺ und einem molekularen Faden mit einer Dioxybenzoleinheit in der Mitte und jeweils einem [12]Krone-4-Ring an den Enden leicht in MeCN-Lösung durch Zusatz von Alkalimetallsalzen wie NaPF_6 oder LiPF_6 im Überschuss entfädeln.^[98] Diese Änderungen sind auf die elektrostatische Abstoßung zwischen dem Alkalimetallkation im Innern der [12]Krone-4-Makrocyclen und dem tetrakationischen Cyclophan zurückzuführen. Das Entfädeln des Pseudorotaxans lässt sich anhand der Intensitätsabnahme der für das Pseudorotaxan charakteristischen Charge-Transfer-Bande verfolgen.

Die gleiche Strategie kann auch zur Entwicklung noch komplexerer Systeme herangezogen werden, in denen nicht nur das Ausfädeln, sondern auch der Austausch von einem Faden gegen einen anderen durch chemische Stimuli in Form von Alkalimetallionen gesteuert werden kann. Das [18]Krone-6-Derivat **31**, das eine 1,5-Dioxynaphthalineinheit enthält, ist eine ditope Verbindung, die als Wirt für Alkalimetallkationen und unter Bildung eines Pseudorotaxans als Gast für **25**⁴⁺ dienen kann (Schema 22).^[99] In Acetonitril wird der Komplex $[25 \cdot 31]^{4+}$ durch das fadenförmige 1,4-Dioxybenzoldervat **32** nicht beeinträchtigt. Bei Zugabe von Kaliumionen hingegen, entfädeln sich das Pseudorotaxan wegen der elektrostatischen Abstoßung zwischen dem gebundenen Kaliumkation und dem **25**⁴⁺-Tetrakation. Das Cyclophan ist nun nicht mehr koordiniert und somit in der Lage, in seinem Innern das neutrale Fadenmolekül **32** aufzunehmen und so das Pseudorotaxan $[25 \cdot 32]^{4+}$ zu bilden. Da dieser Austausch der Gastmoleküle mit einem Farbwechsel der Lösung von Purpurfarben nach Rotorange einhergeht, kann diese molekulare Maschine auch als metallgesteuerter chromophorer molekularer Schalter betrachtet werden. Darauf hinaus lassen sich die Austauschprozesse dieser supramolekularen Systeme auch ¹H-NMR-spektroskopisch verfolgen.



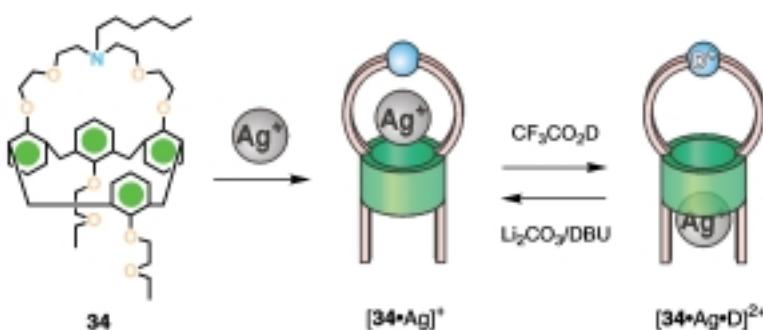
Schema 22. Die chemisch gesteuerte Konkurrenz zwischen den beiden fadenförmigen Verbindungen **31** und **32** um das Innere des tetrakationischen Cyclophans **25**⁴⁺ in MeCN bei 298 K.^[99]

Obwohl die Nutzung elektrostatischer Abstoßung durch Metallkationen zum Entfädeln von Pseudorotaxanen eine viel versprechende Strategie ist, bringt sie hinsichtlich der Reversibilität der Systeme auch Probleme mit sich, da die gebundenen Metallionen häufig nur schwer entferbar sind und die Pseudorotaxane daher nicht wieder zusammengefäßt werden können. Wegen ihrer Reversibilität und ihrer Einfachheit werden daher Säure/Base-Reaktionen bevorzugt. Kürzlich wurde das Pseudorotaxan $[25 \cdot 33]^{4+}$, dessen Dioxybenzol-haltige, fadenförmige Komponente **33** an ihren Enden *tert*-Butylanilingruppen aufweist, in Lösung durch Selbstorganisation hergestellt (Schema 23).^[100] In diesem supramolekularen System führt die Protonierung der Stickstoffatome



Schema 23. Die Base/Säure-gesteuerten Aus- und Einfädelprozesse des Pseudorotaxans $[25 \cdot 33]^{4+}$ in MeCN bei 298 K.^[100]

von **33** durch $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ zu einer vollständigen Entfädelung des Pseudorotaxans, was anhand der Absorptions- und ^1H -NMR-Spektren nachgewiesen werden kann. Durch Zugabe der Base $i\text{Pr}_2\text{NEt}$ wird das ursprüngliche Gleichgewicht wiederhergestellt und das Pseudorotaxan zurückerhalten (Schema 23). Das säuregesteuerte Ausfädeln und das baseninduzierte Wiedereinfädeln lässt sich in derselben Lösung wiederholen, ohne dass eine Zersetzung der beteiligten Verbindungen befürchtet werden muss. Auch über andere faszinierende, durch Säure/Base-Reaktionen schaltbare Systeme ist berichtet worden: Ein interessantes Beispiel^[101] ist der raffinierte Prototyp einer „molekularen Spritze“ **34** (Schema 24). In dieser Verbindung dient ein 1,3-alternate-Calix[4]aren als π -basisches Rohr, das eine stickstoffhaltige Kronenethereinheit auf einer Seite des Calixarens und zwei Ethoxyethoxygruppen auf der anderen aufweist. Wenn das



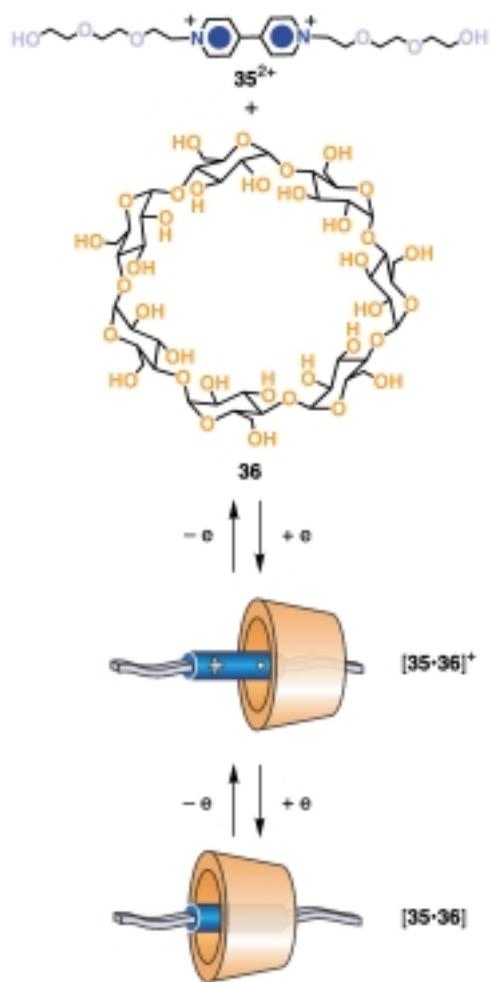
Schema 24. Das reversibel Säure/Base-gesteuerte „Pumpen“ eines Metallions in der „molekularen Spritze“ **34**.^[101] die ausgehend von einem 1,3-alternate-Calix[4]aren entwickelt wurde ($\text{CD}_2\text{Cl}_2/\text{CD}_3\text{OD}$ 4/1, 303 K). Versuchsbedingungen: Protonierung mit $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{D}$; Deprotonierung mit $\text{Li}_2\text{CO}_3/1,8\text{-Diazabicyclo}[5.4.0]\text{undec-7-en}$ (DBU).

Stickstoffatom des Azakronenethers protoniert wird, wird ein Ag^+ -Ion, das durch den Azakronenether koordiniert ist, durch das Rohr auf die Seite der beiden Ethoxyethoxygruppen befördert. Durch Deprotonierung des Ammoniums gelangt das Silberion wieder durch das Innere des Calixarens in die Ausgangsposition.

3.1.2. Elektrochemisch steuerbare Komplexe

Redoxprozesse sind vielfach dazu genutzt worden, Vorgänge der molekularen Erkennung zu kontrollieren.^[108, 111, 102] Elektrochemische Prozesse sind daher eine wertvolle Methode, um Wirt-Gast-Wechselwirkungen herbeizuführen. Elektrochemische Verfahren können nicht nur zur Anregung chemischer oder (co-)konformativer Änderungen in supramolekularen Systemen herangezogen werden, sondern auch zur Bestimmung ihrer Strukturen und ihres Aufbaus. Mit anderen Worten, die Elektrochemie liefert Möglichkeiten sowohl für die Eingabe als auch für die Ausgabe von Signalen bei molekularen Maschinen.

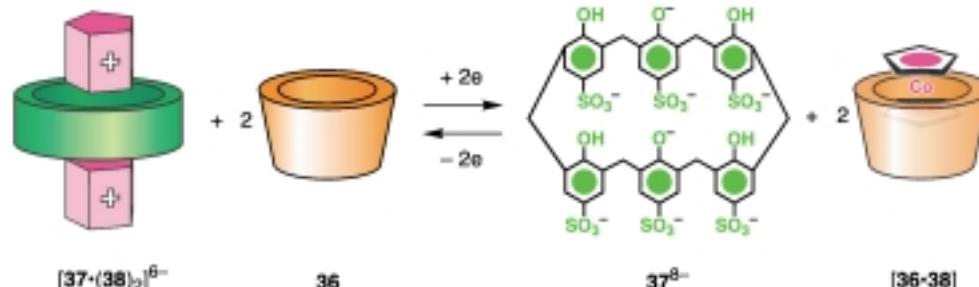
Eine große Zahl von Einschlusskomplexen, in denen die Assoziation/Dissoziation der Komponenten durch eine Veränderung der Oxidationsstufe des Wirtes oder des Gastes herbeigeführt werden kann, sind bereits untersucht worden.^[108, 111, 102] Zwei der entscheidenden Eigenschaften derartiger Systeme sind 1) das Vorliegen einer elektroaktiven Einheit in einer der Komponenten, die reversible Redoxprozesse eingehen kann, und 2) der Einfluss, den die andere Komponente auf die elektrochemischen Eigenschaften des elektroaktiven Bausteins ausübt. Durch die zweite Eigenschaft wird eine Untersuchung des Komplexierungs/Dekomplexierungs-Vorgangs beispielsweise durch voltammetrische Methoden möglich. Cyclodextrine sind eine Klasse von Wirtmolekülen, die elektrochemisch zwar inaktiv sind, aber dennoch mit einer Vielzahl elektroaktiver Gastmoleküle stabile Einschlusskomplexe eingehen können.^[103] So werden Bipyridinium-haltige Verbindungen in ihrer dikationischen Form (z. B. **35**²⁺, Schema 25) nicht durch β -Cyclodextrin **36** gebunden.^[104] Wird **35**²⁺ hingegen zum Monokation reduziert, tritt eine schwache Wechselwirkung mit dem Inneren des Gastes auf, und nach Reduktion zum neutralen Bipyridin werden mit **36** relativ stabile Pseudorotaxane gebildet. Ähnliche Ergebnisse wurden mit Cobaltocenium-Derivaten erzielt,^[105] die nicht mit Cyclodextrinen wechselwirken, jedoch nach Einelektronenreduktion zum neutralen Cobaltocen gute Gäste für **36** sind. Ferrocen und dessen Derivate zeigen dagegen das umgekehrte Verhalten:^[106] Sie werden in ihren stabilsten Oxidationsformen, formal ungeladenen Spezies, stark gebunden. Werden sie oxidiert, tritt keine Bindung auf. Diese Eigenschaften wurden kürzlich zur Herstellung von Dendrimeren genutzt, die redoxkontrollierbar mehrere Moleküle



Schema 25. Die elektrochemisch induzierten Ein- und Ausfädelprozesse (H_2O , pH 7, 298 K) des Pseudorotaxans $[\mathbf{35} \cdot \mathbf{36}]^{2+}$.^[104a]

36 komplexieren können, da die Dendrimere bis zu 16 Ferrocen-^[107] oder bis zu 32 Cobaltoceniumbausteine^[108] an ihrer Peripherie aufweisen. Dendrimere dieser Art bilden sehr große supramolekulare Architekturen, die durch Oxidation der Ferroceneinheiten^[107] oder durch Reduktion der Cobaltoceneinheiten^[108] entweder abgebaut bzw. zusammengesetzt werden können.

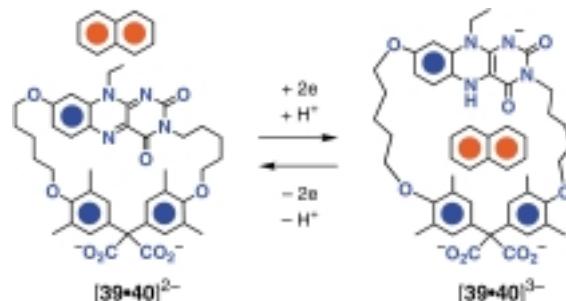
Ähnliche Untersuchungen wurden an Calixarenen, einer weiteren wichtigen Klasse von redoxinaktiven Rezeptoren, durchgeführt. So bildet das wasserlösliche Calixarenahexasulfonat 37^{8-} ^[109] (Schema 26) mit Ferrocen- und Cobaltocen-



Schema 26. Redoxgesteuertes Schalten (H_2O , pH 7, 298 K) zwischen dem Calixarenahexasulfonat-Cobaltocenium-Komplex $[\mathbf{37} \cdot (\mathbf{38})_2]^{6-}$ und dem β -Cyclodextrin-Cobaltocen-Komplex $[\mathbf{36} \cdot \mathbf{38}]$.^[109]

rivaten^[110] sowie mit Bipyridiniumverbindungen^[111] stabile Komplexe. Im Unterschied zu den Cyclodextrinen wird die Bindung zu 37^{8-} mit zunehmender Ladung des Gastes stärker. Dieses Verhalten wurde dazu genutzt,^[110] ein supramolekulares System aus drei Komponenten zu synthetisieren, in dem ein elektroaktivierter Gast je nach seiner Oxidationsstufe reversibel zwischen zwei makrocyclischen Wirten wählen kann.^[112] Das Cobaltoceniumkation 38^+ gibt mit 37^{8-} selbst in Gegenwart von 36 im Überschuss einen sehr stabilen 2:1-Komplex. Die Reduktion des Cobaltoceniumgastes führt jedoch zu seinem Einschluss in 36 und eine nachfolgende Oxidation zurück zum Monokation liefert wieder den Ausgangskomplex (Schema 26).

Im Unterschied zu den Cyclodextrinen und den Calixarenen ist das Cyclophan 39^{2+} elektroaktiv^[113] und eines der ältesten Beispiele für redoxschaltbare makrocyclische Rezeptoren (Schema 27). Interessanterweise wechselwirkt dieses



Schema 27. Redoxgesteuertes Schalten (H_2O , pH 10, 298 K) zwischen den Komplexen $[\mathbf{39} \cdot \mathbf{40}]^{2-}$ und $[\mathbf{39} \cdot \mathbf{40}]^{3-}$, in denen der Naphthalinring $\mathbf{40}$ außerhalb des makrocyclischen Hohlraums von $\mathbf{39}^{2-}$ bzw. im Inneren von $\mathbf{39}^{3-}$ angeordnet ist.^[113]

Wirtmoleköl in seiner oxidierten Form nur auf seiner Außenseite mit Naphthalin $\mathbf{40}$. Nach einer Zweielektronenreduktion der Isoalloxazineinheit hingegen ändert sich der Bindungsmodus und es bildet sich ein Einschlusskomplex.

Einige anorganische Systeme gehen eine redoxgesteuerte Bindisisomerisierung ein, die zu molekularer Hysterese führt.^[114] Ebenso wurde über elektrochemisch gesteuerte Kationen-^[115] und Anionenortswechsel^[116] berichtet. Die Verschiebung von Cl^- - oder NCO^- -Ionen gelang in einem System,^[116a] das aus einem tripodalen Tetraamin (Tris(2-aminoethyl)amin, tren) und einem makrocyclischen Tetraamin (1,4,8,11-Tetraazacyclotetradecan, cyclam) besteht, die kovalent über eine 1,4-Xylylbrücke miteinander verbunden sind. Wenn ein Cu^{II} -Ion durch den tren-Liganden und ein Ni^{II} -Ion durch den cyclam-Ring koordiniert wird, koordiniert das X^- -Ion das Cu^{II} -Zentrum. Wird nun Ni^{II} zu Ni^{III} oxidiert, springt das X^- -Ion zum Ni^{III} -Zentrum. Dieser intramoleku-

lare, redoxgesteuerte Anionenortswechsel ist schnell und vollkommen reversibel.

Einer der in den vergangenen Jahren am intensivsten untersuchten Rezeptoren ist das Cyclophan **25⁴⁺**, ein sehr effizienter Wirt für eine große Zahl verschiedener π -elektronenreicher Gäste.^[26h] Da es redoxaktiv ist,^[117] kann seine Bindungsfähigkeit elektrochemisch kontrolliert werden. Das tetrakationische Cyclophan **25⁴⁺** geht zwei Zweielektronenreduktionen ein, wobei bei der ersten jeweils ein Elektron von jeder der beiden äquivalenten Bipyridiniumeinheiten aufgenommen wird und bei der zweiten das entstandene Radikalkationen zum neutralen Molekül reduziert wird. Im Allgemeinen wird das Halbstufenpotential des ersten Reduktionsprozesses zu negativeren Werten verschoben, wenn sich im Innern des Cyclophans ein Elektronendonator befindet. Dies ist eine Folge der Charge-Transfer-Wechselwirkungen zwischen dem Donor und den beiden Bipyridiniumgruppen von **25⁴⁺**, die den Komplex stabilisieren.^[11g, 97, 117, 118] Die Tatsache, dass dieses Cyclophan ein zweites Mal bei negativerem Potential reduziert werden kann, ist von großer Bedeutung, da dieser Prozess dazu genutzt werden kann, die Dekomplexierung, die nach der ersten Zweielektronenreduktion eintritt,^[10t, 11g] zu verfolgen. So ist in Gegenwart eines Überschusses an einer fadenförmigen Komponente, die aus einer von einem 1,4-Dioxybenzolring unterbrochenen Polyetherkette besteht, das Potential der ersten Zweielektronenreduktion von **25⁴⁺** kathodisch verschoben, während das Potential des zweiten Reduktionsvorgangs nahezu unverändert bleibt.^[117] Dieser Befund ist im Einklang 1) mit der Bildung eines [2]Pseudorotaxans aus dem Cyclophan und dem Fadenmolekül sowie 2) mit dem Entfädeln des [2]Pseudorotaxans nach der Zweielektronenreduktion des Gastes **25⁴⁺**, was dazu führt, dass die nachfolgende Zweielektronen-

reduktion am freien Gastmolekül stattfindet. Das Auftreten eines Entfädelungsprozesses überrascht nicht, da die Reduktion des Elektronenacceptors die Charge-Transfer-Wechselwirkung, die dazu beiträgt die supramolekulare Architektur zusammenzuhalten, abschwächt. All diese Prozesse sind reversibel, sodass die Oxidation von **25** zum Tetrakation wieder zum ursprünglichen [2]Pseudorotaxan führt. Es sollte im Prinzip möglich sein, über das elektrochemische Verhalten des Gastes nützliche Informationen über das Auftreten des Aus- und Wiedereinfädelprozesses zu erhalten. Die schlechte Reversibilität der Oxidation des 1,4-Dioxybenzolrings verhindert jedoch eine derartige Kontrolle. Interessanter sind daher [2]Pseudorotaxane, in denen sowohl das Cyclophan als auch die fadenförmige Komponente chemisch reversible Redoxprozesse eingehen können. Dies ist z.B. bei dem Komplex **[25 · 30]⁴⁺**^[97a, 118a] aus Tetrathiafulvalen **30** und **25⁴⁺** sowie bei ähnlichen Pseudorotaxanen der Fall.^[97] Diese Verbesserung im Design gestattet es nicht nur, den Prozess der Bildung der supramolekularen Verbindung durch die Untersuchung der Reduktion des Elektronenacceptors und der Oxidation des Elektronendonors zu verfolgen, sondern ermöglicht auf zweifache Weise (reduktiv und oxidativ) auch eine Kontrolle über den Aus- und Wiedereinfädelprozess. Der molekulare Faden **41**, der aus zwei Polyetherketten und einer TTF-Einheit besteht, bildet mit **25⁴⁺** ein sehr stabiles [2]Pseudorotaxan ($K_a = 5 \times 10^5 \text{ M}^{-1}$ in MeCN; Abbildung 5).^[97a] Obwohl, wie voltammetrisch gezeigt werden konnte, die TTF-Einheit in **41** dieselbe Elektronendonatorstärke wie das unsubstituierte TTF aufweist, ist die Assoziationskonstante K_a für den Komplex **[25 · 41]⁴⁺** 50-mal größer als die für **[25 · 30]⁴⁺**. Dies deutet darauf hin, dass die Polyetherketten durch Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Sauerstoffatomen der Ketten und den Wasserstoffatomen in den α -

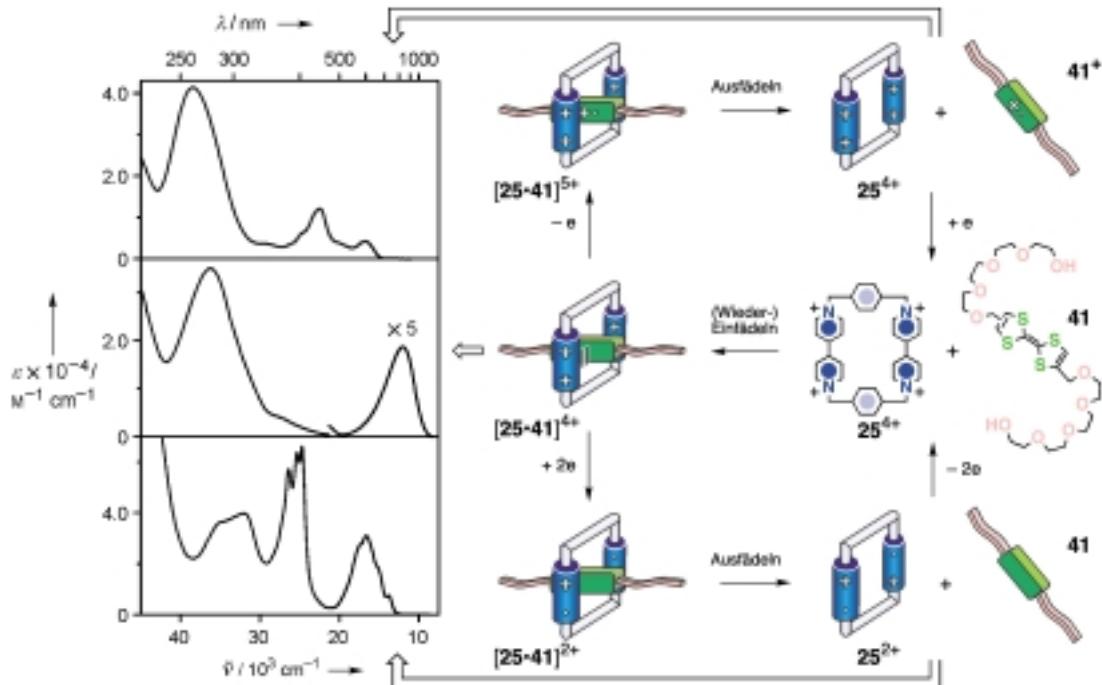
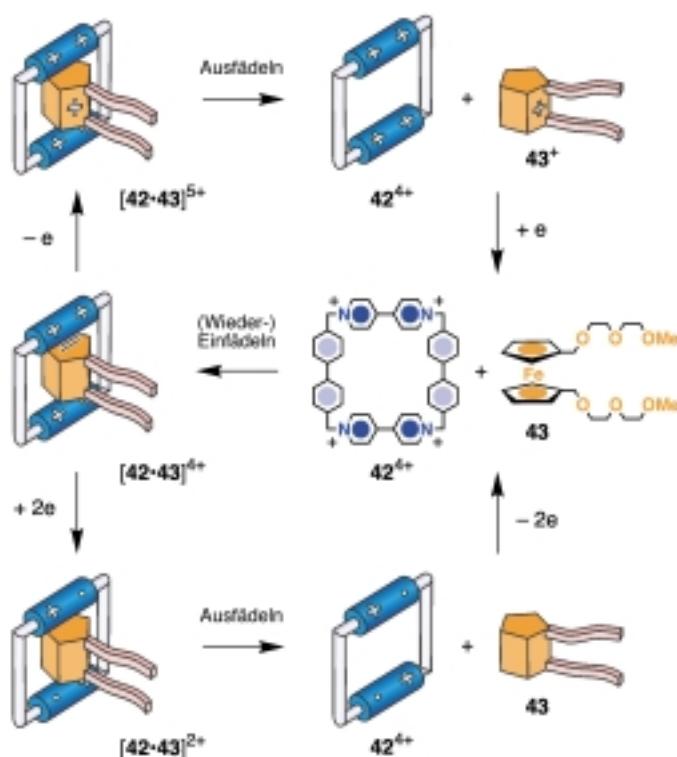


Abbildung 5. Der elektrochemisch induzierte Ein- und Ausfädelprozess des Pseudorotaxans **[25 · 41]⁴⁺** und die zu Beginn (Mitte), nach der Oxidation (oben) und nach der Reduktion (unten) aufgenommenen Absorptionsspektren (MeCN, 298 K).^[97a]

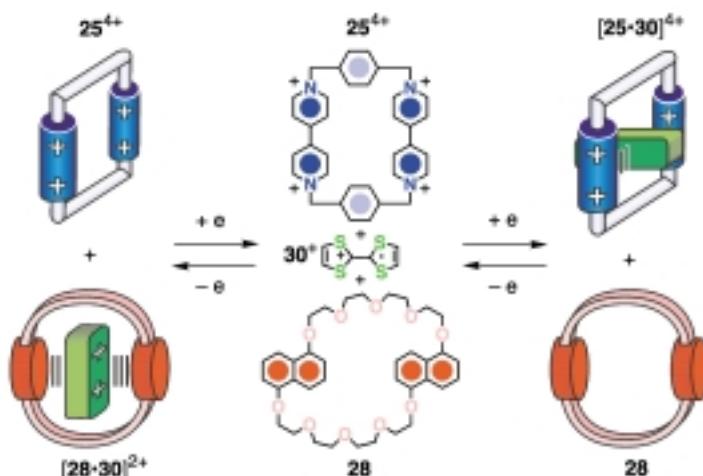
Positionen bezüglich der Stickstoffatome der Bipyridinium-einheiten die Assoziation des Pseudorotaxans unterstützen. Diese kooperative Wechselwirkung ist extrem wichtig, um das Ein- und Aus-Schalten zu verbessern. Es wurde gezeigt,^[97a] dass die reversiblen Aus- und Wiedereinfädelcyclen des Komplexes $[25 \cdot 41]^{4+}$ (wie auch die von $[25 \cdot 30]^{4+}$) entweder 1) durch Oxidation und nachfolgende Reduktion des elektronenreichen Fadens oder 2) durch Reduktion und nachfolgende Oxidation des elektronenarmen Cyclophan durchlaufen werden können. Diese Vorgänge werden von ausgeprägten spektroskopischen Veränderungen begleitet (Abbildung 5), die leicht mit dem bloßen Auge wahrnehmbar sind, da die Farbe der Lösung von Smaragdgrün (charakteristisch für das Pseudorotaxan) beim oxidativen oder reduktiven Entfädeln zu Braun bzw. Tiefblau wechselt. Das einzigartige Verhalten dieses Systems legt seine Verwendung in elektrochromen Displays nahe, da seine Ein- und Ausgabe-Charakteristika (elektrochemische Reaktion bzw. Farbe) denen der logischen XNOR-Operation (eXclusive NOR) entsprechen^[97a] und es somit zur Entwicklung molekularer logischer Schaltungen herangezogen werden kann.^[94, 95] Darüber hinaus hängt das voltammetrische Verhalten des Systems bei Oxidation von der Vorschubgeschwindigkeit ab,^[119] was darauf hindeutet, dass die mit dem Redoxprozess verbundenen Ein- und Ausfädelvorgänge ähnlich schnell sind wie die elektrochemischen Prozesse.^[120]

Der supramolekulare Komplex aus dem größeren tetrakationischen Cyclophan 42^{4+} und dem auf Ferrocen basierenden Faden 43 wurde vor kurzem hinsichtlich seiner Eignung zum Aufbau neuer, auf zweifache Art schaltbarer Systeme untersucht (Schema 28).^[121] Das Tetrakation ist ähnlich wie 25^{4+} ein Elektronenacceptor-Cyclophan. Während der Hohlraum von 25^{4+} jedoch ideal auf die Einlagerung aromatischer Ringe zugeschnitten ist, weist der von 42^{4+} die perfekten Abmessungen für die Aufnahme von Ferrocen als Guest auf.^[122] Durch Absorptionsmessungen und elektrochemische Experimente konnte gezeigt werden,^[121] dass der Komplex $[42 \cdot 43]^{4+}$, der interessanterweise nicht in der Pseudorotaxangeometrie vorliegt, entweder durch Oxidation/Reduktion der Ferroceneinheit von 43 oder durch Reduktion/Oxidation der Bipyridinium-einheiten von 42^{4+} reversibel aus- und eingefädelt werden kann (Schema 28).

Kürzlich wurde über ein supramolekulares System aus drei Komponenten berichtet.^[123] Es besteht aus Tetrathiafulvalen 30 , das in drei stabilen Formen, 30 , 30^+ und 30^{2+} , vorliegen kann, sowie aus zwei Wirtmolekülen, dem π -Elektronenacceptor-Cyclophan 25^{4+} und dem π -Elektronendonor-Kronenether 28 (Schema 29). In seiner Rolle als Elektronendonator bildet 30 mit 25^{4+} einen 1:1-Einschlusskomplex, der durch cyclische Oxidation/Reduktion von 30 reversibel dissoziieren und wieder assoziieren kann.^[97a, 118b] Die oxidierte Form 30^{2+} hingegen agiert als π -Elektronenacceptor und bildet mit 28 eine 1:1-Einschlussverbindung ($K_a = 4 \times 10^3 \text{ M}^{-1}$ in MeCN).^[123] Im Unterschied dazu wird 30^+ von keinem der beiden Wirtmoleküle gebunden. Bei einem angelegten elektrochemischen Potential größer als ca. +0.4 V vs. SCE wird 30 zum Radikalkation oxidiert, der Komplex $[25 \cdot 30]^{5+}$ zerfällt und es liegen drei im Wesentlichen nicht miteinander wechselwirkende Verbindungen vor. Die weitere Oxidation von 30^+ zu



Schema 28. Die Dekomplexierung/Rekomplexierung des Einschlusskomplexes $[42 \cdot 43]^{4+}$ nach elektrochemischer Reduktion oder Oxidation (MeCN, 298 K).^[121]



Schema 29. Redoxgesteuertes Schalten (MeCN, 298 K) zwischen dem Komplex $[28 \cdot 30]^{2+}$ aus dem makrocyclischen Polyether 28 und dem Dikation 30^{2+} und dem Komplex $[25 \cdot 30]^{4+}$ aus dem tetrakationischen Cyclophan 25^{4+} und Tetrathiafulvalen 30 .^[123]

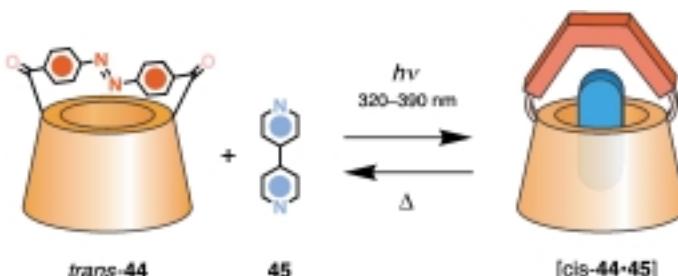
30^{2+} bei Potentialen über ca. +0.7 V vs. SCE führt zur Insertion des Dikations in den Hohlraum von 28 . Da die beiden oxidierten Formen von 30 stabil sind, kann der Ausgangszustand durch anschließende Reduktion wiederhergestellt werden. Das System kann daher durch elektrochemische Veränderung der Eigenschaften des Gastes 30 reversibel zwischen drei Zuständen geschaltet werden.^[124] Die Leichtigkeit, mit der die Umwandlungen elektrochemisch herbeigeführt werden können, und die Tatsache, dass jeder der drei Zustände eine unterschiedliche Farbe aufweist, lässt dieses

supramolekulare System für elektrochrome Anwendungen geeignet erscheinen. Darüber hinaus könnte das System die Grundlage für den Aufbau einer molekularen Funktioneinheit sein, in der Energie- oder Elektronentransferprozesse zwischen ausgewählten Verbindungen kontrolliert werden können.^[123] Diese Untersuchungen, wie auch andere, die in diesem Aufsatz diskutiert werden, legen nahe, dass sorgfältig geplante molekulare Maschinen eine Reihe von nützlichen Funktionen ausführen können,^[10y] die deutlich über die in ihnen ablaufenden, molekularen Bewegungen hinausgehen.

3.1.3. Photochemisch steuerbare Komplexe

Die Anregung mit Licht ist vermutlich die interessanteste und vielversprechendste Art, die Bildung und den Abbau supramolekularer Komplexe wie bei einer Maschine zu steuern. Ähnlich wie Elektronen können Photonen dazu genutzt werden, Veränderungen in chemischen Systemen herbeizuführen (Schreibprozess) und ihre Zustandsänderungen zu verfolgen (Leseprozess).^[11d,e] Im Allgemeinen lassen sich die bislang beschriebenen Systeme einteilen in solche, die auf Photoisomerisierungen beruhen, und solche, die auf photoinduzierte Elektronentransferprozesse zurückgreifen.

Photoisomerisierungen, insbesondere die wohlbekannte^[125] *cis/trans*-Photoisomerisierung der Azobenzolgruppe, werden schon seit langem dazu benutzt,^[3, 62–74, 126, 127] chemische Systeme photochemisch zu kontrollieren. Das mit einer Azobenzoleinheit überbrückte β -Cyclodextrin **44** (Schema 30)



Schema 30. Der photoinduzierte Einschluss von 4,4'-Bipyridin **45** im Inneren des mit einer Azobenzol-Kappe versehenen β -Cyclodextrins **44** (H_2O , pH 7.2, 298 K).^[128] Die 4,4'-Dicarbonylazobenzoleinheit ist an zwei der primären Sauerstoffgruppen des β -Cyclodextrins gebunden.

vermag 4,4'-Bipyridin **45** nicht zu binden,^[128] wenn die Azobenzolgruppe in der *trans*-Form vorliegt. Nach Bestrahlung mit UV-Licht wird diese in das *cis*-Isomer umgewandelt, das, wie CD-spektroskopisch nachgewiesen wurde, das Bipyridin in seinen Hohlraum einschließt ($K_a \approx 500 \text{ M}^{-1}$ in wässriger Lösung bei 298 K). Die Isomerisierung zum *trans*-Isomer, die das Ausstoßen des Gastes zu Folge hat, findet im Dunkeln statt (Schema 30). Azobenzol-haltige Verbindungen können auch als photokontrollierbare Gastmoleküle dienen. In wässriger Lösung wird die *trans*-Form von *p*-(Phenylazo)benzoat von β -Cyclodextrin **36** stärker gebunden als das *cis*-Isomer.^[129] Die unterschiedlichen Affinitäten wurden mit der gestreckten, fadenförmigen Struktur der *trans*-Azobenzolgruppe erklärt, die besser in den Hohlraum von **36** hineinpasst als das

ellbogenförmige *cis*-Isomer. Diese Eigenschaft wurde im Hinblick auf die katalytische Aktivität von **36** bei der Esterhydrolyse genutzt, da der Hohlraum von **36** durch das lichtinduzierte Ausstoßen des Azobenzolgastes für Substrate zugänglich gemacht werden kann.

Fadenförmige Moleküle mit π -elektronenreichen Azobiphenoxygruppen sind in Verbindung mit elektronenarmen Wirtmolekülen wie **25⁴⁺** oder **46⁴⁺** dazu verwendet worden, Charge-Transfer-Komplexe mit Pseudorotaxangeometrie zu konstruieren (siehe Abbildung 6).^[130] So entsteht aus *trans*-**47** und **25⁴⁺** ein Pseudorotaxan ($K_a = 470 \text{ M}^{-1}$ in MeCN bei 298 K), wie durch ^1H -NMR-Spektroskopie in Lösung und durch Röntgenstrukturuntersuchungen im Festkörper gezeigt wurde.^[130] Bei Bestrahlung einer äquimolaren MeCN-Lösung von **25⁴⁺** und *trans*-**47**, die bereits zum Teil zum Pseudorotaxan assoziiert sind, mit Licht der Wellenlänge 360 nm isomerisiert die N=N-Bindung zur *cis*-Form, und das Pseudorotaxan wird entfädeln. Durch Bestrahlen (440 nm) oder durch Erwärmen der Lösung im Dunkeln kann das *trans*-Isomer regeneriert werden, das sich wieder in das Cyclophan einfädeln. Diese photoinduzierten Ein- und Ausfädelbewegungen konnten durch ^1H -NMR-spektroskopische und photochemische Untersuchungen verfolgt werden. Dabei wurde auch deutlich, dass die Effizienz, mit der *trans*-**47** photoisomerisiert, beträchtlich niedriger ist, wenn es sich im Innern des tetrakationischen Cyclophans befindet. Es ist nicht ganz klar,^[131] ob die verminderte Photoreaktivität und die geringere Affinität von *cis*-**47** gegenüber **25⁴⁺** die Folgen sterischer oder elektronischer Effekte sind. Systeme dieser Art sind wegen ihrer exzellenten Reversibilität von beträchtlichem Interesse für die Entwicklung molekulärer Maschinen, die auf photoinduzierten Ein- und Ausfädelvorgängen basieren. Zunächst jedoch muss die Effizienz des Selbstorganisationsprozesses verbessert werden. Zu diesem Zweck wurde anstelle von **25⁴⁺** das Cyclophan **46⁴⁺** (Abbildung 6), in dem die Bipyridinium-einheiten gegen die stärkeren 2,7-Diazapyrenium- π -Elektronenacceptoren^[93, 94, 132] ausgetauscht worden sind, als Wirt für *trans*-**47** eingesetzt. Da die 2,7-Diazapyrenium-einheiten charakteristische Absorptions- und Lumineszenzbanden haben, liefert **46⁴⁺** gegenüber **25⁴⁺** zusätzliche Lesesignale. In der Tat koordiniert **46⁴⁺** das *trans*-Isomer von **47** stark ($K_a = 1.5 \times 10^5 \text{ M}^{-1}$ in MeCN bei 298 K), aber es wechselwirkt auch mit der *cis*-Form ($K_a = 1 \times 10^4 \text{ M}^{-1}$, gleiche Bedingungen).^[133] Die in diesem System ablaufenden photochemischen und chemischen Prozesse sind in Abbildung 6 dargestellt. Obwohl die Bestrahlung mit Licht eindeutig nicht zu einer vollständigen Entfädelung führt, können die photoinduzierten Ein- und Ausfädelprozesse leicht durch Absorptions- und Lumineszenzspektroskopie verfolgt werden: Das Diagramm in Abbildung 6 zeigt die für den unkomplexierten Makrocyclus **46⁴⁺** nach wiederholten *trans* \rightarrow *cis*- und *cis* \rightarrow *trans*-Isomerisierungscyclen des Fadenmoleküls **47** charakteristischen Änderungen der Fluoreszenzintensität.

Im Folgenden werden wir uns nun Komplexen zuwenden, die wie $[\mathbf{25} \cdot \mathbf{26}]^{4+}$ (Schema 31) hauptsächlich durch π -Elektronendonor-/acceptor-Wechselwirkungen zusammengehalten werden. In den meisten Fällen entstehen durch derartige Wechselwirkungen neue Energieniveaus, die zu Charge-Transfer-Absorptionsbanden, häufig im sichtbaren Bereich

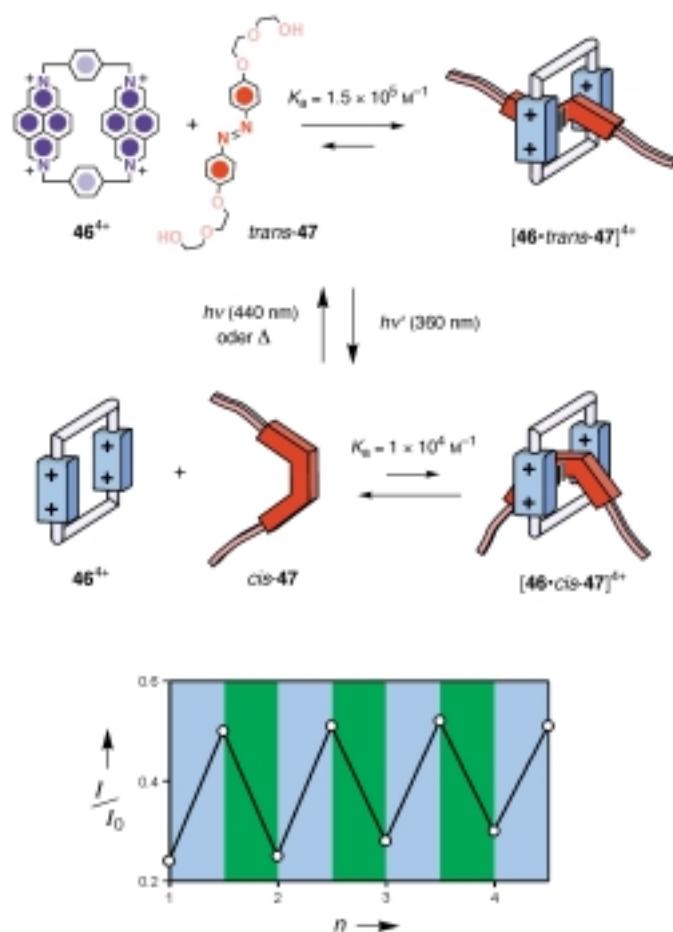
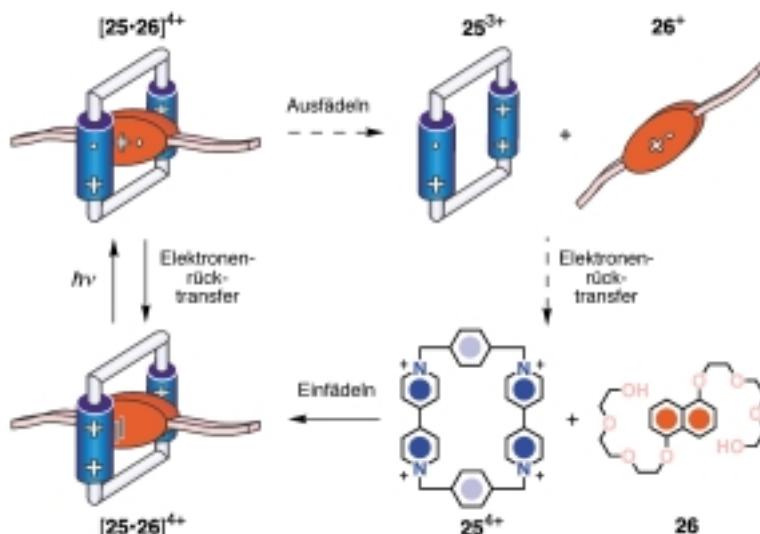


Abbildung 6. Änderungen in der Intensität der Lumineszenz (Anregung bei $\lambda_{\text{exc}} = 411 \text{ nm}$) des tetrakationischen Cyclophans **46**⁴⁺ in einer äquimolaren Lösung ($1 \times 10^{-4} \text{ M}$, MeCN, 298 K) von **46**⁴⁺ und **47** nach aufeinander folgenden *trans* \rightarrow *cis*- (Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge 365 nm, cyanfarbenes Licht) und *cis* \rightarrow *trans*-Isomerisierungen (Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge 436 nm, tiefgrünes Licht, und anschließendes Stehenlassen im Dunkeln).^[133] I_0 ist die Lumineszenzintensität von **46**⁴⁺ ohne Gastmolekül unter sonst identischen Versuchsbedingungen.

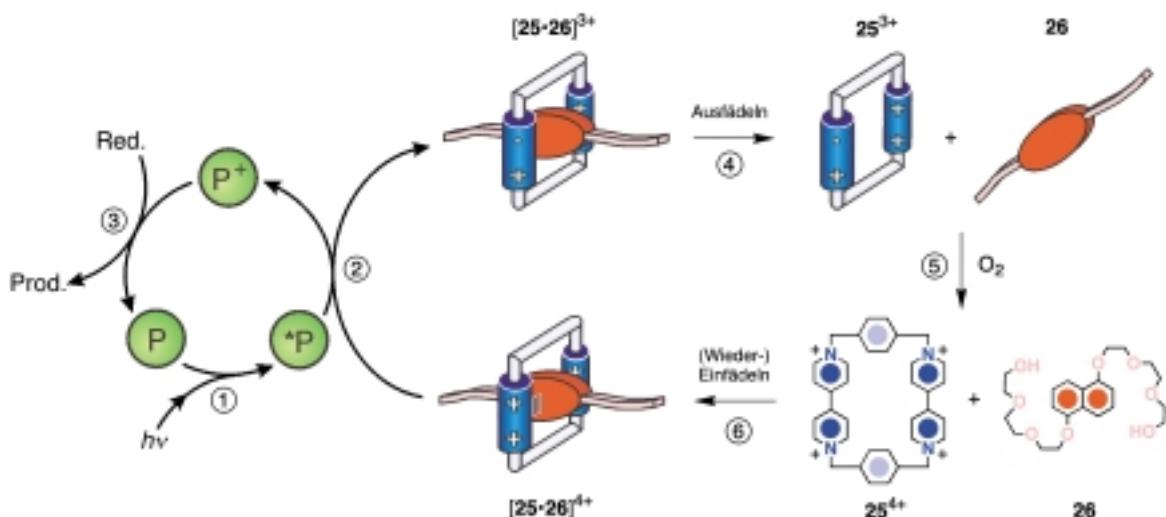
des Spektrums, führen.^[57, 92–94, 97–100, 117a, 123] Bei der Anregung dieser Übergänge wird formal ein Elektron vom Donor auf den Acceptor übertragen. Man kann daher erwarten, dass dadurch die Charge-Transfer-Wechselwirkung, die die Ursache für die Selbstorganisation der Komplexe ist, vermindert wird. In einigen Fällen führt der photoinduzierte Elektronentransfer sogar zu Ladungen gleichen Vorzeichens, die einander abstoßen und so die molekularen Komponenten voneinander trennen. Die Umsetzung dieses einfachen Konzeptes wird jedoch durch die Tatsache verhindert, dass der Rückelektronentransfer, d.h. die Deaktivierung des angeregten Charge-Transfer-Zustands zum Grundzustand, sehr viel schneller ist als die Trennung der molekularen Komponenten voneinander, die erhebliche Bewegungen der Atomkerne und umfassende Solvationsvorgänge erfordert.^[134] In einigen Fällen^[135] wurden die Ergebnisse von Laserflashphotolyse-Experimen-

ten dahingehend interpretiert, dass ein kleiner Teil der bestrahlten Komplexe dissoziert.

Um ein lichtinduziertes Entfädeln des Komplexes **[24 · 26]**⁴⁺ zu erreichen, wurde ein alternativer Ansatz entwickelt,^[57, 134a] in dem von einem externen Elektronentransfer-Photosensibilisator (P) und einem Reduktionsmittel (Red.) als Abfangreagens Gebrauch gemacht wird (Schema 32). Der Photosensibilisator muss 1) eingestrahltes Licht effizient absorbieren und 2) einen ausreichend langlebigen und reduzierenden angeregten Zustand aufweisen, sodass seine Bestrahlung mit Licht (Schritt 1) in Gegenwart des Pseudorotaxans zum Elektronentransfer auf eine Bipyridiniumeinheit des Cyclophans (Schritt 2) führt. Der relativ schnelle Elektronenrücktransfer vom reduzierten Cyclophan zum oxidierten Photosensibilisator wird durch das Reduktionsmittel verhindert. Liegt dieses in ausreichender Konzentration ($> 10^{-2} \text{ M}$) vor, fängt es den oxidierten Photosensibilisator ab und regeneriert ihn in seiner ursprünglichen Form (Schritt 3). Während für die Rolle des Photosensibilisators 9-Anthracencarbonsäure^[136] und Metallkomplexe^[137] wie $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ ($\text{bpy} = 2,2'\text{-Bipyridin}$) viel versprechende Kandidaten sind, bieten sich effiziente Elektronendonoren wie Triethanolamin und Polycarboxylatianionen (z.B. Oxalat) als Reduktionsmittel an.^[138] Unter diesen Bedingungen gelingt die nachhaltige Reduktion einer Bipyridiniumeinheit von **25**⁴⁺ und das Pseudorotaxan wird entfädelt (Schritt 4), wie anhand von Absorptions- und Lumineszenzspektren nachgewiesen werden konnte, wieder eingefädelt (Schritt 6).



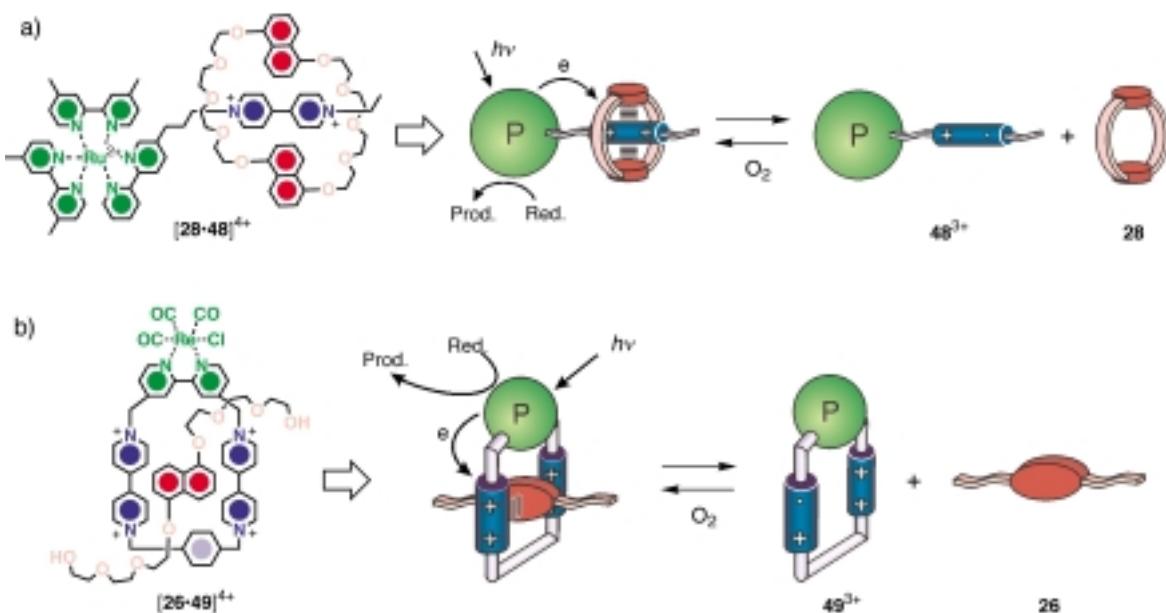
Schema 31. Photochemische Prozesse des Pseudorotaxans **[25 · 26]**⁴⁺ nach Anregung im Bereich der Charge-Transfer-Absorptionsbande.^[57, 134a] Die mit gestrichelten Pfeilen angedeuteten Prozesse sind unwahrscheinlich (siehe Text).



Schema 32. Das photochemisch induzierte Ausfädeln (MeCN oder H_2O , Raumtemperatur) des Pseudorotaxans $[25 \cdot 26]^{4+}$ unter Verwendung des externen Photosensibilisators P (9-Anthracencarbonsäure) und des reduzierenden Abfangreagens Red. (Triethanolamin). Erneutes Wiedereinfädeln tritt nach Einleiten von Sauerstoff in die Lösung ein.^[57, 134]

Diese Strategie wurde auf die Entwicklung von Pseudorotaxanen der zweiten Generation ausgedehnt. In diesen Systemen, die man als lichtbetriebene Motoren bezeichnen könnte, wurde der als Photosensibilisator verwendete Metallkomplex entweder in die fadenförmige^[139] oder in die makrocyclische Komponente^[140] eingebaut (Schema 33).^[141] Die Herstellung dieser „integrierten“ Pseudorotaxane ist keine leichte Aufgabe, und so ist eine sorgfältige Planung von entscheidender Bedeutung, bevor man sich auf eine zeitaufwändige und schwierige Synthese einlässt. Der erfolgreiche Betrieb einer solchen molekularen Maschine ist das Ergebnis 1) einer geschickten Wahl der Funktionseinheiten und 2) deren kovalenter Verknüpfung mit den fadenförmigen und den makrocyclischen Komponenten. Auf diese Weise muss sicher-

gestellt werden, dass die Funktionen – z.B. die Eignung als Rezeptor oder die redox- und photophysikalischen Eigenschaften – korrekt integriert und die Reihenfolge der Prozesse – z.B. die der Elektronentransferprozesse – sowie die Abwesenheit störender Wechselwirkungen zwischen den Komponenten gewährleistet sind. Wie im Fall der in Schema 32 dargestellten molekularen Maschine können auch bei dem in Schema 33 gezeigten Pseudorotaxan die Ein- und Ausfädelbewegungen durch Bestrahlung mit sichtbarem Licht bzw. durch Einleiten von Sauerstoff in die Lösung ausgelöst werden. Darüber hinaus lassen sich die Bewegungsabläufe leicht absorptions- und fluoreszenspektroskopisch verfolgen. Einmal mehr ist die Intensität der Fluoreszenz der 1,5-Dioxynaphthalineinheiten im ungebundenen Ring **28** (Sche-



Schema 33. Photosteuerbare molekulare Maschinen auf der Basis von Pseudorotaxanen.^[139, 140] In diesen Systemen der zweiten Generation ist der „lichtbetriebene“ Motor (d.h. der Photosensibilisator) Teil der acyclischen oder der makrocyclischen Komponente von $[28 \cdot 48]^{4+}$ bzw. $[26 \cdot 49]^{4+}$. Mit Red. ist das reduzierende Abfangreagens (Triethanolamin) bezeichnet. Versuchsbedingungen: a) EtOH, 298 K; b) H_2O , 298 K.

ma 33 a) oder im ungebundenen Faden **26** (Schema 33 b) das wichtigste Signal. Durch Entfernen von Sauerstoff, anschließendes Bestrahen und nachfolgendes Einleiten von Sauerstoff können mehrere Ausfädel/Einfädel-Cyclen durchlaufen werden, ohne dass ein erkennbarer Signalverlust auftritt, bevor der Großteil des Reduktionsmittels verbraucht ist. Allerdings fallen bei derartigen Systemen, die auf einem solchen Verfahren unter Verwendung von einem Photosensibilisator und einem reduzierenden Abfangreagens beruhen, Abfallprodukte aus der Zersetzung des Reduktionsmittels an. In diesem Zusammenhang ist daher die Suche nach effizienten molekularen Maschinen, die „saubere“, reversible photochemische Reaktionen nutzen, oder anders ausgedrückt, die ausschließlich Licht als Energiequelle verwenden, von fundamentaler Bedeutung.

3.2. Molekulare Shuttles

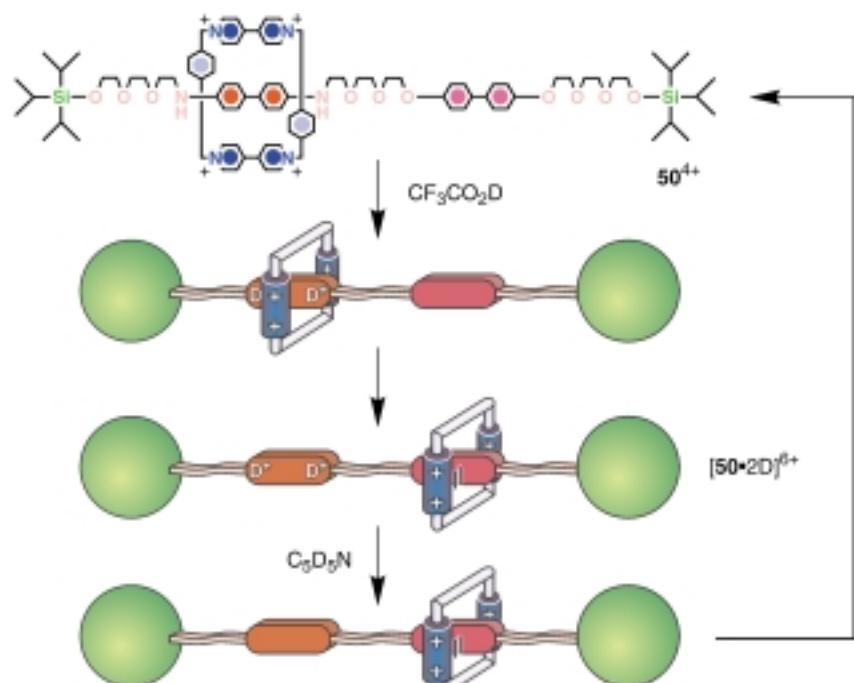
3.2.1. Chemisch steuerbare molekulare Shuttles

Das [2]Rotaxan **50**⁴⁺ besteht aus einem π -elektronenarmen Makrocyclus und einer π -elektronenreichen Hantel (Schema 34).^[142] In Lösung hält sich der Makrocyclus bevorzugt an der Benzidin- oder der Biphenoleinheit auf. Diese beiden Cokonformere werden sowohl durch π - π -Stapelwechselwirkungen zwischen den Bipyridiniumeinheiten des Makrocyclus und den π -elektronenreichen Bindungsstellen der Hantel sowie durch C–H \cdots O-Wechselwirkungen zwischen den α -Bipyridinium-Wasserstoffatomen und den Polyether-Sauerstoffatomen zusammengehalten. Das ¹H-NMR-Spektrum dieses Rotaxans (CD₃CN, 229 K) zeigt getrennte Signale für

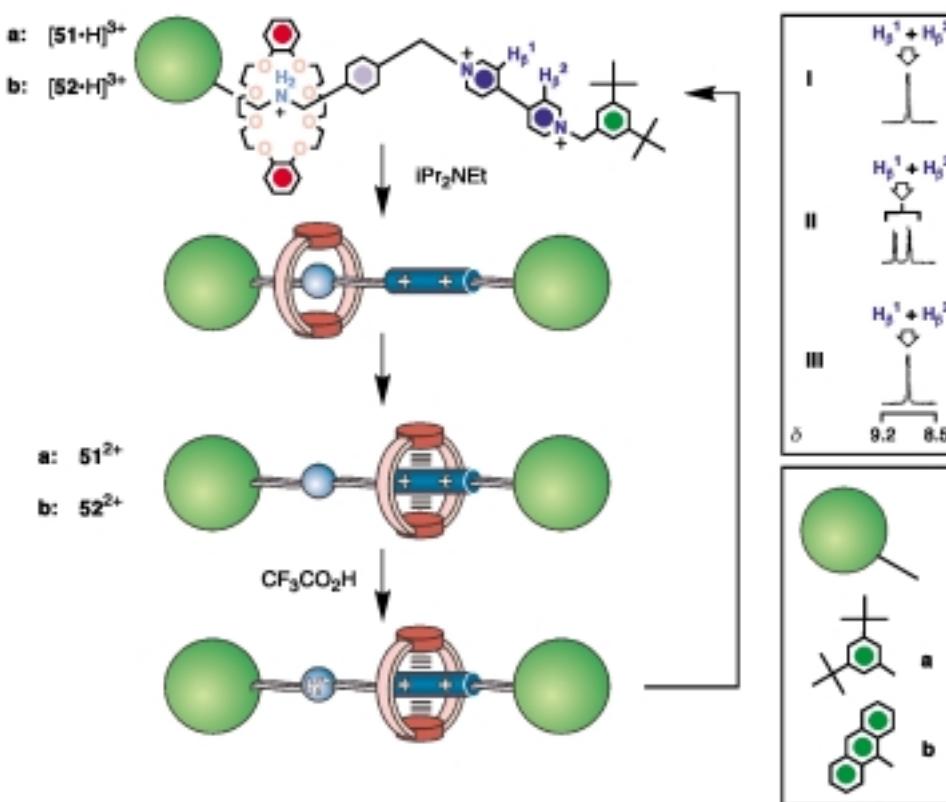
beide Cokonformere. Ihr Verhältnis beträgt 84:16 zugunsten des Isomers mit der Benzidineinheit im Innern des Makrocyclus. Diese Selektivität beruht auf der relativen Bindungsaffinität^[118a] des tetrakationischen Cyclophan gegenüber den beiden π -elektronenreichen Bindungsstellen. Die Assoziationskonstante für einen Komplex aus dem tetrakationischen Cyclophan und einer Benzidinmodellverbindung als Gast ist eine Größenordnung größer als die für den entsprechenden Komplex mit einem Biphenolgast. Durch Zugabe von CF₃CO₂D zu einer CD₃CN-Lösung des [2]Rotaxans wird die Benzidineinheit protoniert (Schema 34). Dadurch bewegt sich das tetrakationische Cyclophan von der neu entstandenen Dikationeinheit weg und umschließt ausschließlich die Biphenolbindungsstelle in **[50 · D]⁶⁺**. Damit übereinstimmend zeigt das ¹H-NMR-Spektrum lediglich Signale für das Isomer, in dem sich die Biphenolbindungsstelle im Innern des Cyclophan befindet. Durch Zugabe von C₅D₅N wird das Benzidin wieder deprotoniert und das ursprüngliche Gleichgewicht zwischen den beiden Cokonformeren wiederhergestellt.

Die [2]Rotaxane **[51 · H]³⁺** und **[52 · H]³⁺** (Schema 35) enthalten beide eine Dialkylammonium- und eine Bipyridiniumbindungsstelle in ihrer hantelförmigen Komponente.^[143] Durch gradientenverstärkte NOE-NMR-Spektroskopie konnte gezeigt werden, dass sich der Makrocyclus in (CD₃)₂CO bei 298 K ausschließlich an der Ammoniumbindungsstelle aufhält. So beobachtet man bei Einstrahlung bei der Resonanzfrequenz der Ammoniumbindungsstelle benachbarten *p*-Phenylenprotonen NOE-Effekte bei einigen der CH₂O-Protonen des Makrocyclus. Ähnliche Effekte kann man feststellen, wenn bei der Resonanzfrequenz der Protonen der Ammoniumbindungsstellen benachbarten Endgruppen eingestrahlt wurde. Dass der Makrocyclus die Ammoniumbindungsstelle bevorzugt, ist die Folge einer Kombination aus $^+NH \cdots O$ - und C–H \cdots O-Wechselwirkungen zwischen den CH₂NH₂⁺-Wasserstoffatomen der Hantel und den Sauerstoffatomen des Makrocyclus. Nach Zugabe von iPr₂NEt im Überschuss zu einer (CD₃)₂CO-Lösung eines dieser [2]Rotaxane wird die Ammoniumbindungsstelle deprotoniert (Schema 35), die Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Komponenten werden gebrochen, und der Makrocyclus bewegt sich zur Bipyridiniumbindungsstelle. Das ursprüngliche Cokonformer lässt sich durch Zugabe von CF₃CO₂H wiederherstellen, da sich der Makrocyclus nach der Protonierung, die zur Rückbildung der Ammoniumbindungsstelle führt, wieder zum NH₂⁺-Zentrum begibt. Diese Bewegungen können ¹H-NMR-spektroskopisch anhand der Signale der Bipyridiniumprotonen H _{β} ¹ und H _{β} ² verfolgt werden. Das ¹H-NMR-Spektrum von **[51 · H]³⁺** ((CD₃)₂CO, 298 K) zeigt für die beiden Protonen H _{β} ¹ und H _{β} ² nur ein Signal (Signal I in Schema 35). Nach Deprotonierung der Ammoniumbindungsstelle wird das Spektrum in zwei Signale unterteilt, die den Protonen H _{β} ¹ und H _{β} ² zugeordnet werden.

Die Shuttlebewegung der makrocyclischen Komponente von **50**⁴⁺ entlang des hantelförmigen Teils kann in CD₃CN bei 229 K entweder chemisch durch Protonierung/Deprotonierung oder elektrochemisch durch Oxidation/Reduktion der Benzidineinheit gesteuert werden.^[142] Das Schema 34 zeigt die drei möglichen Zustände des [2]Rotaxans: **50**⁴⁺ (oben), **[50 · D]⁶⁺** (Mitte) und **[50 · H]³⁺** (unten). Die Hantel ist als grüner Kreis dargestellt, der auf einer orangefarbenen Rille läuft. Die Makrocyclen sind als orangefarbene Ringe dargestellt, die sich auf der Hantel bewegen. Die Protonierung/Deprotonierung wird durch die Zugabe von CF₃CO₂D (oben) oder C₅D₅N (unten) gesteuert.



Schema 34. Die Shuttlebewegung der makrocyclischen Komponente von **50**⁴⁺ entlang des hantelförmigen Teils kann in CD₃CN bei 229 K entweder chemisch durch Protonierung/Deprotonierung oder elektrochemisch durch Oxidation/Reduktion der Benzidineinheit gesteuert werden.^[142]



Schema 35. Die chemisch steuerbaren molekularen Shuttles $[51 \cdot H]^{3+}$ und $[52 \cdot H]^{3+}$ sowie die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren ($(\text{CD}_3)_2\text{CO}$, 298 K) von $[51 \cdot H]^{3+}$ aufgenommen vor (I) und nach der Zugabe von iPr_2NEt (II) sowie nach anschließender Zugabe von $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ (III).^[143]

niumbindungsstelle gleitet der Makrocyclus zur Bipyridiniumbindungsstelle, und im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum treten zwei Signale für die Protonen H_β^1 und H_β^2 auf (Signal II). Nachdem die Ammoniumgruppe durch Protonierung wiederhergestellt wurde, bewegt sich der Makrocyclus zurück zu dieser Bindungsstelle, und man beobachtet wieder das ursprüngliche Signal für die Protonen H_β^1 und H_β^2 (Signal III). Die Bewegungen des Makrocyclus lassen sich auch durch elektrochemische Methoden verfolgen.

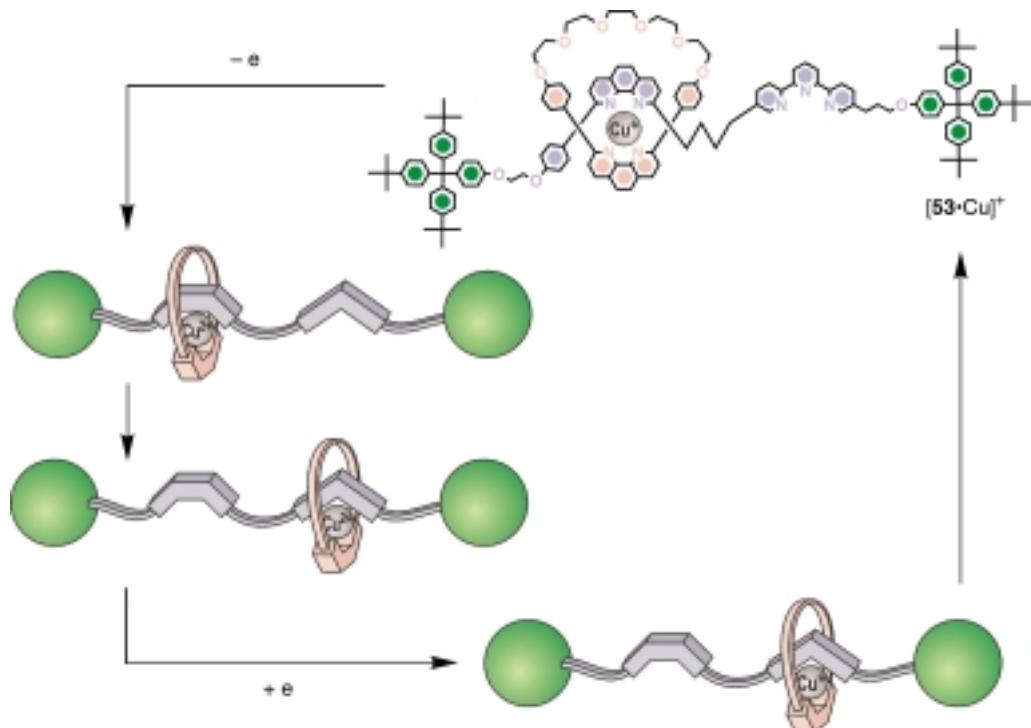
3.2.2. Elektrochemisch steuerbare molekulare Shuttles

Die Bewegungen des Makrocyclus im [2]Rotaxan 50^{4+} entlang des geradlinigen Teils der hantelförmigen Komponente kann auch elektrochemisch gesteuert werden (Schema 34).^[142, 144] Die Benzidinbindungsstelle kann zwei aufeinander folgende Einelektronenoxidationen eingehen.^[118a] Der Vergleich des Halbstufenpotentials dieses [2]Rotaxans mit dem einer Modellverbindung, deren Benzidineinheit nicht von einem tetrakationischen Cyclophan umschlossen ist, zeigt, dass das Potential der ersten Oxidation des [2]Rotaxans positiver ist, während das der zweiten beider Verbindungen gleich ist. Dies deutet darauf hin, dass das tetrakationische Cyclophan die erste Einelektronenoxidation des umschlossenen Benzidins erschwert. Wenn diese Einheit hingegen zum Radikalkation oxidiert worden ist, bewegt sich das tetrakationische Cyclophan von ihr weg, umschließt die Biphenol-einheit und beeinträchtigt so in keiner Weise die zweite

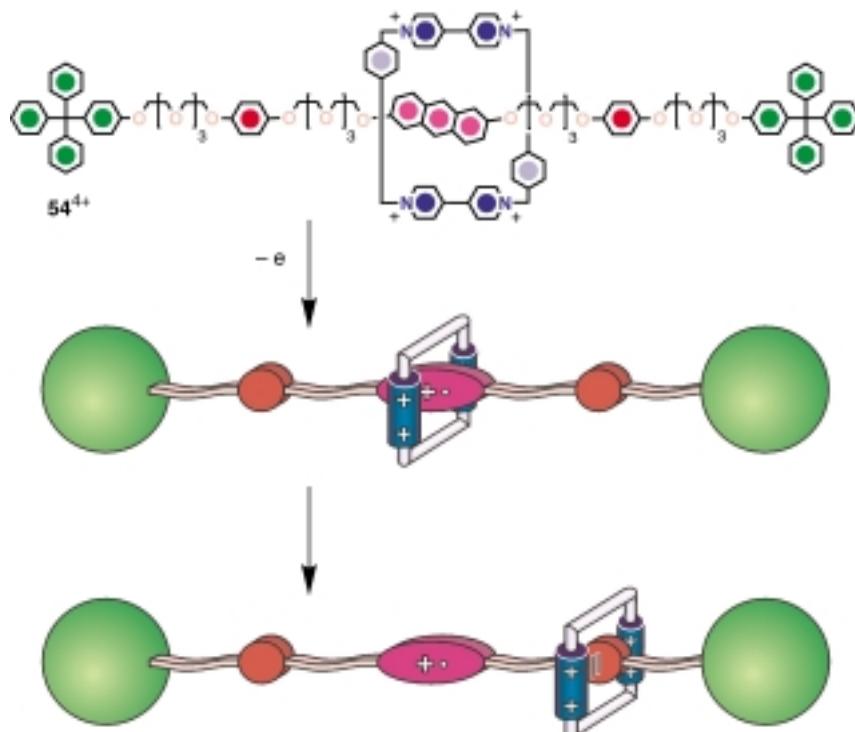
Einelektronenreduktion. Durch Rückreduktion der Benzidineinheit in die ursprünglichen neutrale Form wird das Ausgangsgleichgewicht zwischen den beiden Cokonformeren dieses [2]Rotaxans wiederhergestellt.

Das [2]Rotaxan $[53 \cdot \text{Cu}]^+$ (Schema 36) weist in seinem hantelförmigen Teil eine Phenanthrolin- und eine Terpyridineinheit auf.^[145] Das Cu^1 -Zentrum ist tetraedrisch durch die Phenanthrolinliganden der Hantel und des Makrocyclus koordiniert. Durch die Elektrolyse einer MeCN -Lösung des [2]Rotaxans (+1.0 V vs. SCE) wird das tetrakoordinierte Cu^1 -Zentrum von $[53 \cdot \text{Cu}]^+$ zum tetrakoordinierten Cu^{II} -Ion oxidiert.^[145b, 146] Da Cu^{II} bevorzugt pentakoordiniert vorliegt, gleitet der Makrocyclus vom zweizähnigen Phenanthrolinliganden der Hantel fort und umschließt stattdessen den dreizähnigen Terpyridinliganden. In diesem Cokonformer ist das Cu^{II} -Zentrum pentakoordiniert und damit bedeutend stabiler als im tetrakoordinierten Zustand des Ausgangs-Cokonformers. Dementsprechend verschwindet im Cyclovoltammogramm die reversible Welle für das Redoxpaar aus tetrakoordiniertem Cu^{II} und Cu^1 bei +0.68 V, während gleichzeitig bei -0.03 V eine reversible Welle für das Redoxpaar aus pentakooordiniertem Cu^{II} und Cu^1 auftritt. Durch Elektrolyse (-0.03 V) der MeCN -Lösung des [2]Rotaxans wird das pentakooordinierte Cu^{II} - zum Cu^1 -Ion reduziert. Da dieses aber eine Tetrakoordination bevorzugt, gleitet der Makrocyclus vom dreizähnigen Terpyridinliganden fort und umschließt erneut den zweizähnigen Phenanthrolinliganden. Das Cyclovoltammogramm, das nach der zweiten Elektrolyse aufgenommen wird, zeigt wieder den Redoxübergang bei +0.68 V, der für ein Redoxpaar aus tetrakoordiniertem Cu^{II} und Cu^1 charakteristisch ist.

Das [2]Rotaxan 54^{4+} (Schema 37) besteht aus einem π -elektronenarmen Makrocyclus und einer π -elektronenreichen Hantel.^[147] In Lösung umschließt der Makrocyclus die 2,6-Dioxyanthracenbindungsstelle. Dieses Cokonformer wird durch $\pi\text{-}\pi$ -Stapelwechselwirkungen zwischen den Bipyridinium-einheiten des Makrocyclus und den umschlossenen 2,6-Dioxyanthracenbindungsstellen der Hantel sowie durch $\text{C-H} \cdots \text{O}$ -Wechselwirkungen zwischen den α -Bipyridinium-Wasserstoffatomen und den Polyether-Sauerstoffatomen zusammengehalten. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum dieses [2]Rotaxans ($(\text{CD}_3)_2\text{CO}$, 298 K) zeigt für die Protonen in den Positionen 9 und 10 des 2,6-Dioxyanthracenringssystems ein Singulett bei $\delta = 4.30$. Die Signale dieser Protonen im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum



Schema 36. Das Hin- und Her-Pendeln der makrocyclischen Komponente von $[53 \cdot \text{Cu}]^+$ entlang der hantelförmigen kann elektrochemisch durch Oxidation/Reduktion des Metallzentrums (MeCN, 298 K) gesteuert werden.^[145]



Schema 37. Das Hin- und Her-Pendeln der makrocyclischen Komponente von 54^{4+} entlang der hantelförmigen kann durch die elektrochemische Oxidation (MeCN, 298 K) des Anthracenring-systems ausgelöst werden.^[147]

der „freien“ Hantel liegen dagegen bei $\delta = 8.16$. Dieser deutliche Unterschied in der chemischen Verschiebung ($\Delta\delta = -3.86$) ist auf eine Abschirmung durch die sandwichartig koordinierenden Bipyridiniumeinheiten zurückzuführen.

3.2.3. Photochemisch steuerbare molekulare Shuttles

Die Shuttlebewegungen der makrocyclischen Komponente des [2]Rotaxans $[53 \cdot \text{Cu}]^+$ entlang des linearen Teils der

ren. Das Cyclovoltammogramm einer MeCN-Lösung dieses [2]Rotaxans zeigt eine erste Oxidationswelle bei $+1.03$ V vs. SCE, die der Oxidation der 2,6-Dioxyanthracenbindungsstelle zuzuordnen ist. Diese Oxidation tritt bei einem positiveren Potential auf als die einer Modellverbindung mit diesem Baustein. Die beiden 1,4-Dioxybenzolringe werden bei $+1.29$ bzw. $+1.59$ V vs. SCE oxidiert. Die Oxidation des ersten 1,4-Dioxybenzolrings erfolgt bei einem Potential, das mit dem einer entsprechenden Modellverbindung mit diesem Bauelement nahezu identisch ist, und die des zweiten 1,4-Dioxybenzolrings bei einem Potential, das dem eines [2]Rotaxans sehr ähnelt, in dem dieses Bauelement von einem tetrakationischen Cyclophan umschlossen ist. Diese Befunde legen nahe, dass das tetrakationische Cyclophan zunächst die 2,6-Dioxyanthraceneinheit umschließt (Schema 37) und so deren Oxidation erschwert. Nachdem diese Bindungsstelle jedoch oxidiert ist, gleitet das tetrakationische Cyclophan weg und umschließt einen der beiden 1,4-Dioxybenzolringe.

Hantel (Schema 36) lassen sich auch photochemisch induzieren.^[145b, 148] Durch Bestrahlung (464 nm) einer MeCN-Lösung des [2]Rotaxans in Gegenwart von *p*-Nitrobenzylbromid wird ein Metall→Ligand-Charge-Transfer-Übergang der chromophoren Cu^I-Einheit angeregt. Es folgt ein Elektronentransfer vom photoangeregten [2]Rotaxan auf *p*-Nitrobenzylbromid, wodurch ein tetrakoordiniertes Cu^{II}-Zentrum entsteht. Wegen der von Cu^{II} bevorzugten Pentakoordination bewegt sich der Makrocyclus vom zweizähnigen Phenanthrolinliganden der Hantel fort und umschließt stattdessen den dreizähnigen Terpyridinliganden. Durch Zugabe von Ascorbinsäure wird das Cu^{II}- zum pentakoordinierten Cu^I-Zentrum reduziert, woraufhin der Makrocyclus wegen der bevorzugten Tetrakoordination von Cu^I von der dreizähnigen Terpyridinbindungsstelle zum zweizähnigen Phenanthrolinliganden wandert und so das Ausgangs-Cokonformer regeneriert wird.

Das [2]Rotaxan **55**⁴⁺ (Schema 38) besteht aus einem α -Cyclodextrinring und einer *trans*-Azobiphenoxy-haltigen Hantel.^[149] Ein Vergleich der ¹H-NMR-Spektren (D₂O, 303 K) des [2]Rotaxans mit denen der „freien“ hantelförmigen Komponente deutet darauf hin, dass sich das Cyclodextrin ausschließlich an der *trans*-Azobiphenoxybindungsstelle aufhält. Während für die *trans*-Azobiphenoxyprotonen der „freien“ Hantel nur zwei Signalsätze beobachtet werden, können den gleichen Protonen des [2]Rotaxans vier Signalsätze zugeordnet werden. Im [2]Rotaxan weist die *trans*-Azobiphenoxygruppe wegen der torusförmigen Geometrie

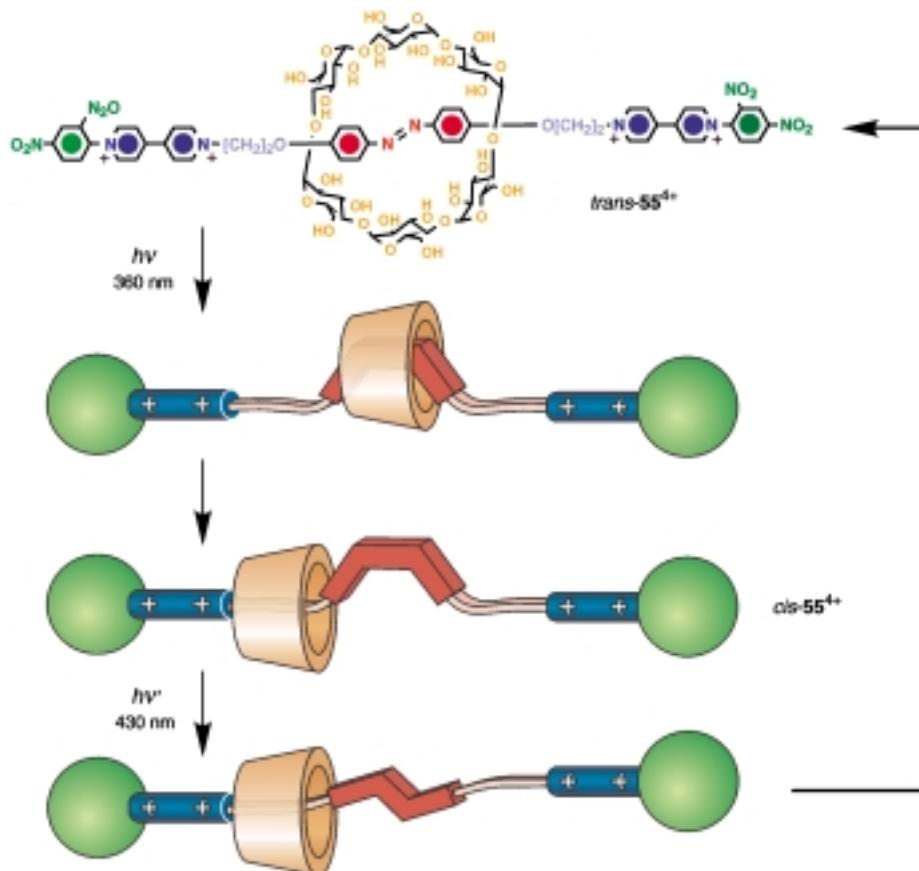
der α -Cyclodextrinkomponente keine lokale C₂-Symmetrie mehr auf, und die beiden *p*-Phenylenringe sind nicht mehr äquivalent. Das CD-Spektrum des [2]Rotaxans (H₂O, 278 K) zeigt eine positive Bande (360 nm), der π - π^* -Übergänge der Azobiphenoxyeinheit zugeordnet werden. Das deutet darauf hin, dass diese Gruppe vom α -Cyclodextrin umschlossen ist, da die Übergänge axial polarisierter aromatischer Gäste im Innern eines α -Cyclodextrins positive CD-Banden geben. Nach Bestrahlung (360 nm) isomerisiert die *trans*-Azobiphenoxyeinheit in die *cis*-Form^[150] und drückt dadurch das α -Cyclodextrin von sich fort, sodass dieses nun eine der (CH₂)₂O-Ketten umschließt (Schema 38). Als Folge davon sinkt die Intensität der positiven Bande im CD-Spektrum. Durch nachfolgende Bestrahlung bei 430 nm isomerisiert die *cis*-Azobiphenoxyeinheit zurück in die *trans*-Form, woraufhin diese Einheit wieder vom α -Cyclodextrin umschlossen wird und die Intensität der positiven Bande bei 360 nm zunimmt.

3.3. Catenane

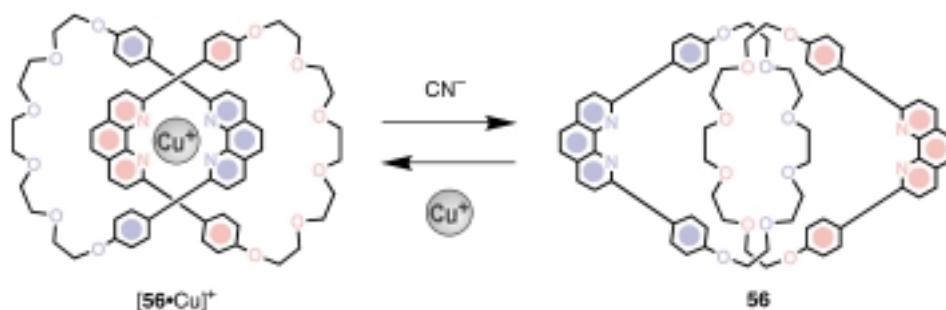
3.3.1. Chemisch steuerbare Catenane

Das [2]Catenat **[56·Cu]⁺** (Schema 39) besteht aus zwei identischen Makrocyclen,^[75, 151] in denen jeweils eine Phenanthrolineinheit über zwei *p*-Phenylenringe mit einer Polyetherkette verbunden ist. Die Röntgenstrukturuntersuchung

von **[56·Cu]⁺** ergab,^[152] dass die beiden Phenanthrolinliganden das zentrale Cu⁺-Ion koordinieren, während die beiden Polyetherketten voneinander weg weisen. Wird der Komplex jedoch demetalliert, tritt eine cokonformative Veränderung ein, in deren Verlauf beide Makrocyclen umeinander rotieren (Schema 39). Versetzt man das [2]Catenat **[56·Cu]⁺** mit einer KCN-Lösung, wird quantitativ der [2]Catenand **56** erhalten.^[151, 153] Die Röntgenstrukturanalyse ergab,^[152] dass die Konformation von **56** deutlich von der von **[56·Cu]⁺** verschieden ist. Im [2]Catenand weisen die Phenanthrolineinheiten voneinander weg, während die ineinander greifenden Polyetherketten sich im „Zentrum“ des Moleküls befinden. Eine vollständige Umlagerung von **56** tritt ein, wenn [Cu(MeCN)₄]BF₄ zur Lösung des [2]Catenands gegeben wird.^[154, 155] Erneut rotieren die beiden Makrocyclen umeinander, um so die Koordination des Cu⁺-Ions durch die beiden Phenanthrolinliganden und schließlich die Rückbildung des [2]Catenats **[56·Cu]⁺** zu ermöglichen. Eine ähnliche cokonformative Änderung wird auch dann



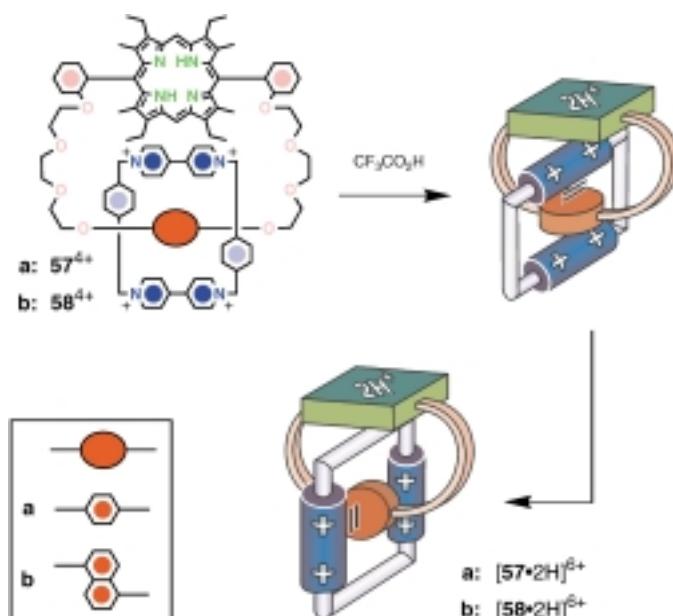
Schema 38. Das Hin- und Her-Pendeln der makrocyclischen Komponente von **55**⁴⁺ entlang der hantelförmigen Kanal kann reversibel durch die Photoisomerisierung der Azobenzoleinheit gesteuert werden (H₂O, 278 K).^[149]



Schema 39. Die Demetallierung des [2]Catenats $[56 \cdot \text{Cu}]^+$ und die Rückreaktion, die Metallierung des Catenands **56**, werden von cokonformativen Änderungen begleitet, in deren Verlauf eine makrocyclische Komponenten durch das Innere der anderen rotiert.^[151] Versuchsbedingungen: Demetallierung: $\text{KCN}/\text{H}_2\text{O}$, $\text{MeCN}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$, 298 K; Metallierung: $[\text{Cu}(\text{MeCN})_4]\text{BF}_4/\text{MeCN}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$, H_2O , 298 K.

beobachtet, wenn der [2]Catenand mit anderen Metallionen metalliert oder eines der Phenanthrolin-Stickstoffatome protoniert wird.^[156, 157]

Die [2]Catenane $\mathbf{57}^{4+}$ und $\mathbf{58}^{4+}$ (Schema 40) bestehen aus einem tetrakationischen Cyclophan auf Bipyridiniumbasis sowie einem π -elektronenreichen makrocyclischen Polyether



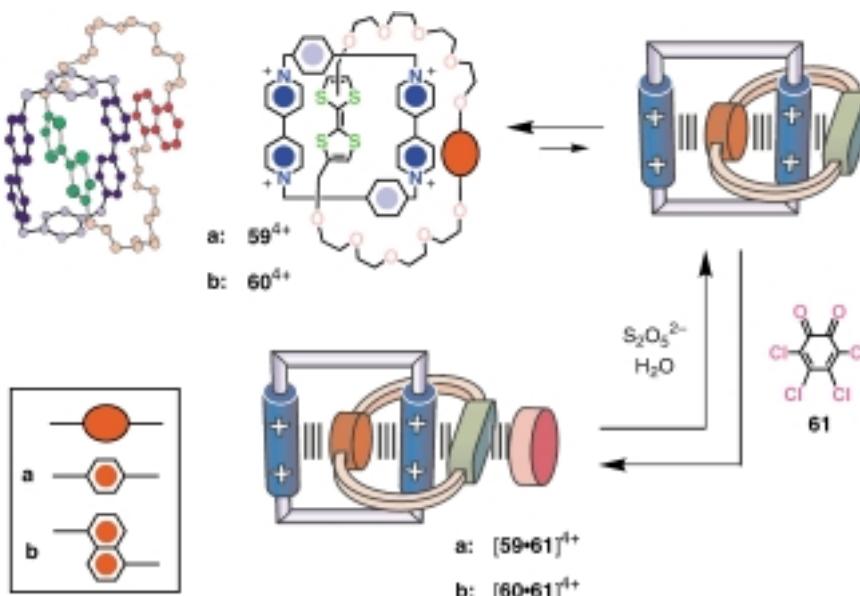
Schema 40. Die Rotation der tetrakationischen Cyclophan-Komponente der [2]Catenane $\mathbf{57}^{4+}$ und $\mathbf{58}^{4+}$ wird durch die Protonierung der Porphyrring-Einheit ausgelöst ($(\text{CD}_3)_2\text{CO}$, 238 K).^[159]

mit einem Porphyrringsystem und entweder einer 1,4-Dioxybenzol- oder einer 1,5-Dioxynaphthalineinheit.^[158] Das tetrakationische Cyclophan umschließt aufgrund von π - π -Stapelwechselwirkungen zwischen den Bipyridinium-Einheiten und dem Dioxyaren ausschließlich diese Einheit. Die Protonen des 1,4-Dioxybenzolrings des [2]Catenans $\mathbf{57}^{4+}$ geben $^1\text{H-NMR}$ -Signale bei $\delta = 2.62$ (CD_3CN , 343 K), während die $^1\text{H-NMR}$ -Signale der Protonen in den Positionen 4 und 8 des 1,5-Dioxynaphthalinrings im [2]Catenan $\mathbf{58}^{4+}$ bei $\delta = 1.47$ ($(\text{CD}_3)_2\text{SO}$, 378 K) auftreten. Diese „ungewöhnlichen“ chemischen Verschiebungen der Dioxyaren-Protonen sind eine Folge der Abschirmung durch die koordinierenden

Bipyridinium-Einheiten. Auch das Porphyrringsystem ist ebenfalls an π - π -Stapelwechselwirkungen mit der Bipyridinium-Einheit im Innern des makrocyclischen Polyethers beteiligt. Indem das tetrakationische Cyclophan jedoch durch den Ring des makrocyclischen Polyethers rotiert, werden die innen und die außen liegende Bipyridinium-Einheit vertauscht. Im Falle von $\mathbf{57}^{4+}$ beträgt die Frequenz dieser Rotation ca. 1500 pro Sekunde (CD_3CN , 298 K). Bei 238 K in ($\text{CD}_3)_2\text{CO}$

ist dieser Prozess bezogen auf die $^1\text{H-NMR}$ -Zeitskala langsam, und die Signale der innen liegenden Bipyridinium-Einheit können von denen der außen liegenden unterschieden werden. Durch Zugabe von $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ wird das Porphyrringsystem protoniert (Schema 40).^[159] Aufgrund der elektrostatischen Abstoßung rotiert das tetrakationische Cyclophan, um so die dikationische Bipyridinium-Einheit und das nunmehr dikationische Porphyrring möglichst weit auseinander zu bringen. Daher zeigen die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren ($(\text{CD}_3)_2\text{SO}$, 238 K) der beiden protonierten [2]Catenane $[\mathbf{57} \cdot 2\text{H}]^{6+}$ und $[\mathbf{58} \cdot 2\text{H}]^{6+}$ zwei unterscheidbare Umgebungen für die beiden *p*-Phenylengruppen des tetrakationischen Cyclophans. In dem nach Protonierung vorliegenden Cokonformer ist einer der *p*-Phenylengruppen im Inneren des makrocyclischen Polyethers angeordnet, während der andere außen liegt. Die Unterschiede der chemischen Verschiebungen zwischen den Signalen der Protonen des innen und des außen liegenden *p*-Phenylengruppen von $[\mathbf{57} \cdot 2\text{H}]^{6+}$ und $[\mathbf{58} \cdot 2\text{H}]^{6+}$ betragen $\Delta\delta = -0.39$ bzw. -0.50 .

Die [2]Catenane $\mathbf{59}^{4+}$ und $\mathbf{60}^{4+}$ (Schema 41) bestehen jeweils aus einem tetrakationischen Cyclophan auf Bipyridiniumbasis und einem π -elektronenreichen makrocyclischen Polyether, der seinerseits eine TTF- und entweder eine 1,4-Dioxybenzol- oder ein 1,5-Dioxynaphthalineinheit enthält.^[97c, 160] Die Röntgenstrukturanalyse des [2]Catenans $\mathbf{60}^{4+}$ zeigt (Schema 41), dass das tetrakationische Cyclophan im Festkörper ausschließlich die TTF-Einheit umschließt. Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von $\mathbf{59}^{4+}$ und $\mathbf{60}^{4+}$ (CD_3CN , 298 K) deuten darauf hin, dass sich die TTF-Einheit auch in Lösung bevorzugt im Innern des tetrakationischen Cyclophans aufhält, während die Dioxyarene-Einheiten außen positioniert sind. So werden die charakteristischen Hochfeldverschiebungen^[117a, 161] der Signale, die von den Protonen der von tetrakationischen Cyclophanen umgebenen Dioxyarene-Einheiten stammen, bei diesen [2]Catenanen nicht beobachtet. Die chemischen Verschiebungen der 1,4-Dioxybenzol-Protonen von $\mathbf{59}^{4+}$ und der 1,5-Dioxynaphthalin-Protonen von $\mathbf{60}^{4+}$ sind jedoch größer $\delta = 6.4$. Sofern also überhaupt Cokonformere in Lösung vorliegen, in denen sich ein Dioxyaren-Ring im Innern des tetrakationischen Cyclophans befindet, müssen deren Konzentrationen unterhalb der Nachweisgrenze der $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie liegen. Dennoch lässt sich die Fähigkeit von *o*-Chloranil **61**, mit Tetrathiafulvalen Stapelwechselwirkungen einzugehen, dazu nutzen, dieses Bauelement außerhalb des



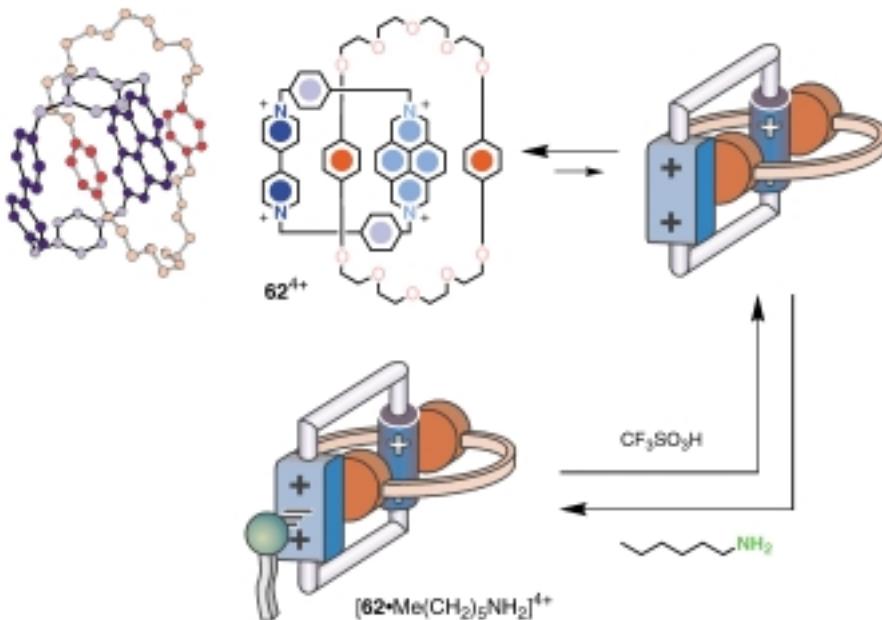
Schema 41. Die Rotation der makrocyclischen Polyetherkomponente der [2]Catenane **59⁴⁺** und **60⁴⁺** kann in MeCN bei 298 K reversibel durch Zugabe von *o*-Chloranil **61** und dessen Reduktion gesteuert werden.^[97c, 160] *o*-Chloranil bildet mit den TTF-Einheiten dieser [2]Catenane Charge-Transfer-Addukte. Oben links ist die Struktur von **60⁴⁺** im Festkörper gezeigt.

tetrakationischen Cyclophans festzuhalten (Schema 41).^[97c, 160] So zeigt ein Vergleich der ¹H-NMR-Spektren vor und nach der Zugabe von **61** zu CD₃CN-Lösungen von **59⁴⁺** oder **60⁴⁺** eine deutliche Hochfeldverschiebung der Signale der 1,4-Dioxybenzolprotonen von **59⁴⁺** ($\Delta\delta \approx -3$) bzw. der Protonen in den 4 und 8 Positionen des 1,5-Dioxynaphthalinrings in **60⁴⁺** ($\Delta\delta \approx -5$). Diesen Befunde zufolge werden nach Zugabe von **61** die Dioxyarenringe von den tetrakationischen Cyclophänen umschlossen und ihre Protonen durch die sie umgebenden Bipyridiniumeinheiten erheblich abgeschirmt. Nach Zugabe eines Gemisches aus Na₂S₂O₅ und NH₄PF₆ in H₂O wird das TTF/*o*-Chloranil-Addukt aufgebrochen, und das ursprüngliche Cokonformer, in dem sich die TTF-Einheit im Innern des tetrakationischen Cyclophans befindet, wird wiederhergestellt. Die für die beiden Catenane erhaltenen ¹H-NMR-Spektren, in denen jeweils die ursprünglichen Signale der Protonen für außen liegende Dioxyarenringe zu beobachten sind, sind damit in Einklang.

Das [2]Catenan **62⁴⁺** (Schema 42) besteht aus einem makrocyclischen Polyether auf 1,4-Dioxybenzolbasis und einem tetrakationischen Cyclophan mit einer Bipyridinium- und einer Diazapyreniumeinheit.^[132] Durch eine Röntgenstrukturanalyse konnte gezeigt werden, dass der makrocyclische Polyether im Festkörper ausschließlich die Diazapyreniumeinheit umschließt. Das ¹H-NMR-Spektrum von **62⁴⁺** ((CD₃)₂

CO, 193 K) zeigt Signale für die beiden verschiedenen Cokonformere im Verhältnis 96:4. Im Hauptisomer befindet sich die Diazapyreniumeinheit im Innern des makrocyclischen Polyethers und die Bipyridiniumeinheit außerhalb davon. Im anderen Isomer verhält es sich umgekehrt. Die Fähigkeit von *n*-Hexylamin, mit der Diazapyreniumeinheit Addukte zu bilden,^[92–94] kann dazu genutzt werden, das Gleichgewicht zwischen diesen beiden Cokonformeren zugunsten des Isomers mit außen liegendem Diazapyreniumbaustein zu verschieben.^[162] Das Differenzpulsvoltammogramm von **62⁴⁺** (MeCN, 298 K) zeigt für die Einelektronenreduktionen der außen liegenden Bipyridiniumeinheit und des umschlossenen Diazapyreniumsystems je ein Signal bei -0.31 bzw. -0.57 V vs. SCE. Nach der Zugabe von *n*-Hexylamin wird das erste Signal um -60 mV zu einem Potential verschoben, das der Einelektronenreduktion einer vom makrocyclischen 1,4-Dioxybenzol-

polyether umschlossenen Bipyridiniumeinheit entspricht. Das zweite Signal ist um -20 mV verschoben und ist nun der Einelektronenreduktion eines Diazapyreniums zuzuordnen, das mit *n*-Hexylamin wechselwirkt. Durch Versetzen der Lösung mit CF₃CO₂H wird das *n*-Hexylamin protoniert, sein Addukt mit der Diazapyreniumeinheit des [2]Catenans dadurch aufgebrochen und das Ausgangsgleichgewicht zwischen den beiden Cokonformeren von **62⁴⁺** wiederhergestellt. Das Differenzpulsvoltammogramm, das nach der Zugabe von



Schema 42. Die Rotation der tetrakationischen Cyclophane des [2]Catenans **62⁴⁺** kann in MeCN bei 298 K reversibel durch Zugabe von *n*-Hexylamin und dessen Protonierung gesteuert werden.^[162] *n*-Hexylamin bildet mit der Diazapyreniumeinheit dieses [2]Catenans ein Charge-Transfer-Addukt. Oben links ist die Struktur von **62⁴⁺** im Festkörper gezeigt.

$\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ aufgenommen wurde, ist mit dem vor der Zugabe von *n*-Hexylamin aufgenommenen identisch.

3.3.2. Elektrochemisch steuerbare Catenane

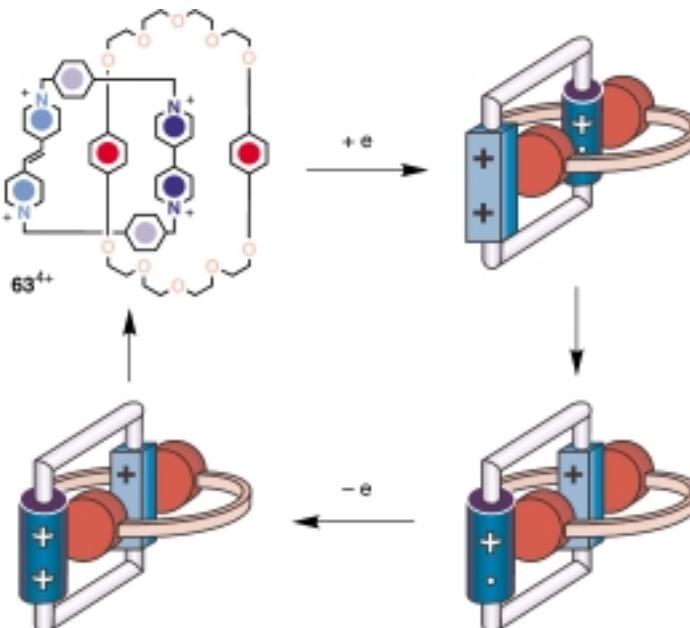
Die cokonformativen Bewegungen der [2]Catenane **59**⁴⁺ und **60**⁴⁺ (Schema 41) lassen sich auch elektrochemisch durch die reversible Oxidation/Reduktion der TTF-Einheit steuern.^[160, 163, 164] Das Cyclovoltammogramm des „freien“ makrocyclischen Polyethers zeigt für die Einelektronenoxidation der TTF-Einheit eine reversible Welle bei einem Potential von ca. +0.3 V vs. SCE. In den [2]Catenanen befindet sich die TTF-Einheit im Innern des tetrakationischen Cyclophans und seine Einelektronenoxidation tritt bei positiveren Potentialen auf. Der beobachtete große Unterschied zwischen dem anodischen und dem kathodischen Peakpotential dieses Prozesses hängt von der Vorschubgeschwindigkeit ab. Wird diese erhöht, verschiebt sich der anodische Peak zu positiveren und der kathodische zu weniger positiven Potentialen. Diese Befunde deuten darauf hin, dass die Oxidation/Reduktion der TTF-Einheit von einer Rotation des makrocyclischen Polyethers durch das Innere des tetrakationischen Cyclophans begleitet wird und dass diese cokonformativen Veränderungen ähnlich schnell sind wie die elektrochemischen Vorgänge. Tatsächlich findet man, dass die neu entstehende monokationische TTF-Einheit aus dem Innern des tetrakationischen Cyclophans ausgestoßen und von der neutralen Dioxyareneinheit ersetzt wird. Nach der Reduktion wird das ursprüngliche Cokonformer wiederhergestellt, indem das nunmehr neutrale Tetrathiafulvalen die Dioxyareneinheit aus dem Innern des tetrakationischen Cyclophans verdängt.

Das [2]Catenan **63**⁴⁺ (Schema 43) besteht aus einem makrocyclischen Polyether auf 1,4-Dioxybenzolbasis und einem tetrakationischen Cyclophan mit einer Bipyridinium-

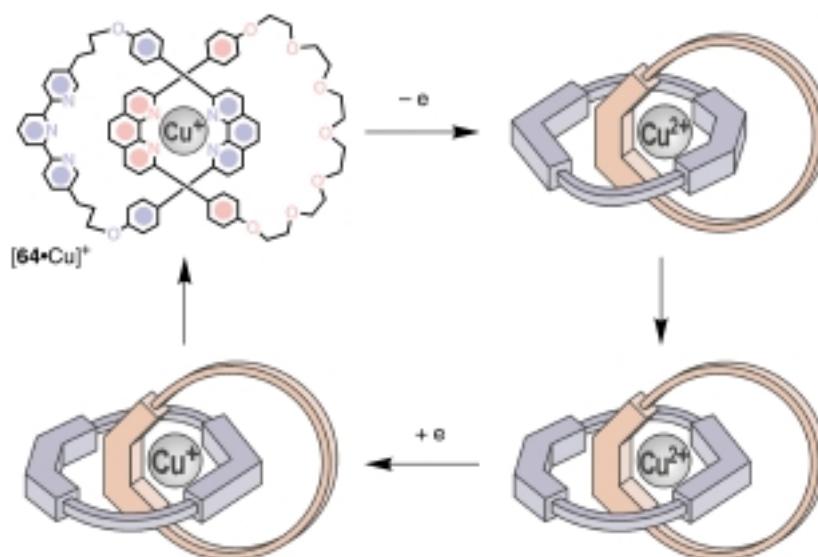
und einer *trans*-Bis(pyridinium)ethyleneinheit.^[165] Das ¹H-NMR-Spektrum von **63**⁴⁺ ((CD₃)₂CO, 213 K) zeigt die entsprechenden Signale für die beiden Cokonformere im Verhältnis 92:8. Im Hauptisomer befindet sich die Bipyridiniumeinheit im Innern des makrocyclischen Polyethers und die *trans*-Bis(pyridinium)ethyleneinheit außerhalb. Die ersten beiden Reduktionswellen im Cyclovoltammogramm des „freien“ tetrakationischen Cyclophans (MeCN, 298 K) treten bei -0.31 und -0.43 V vs. SCE auf. Sie sind den ersten Einelektronenreduktionen der Bipyridinium- bzw. der *trans*-Bis(pyridinium)ethyleneinheit zuzuordnen. Im Fall der [2]Catenane sind diese beiden Reduktionsvorgänge zu negativeren Potentialen verschoben und treten nun bei -0.39 und -0.49 V auf. Demzufolge hält sich die Bipyridiniumeinheit bevorzugt im Innern des makrocyclischen Polyethers auf (Schema 43), weshalb ihre Reduktion im Vergleich zu der des freien tetrakationischen Cyclophans erschwert ist. Ist diese Einheit allerdings einmal reduziert, rotiert das tetrakationische Cyclophan durch das Innere des makrocyclischen Polyethers, bis sich die *trans*-Bis(pyridinium)ethyleneinheit innerhalb des Polyethers befindet. Dies wird auch durch einen Vergleich der Reduktionspotentiale der *trans*-Bis(pyridinium)ethyleneinheit im [2]Catenan mit denen einer Modellverbindung belegt.^[165b] Nach der Oxidation beider Catenaneinheiten zurück in ihre jeweiligen dikationischen Formen wird das ursprüngliche Gleichgewicht zwischen den beiden Cokonformeren von **63**⁴⁺ wiederhergestellt.

Das [2]Catenat **[64 · Cu]⁺** (Schema 44) weist einen Terpyridinliganden in einem seiner zwei makrocyclischen Komponenten und jeweils einen Phenanthrolinliganden in beiden auf.^[166] Das tetrakoordinierte Cu^I-Zentrum in **[64 · Cu]⁺** kann durch Elektrolyse einer MeCN-Lösung des [2]Catenats (+0.8 V vs. SCE) zum tetrakoordinierten Cu^{II}-Ion oxidiert werden.^[166, 167] Da Cu^{II} eine Pentakoordination bevorzugt, rotiert der Terpyridin-haltige Makrocyclus durch das Innere des anderen. Im resultierenden Cokonformer liegt das Cu^{II}-Ion pentakoordiniert vor und wird damit deutlich besser stabilisiert als ein tetrakoordiniertes. Im Cyclovoltammogramm lässt sich das Verschwinden der für das Redoxpaar aus tetrakoordiniertem Cu^{II} und Cu^I charakteristischen reversiblen Welle bei +0.63 V erkennen. Daneben tritt eine reversible Welle bei -0.07 V auf, die dem Redoxpaar aus pentakoordiniertem Cu^{II} und Cu^I zuzuordnen ist. Durch eine zweite Elektrolyse der MeCN-Lösung des [2]Catenats bei -0.4 V wird das pentakoordinierte Cu^{II}-Ion zum pentakoordinierten Cu^I-Ion reduziert. Da Cu^I eine Tetrakoordination bevorzugt, dreht sich der Terpyridin-haltige Makrocyclus durch den anderen, sodass wieder das Ausgangs-Cokonformer vorliegt. Das nach der zweiten Elektrolyse aufgenommene Cyclovoltammogramm zeigt den ursprünglichen Redoxübergang bei +0.63 V für das Redoxpaar aus tetrakoordiniertem Cu^{II} und Cu^I.

Das [2]Catenat **[65 · Cu]⁺** (Schema 45) besteht aus zwei identischen Makrocyclen mit je einem Terpyridin- und einem Phenanthrolinliganden.^[168] Das Cu^I-Ion wird tetraedrisch von den beiden Phenanthrolinliganden koordiniert, wogegen die beiden Terpyridinliganden weit voneinander entfernt sind. Das Cyclovoltammogramm von **[65 · Cu]⁺** zeigt eine reversible Welle bei +0.63 V vs. SCE für das Redoxpaar aus



Schema 43. Die Rotation der tetrakationischen Cyclophankomponente des [2]Catenans **63**⁴⁺ kann in MeCN bei 298 K reversibel durch elektrochemische Oxidation/Reduktion der Bipyridiniumeinheit gesteuert werden.^[165]



Schema 44. Die Rotation der Terpyridin-haltigen makrocyclischen Komponente des [2]Catenats $[64 \cdot Cu]^+$ kann in MeCN bei 298 K reversibel durch Oxidation/Reduktion des Metallzentrums gesteuert werden.^[166]

tetrakoordiniertem Cu^{II} und Cu^I und das Vis-Absorptionspektrum eine Metall \rightarrow Ligand-Charge-Transfer-Bande des Chromophors mit tetrakoordiniertem Cu^I bei 439 nm. Elektrochemisch, aber auch mit $NOBF_4$ lässt sich das tetrakoordinierte Cu^I -Zentrum zum tetrakoordinierten Cu^{II} -Ion oxidieren, sodass dieser Chromophor eine Bande im Vis-Absorptionsspektrum bei 670 nm liefert. Die Intensität dieser Bande nimmt jedoch mit der Zeit ab. Da das Cu^{II} -Ion eine Koordinationszahl größer als vier bevorzugt, dreht sich einer der beiden Makrocyclen durch den anderen, sodass das Cu^{II} -Ion pentakoordiniert vorliegt. Eine entsprechende Rotation des zweiten Makrocyclus führt schließlich zu einem hexakoordinierten Cu^{II} -Ion, sodass dieser Chromophor durch eine schwache Absorption bei 687 nm gekennzeichnet ist. Durch die Elektrolyse der MeCN-Lösung des [2]Catenats bei -1.0 V

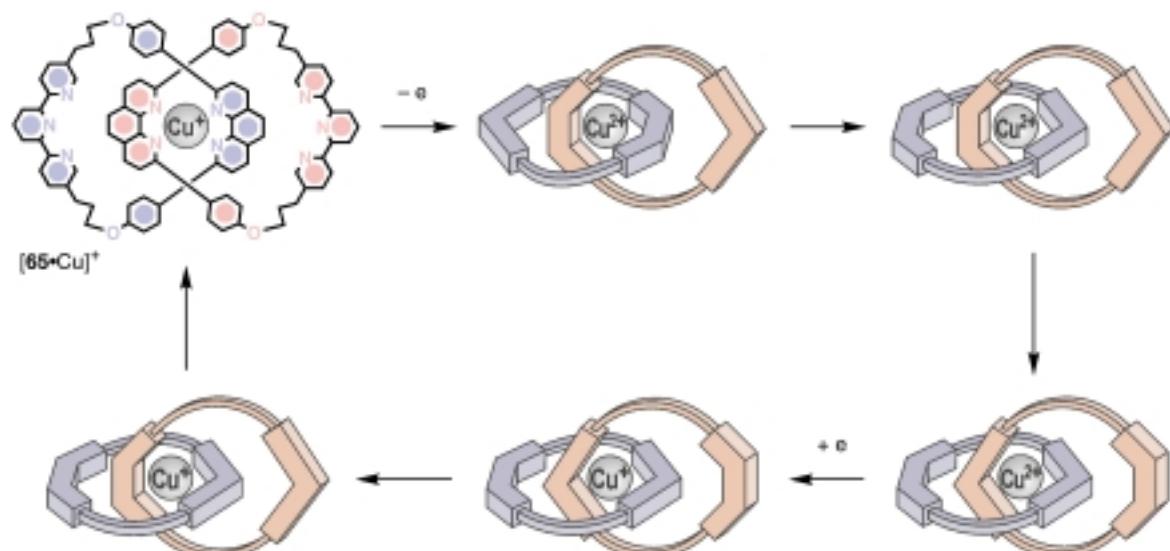
wird das hexakoordinierte Cu^{II} -Ion zum hexakoordinierten Cu^I -Ion reduziert. Da Cu^I eine Tetrakoordination bevorzugt, rotieren die beiden Makrocyclen nacheinander durch den jeweils anderen, bis schließlich quantitativ das Ausgangs-Cokonformer wieder zurückgebildet ist.

3.3.3. Photochemisch steuerbare Catenane

Die cokonformativen Bewegungen des [2]Catenats $[64 \cdot Cu]^+$ (Schema 44) lassen sich auch photochemisch induzieren.^[166b, 169] Bei Bestrahlung einer MeCN-Lösung des [2]Catenats bei 464 nm in Gegenwart von *p*-Nitrobenzylbromid wird der Metall \rightarrow Ligand-Charge-Transfer-Übergang des Cu^I -Chromophors angeregt. Daraufhin erfolgt ein Elektronentransfer vom angeregten [2]Catenat auf *p*-Nitrobenzylbromid unter Bildung eines tetrakoordinierten Cu^{II} -Zentrums. Da Cu^{II} eine pentakoordinierende Umgebung bevorzugt, rotiert der Terpyridin-haltige Makrocyclus durch das Innere des anderen. Durch Zugabe von Ascorbinsäure wird das nun pentakoordinierte Cu^{II} -Ion zum Cu^I -Ion reduziert. Da dieses eine Tetrakoordination bevorzugt, rotiert der Terpyridin-haltige Makrocyclus erneut durch das Innere des anderen, sodass wieder das Ausgangs-Cokonformer vorliegt.

4. Perspektiven

Bei einem Blick in die Zukunft zeichnen sich für molekulare Maschinen deutlich zwei Perspektiven ab: Zum einen die Entwicklung künstlicher molekularer Maschinen auf der Grundlage von Biomolekülen und zum anderen die Verknüpfung



Schema 45. Die Rotation der makrocyclischen Komponente des [2]Catenats $[65 \cdot Cu]^+$ kann in MeCN bei 298 K reversibel durch Oxidation/Reduktion des Metallzentrums gesteuert werden.^[168]

fung künstlicher molekularer Maschinen mit festen Trägern. Beide Entwicklungen sollen im Folgenden erörtert werden.

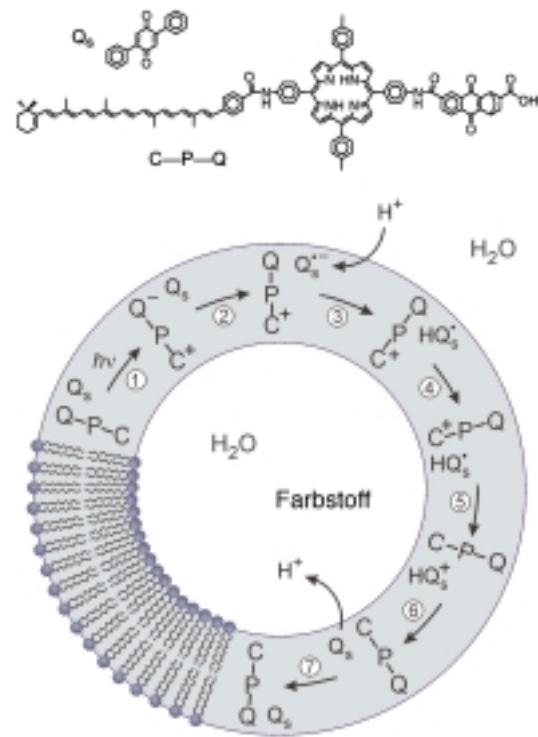
4.1. Künstliche molekulare Maschinen auf der Basis von Biomolekülen

4.1.1. Ein Kraftwerk und Motor

In der jüngeren Zeit haben wissenschaftliche Fortschritte sowohl in der Molekularbiologie als auch in der Nanofabrikationstechnik die Möglichkeit eröffnet, Hybride aus organischen und anorganischen Funktionseinheiten im Nanomaßstab zu konstruieren. Ein langfristiges Ziel ist dabei, die besten Eigenschaften aus beiden Welten, aus der der anorganischen und der der organischen Materialien, für den Aufbau nanomechanischer Systeme zu nutzen, die durch biologische Motoren angetrieben werden.

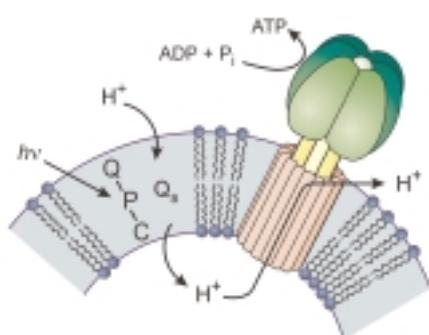
Gegenwärtig ist die ATP-Synthase der am besten charakterisierte biologische Motor. Die Synthese von ATP durch dieses Enzym beruht auf einer membran durchspannenden Protonenpumpe (siehe Abschnitt 1.3.1). Die vielleicht spektakulärste molekulare Maschine, die in den letzten Jahren konstruiert worden ist, ist eine biomimetische photonengetriebene Protonenpumpe, mit der die ATP-Synthase zur Produktion von ATP betrieben werden kann.

Der erste Schritt bestand im Design eines Mehrkomponentensystems, bei denen eine photoinduzierte Ladungstrennung möglich ist.^[170] Später wurde eine „C-P-Q-Triade“, die aus einem Naphthochinon Q als Elektronenacceptor, einem freien Porphyrin P als primärem Elektronendonator und Carotin C als letztendlichem Elektronendonator besteht^[171] und photoinduzierte Ladungstrennungen eingehen kann, in die Lipiddoppelschicht eines rekonstituierten Liposoms eingebaut (Schema 46).^[172] Der photoinduzierte Elektronentransfer entlang der Triade, die die Vesikelhülle durchspannt, führt zu einer elektrochemischen Potentialdifferenz zwischen dem Inneren und dem Äußeren des Liposoms und ermöglicht so einen gerichteten Protonentransfer. Die Vorzugsorientierung der Triade innerhalb der Doppelschicht wird zum Teil thermodynamisch (die sperrige Porphyrin- und die Chinoneinheit bleiben in der weniger dicht gepackten äußeren Schicht) und zum Teil kinetisch bestimmt (die Aktivierungsenergie für das Einbringen der lipophilen Caroteneinheit in die Doppelschicht ist sehr viel niedriger als die für die polare Chinon- und die Carboxygruppe). Die Photoanregung der Porphyrineinheit von C-P-Q mit sichtbarem Licht liefert in einer Quantenausbeute von 0.1 den ladungsgtrennten Zustand C⁺-P-Q⁻ (Schema 46, Schritt 1), was durch die Beobachtung der kurzzeitigen Absorption des Carotenoid-Radikals verfolgt werden kann. Der Elektronentransfer von Q⁻ zum lipidlöslichen 2,5-Diphenylbenzochinon Q_S, dessen Reduktionspotential um 0.6 V positiver ist als das von Q, führt zur Bildung des Radikalanions Q_S⁺ (Schritt 2). Die reduzierte Form von Q_S nimmt ein Proton aus der externen wässrigen Lösung auf und bildet so das ungeladene Semichinon HQ_S⁰. Dieses diffundiert durch die Membran und übt so die wichtige Funktion eines Protonentransporters aus (Schritte 3 und 4). Wenn HQ_S⁰ die innere Schicht der Membran erreicht hat, trifft



Schema 46. Vereinfachte Darstellung der auf Liposomen basierenden Protonenpumpe, die durch einen photoinduzierten Ladungstrennungsprozess angetrieben wird.^[172]

es auf das Carotin-Radikalkation, wird zu HQ_S⁺ oxidiert (Schritt 5) und gibt ein Proton an das wässrige Medium im Innern des Vesikels ab (Schritt 6). Durch statistische Diffusion des regenerierten Q_S wird der Kreis geschlossen (Schritt 7). Anhand der pH-Abhängigkeit der Fluoreszenz eines wasserlöslichen Farbstoffs wurden die Änderungen der Wasserstoffionenkonzentration im Innern der Liposomen verfolgt. Der Wirkungsgrad des Systems kann verbessert werden, indem ein Ionophor wie Valinomycin, das das Membranpotential herabsetzt, zugesetzt wird. Der nach diesem Kreisprozess aufgebaute pH-Gradient über die Doppelschichtmembran liefert eine „protonmotorische“ Kraft und damit das biologische Analogon einer elektromotorischen Kraft. Im Prinzip kann solch eine Kraft dazu genutzt werden, Arbeit zu verrichten.^[173] Die F₀F₁-ATP-Synthase ist in Liposomen eingebaut worden, die sämtliche Komponenten dieses protonenpumpenden photochemischen Kreisprozesses enthielten (Schema 47). Die Bestrahlung dieser künstlichen Membran mit sichtbarem Licht induziert eine Ladungstrennung, die zum Transport von Protonen und dadurch zum Aufbau einer protonmotorischen Kraft führt. Ist diese hinreichend hoch, fließen Protonen durch die F₀F₁-ATP-Synthase, und es wird ATP aus ADP und P_i gebildet. Dass dieses Systems funktioniert, wurde mit einem Luciferin-Luciferase-Fluoreszenz-Assay überprüft. Die Ergebnisse belegen, dass die Synthese von ATP gegen ein chemisches Potential für ATP von ca. 12 kcal mol⁻¹ mit einer Quantenausbeute von über 7% abläuft. Pro 14 absorbierte Photonen der Wellenlänge 633 nm wird ein Molekül ATP synthetisiert, was bedeutet, dass bis zu 4% der in die Probe eingebrachten Energie durch das System gespeichert wird. Das photocyc-

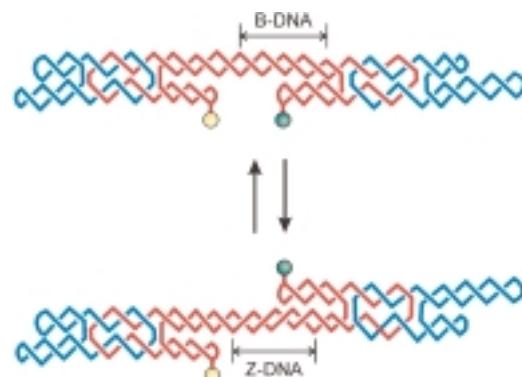


Schema 47. Vereinfachte Darstellung einer aus Liposomen bestehenden, künstlichen Photosynthese-Membran.^[173]

lische System arbeitet über einen Zeitraum von Stunden mit einer Umsatzzahl (turnover number) von sieben Molekülen ATP pro F_0F_1 -ATP-Synthasemolekül und Sekunde. Dies ist das erste vollständige biomimetische System, das in der Lage ist, ein elektrisches Potential aus einem photoinduzierten Elektronentransfer mit einem chemischen Potential, in Form der ADP-ATP-Umwandlung, zu verknüpfen. Es ahmt darin den vollständigen Prozess der bakteriellen Photosynthese nach. Es stellt einen synthetischen biologischen Motor dar, der im Prinzip alles antreiben kann, das einen Protonengradienten oder ATP benötigt, um Arbeit zu verrichten. Beispiele dafür sind enzymatische Systeme, die wichtige Reaktionen katalysieren oder sogar zukünftige Nanomaschinen. Vor kurzem wurde über ein rekombinantes System zur Expression von F_1 -ATPase in großem Maßstab berichtet, die so modifiziert war, dass sie chemisch ansprechbare Angriffspunkte aufwies.^[174] Auch wurden weitere Informationen über die Rotation des Motors erhalten, indem fluoreszierende Mikrokugelchen an der Spitze der γ -Untereinheit angebracht wurden.^[174] Hybridsysteme, die die Motorproteine Kinesin^[175] und Dynein^[176] dazu nutzen, nichtbiologische Moleküle zu transportieren, werden gegenwärtig untersucht. Angesichts dieser Entwicklungen darf mit Sicherheit angenommen werden, dass dieses Gebiet in der nahen Zukunft weiter expandieren wird.

4.1.2. Eine mechanische Funktionseinheit auf der Basis von DNA

Vor kurzem wurde über eine interessante künstliche Maschine auf der Basis von DNA berichtet.^[177] In Double-crossover(DX)-DNA-Molekülen sind zwei DNA-Doppelhelices zweifach miteinander zu einem starren Molekül verbunden. Bringt man zwei DX-Moleküle am Ende eines längeren DNA-Stranges an, erhält man eine Struktur, die aus zwei kurzen Doppelhelices besteht, die ihrerseits an eine längere Doppelhelix gebunden sind (Schema 48). Das Segment zwischen den beiden DX-Einheiten besteht aus einer speziellen Sequenz, die ihre Konformation ändern kann. In Abhängigkeit von den Bedingungen in Lösung kann dieses Segment entweder die B-Konformation annehmen, in der die DNA rechtsgängig ist, oder die Z-Konformation mit linksgängiger DNA. Die beiden DX-Moleküle liegen auf derselben Seite des längeren DNA-Stranges, wenn das mittlere



Schema 48. Vereinfachte Darstellung einer mechanischen Funktionseinheit aus DNA-Molekülen.^[177] Die beiden Kreise stellen Farbstoffgruppen dar, deren Abstand durch Konformationsänderungen im mittleren DNA-Segment verändert wird. Die Abstandsänderung lässt sich durch Messungen des Resonanzenergietransfers bestimmen. In Anlehnung an Lit. [199].

Segment in der B-Form vorliegt, und auf gegenüberliegenden Seiten, wenn das Segment die Z-Form angenommen hat. Der Übergang von der B- in die Z-Form führt zu einer Rotationsauslenkung von bis zu 6 nm sowie zu einer Verlängerung des Segments um 0.6 nm. Diese Bewegung lässt sich durch Änderungen der Fluoreszenz von Farbstoffgruppen, die an den freien Enden der DX-Moleküle angebracht wurden, verfolgen (Schema 48). In der B-Form liegen die beiden Farbstoffgruppen auf derselben Seite und sind einander näher als in der Z-Konformation. Der Energietransfer zwischen den Farbstoffgruppen ist daher in der B-Form größer als in der Z-Form.

4.1.3. Maschinen auf der Basis von Proteinfaltung und -entfaltung

Die spezifische Funktion eines Proteins wird zum einen durch seine dreidimensionale Struktur bestimmt, zum anderen durch seine Fähigkeit, diese Tertiärstruktur mit der Zeit weiterzuentwickeln. Die wirksame Konformation eines Proteins wird bestimmt durch seine Aminosäuresequenz. Das Verständnis, wie sich diese eindimensionale Primärsequenz zur wirksamen dreidimensionalen Tertiärstruktur faltet, ist eines der zentralen Probleme der Strukturbioologie.^[178] Die Faltung eines Proteins ist eine komplexe, molekulare Bewegung, die aus einer Abfolge einfacher Prozesse, beginnend mit der Rotation um Einfachbindungen, hervorgeht. Auf der Suche nach kinetischen Untersuchungsmethoden wurden Techniken entwickelt, Faltungs- bzw. Entfaltungsprozesse auszulösen. Eine dieser Methoden besteht in der Reduktion oder Oxidation einer Komponente des Proteins, um so das Gleichgewicht der Proteinfaltung zu verlagern. Beispiele für Proteine, in denen durch Licht, durch den photoinduzierten Elektronentransfer auf die Häm-Gruppe von Cytochrom c^[179] oder durch die Redoxanregung von Methionineinheiten^[180] der Aminosäurekette große Auslenkungen herbeigeführt werden können, sind bekannt. Solche Systeme sind hinsichtlich der Entwicklung steuerbarer nanomechanischer Motoren auf der Grundlage von Proteinen von Interesse.

4.2. Künstliche molekulare Maschinen auf Oberflächen und festen Trägern

Die Untersuchung supramolekularer Systeme in Lösung ist nicht nur für das Verständnis ihres komplexen Verhaltens von fundamentaler Bedeutung, sondern bietet darüber hinaus auch einen Ansatzpunkt für die Konstruktion molekulärer Maschinen. In Lösung jedoch hat man es mit einer großen Zahl von Molekülen zu tun, die sich inkohärent verhalten, da sie nicht individuell adressierbar und somit auch nicht kontrollierbar sind.^[181] Es ist daher sinnvoll, supramolekulare Funktionseinheiten zunächst in irgendeiner Form mit der makroskopischen Welt zu verbinden, bevor sie als Maschinen eingesetzt werden können. Die nächste Generation molekulärer Maschinen wird an Grenzflächen organisiert sein^[182] oder auf Oberflächen aufgebracht werden müssen,^[183] sodass sie – entweder parallel oder in Serie – sich kohärent verhalten und auch im Nanobereich individuell adressiert werden können.^[184] Wir werden im Folgenden ein Experiment besprechen, bei dem durch Rastertunnelmikroskopie (scanning tunneling microscopy, STM) die Rotation eines einzelnen Moleküls auf einer Oberfläche beobachtet werden konnte. Darüber hinaus werden wir einige jüngere Beispiele diskutieren, in denen ineinander greifende molekulare Systeme auf Festkörperelektroden aufgebracht worden sind.

4.2.1. Rotation eines einzelnen Moleküls in einem supramolekularen Lager auf einer Festkörperoberfläche

Heutzutage ermöglichen die verschiedenen verfügbaren Mikroskopiearten^[4, 14, 15] die Visualisierung und die Manipulation einzelner Moleküle. Einzelmolekülröntgen, die von ähnlichen Molekülen in Form eines supramolekularen Lagers umgeben sind, wurden kürzlich durch STM im Ultrahochvakuum untersucht.^[185] Die molekularen Röntgen sind propellerförmige Hexa-*tert*-butyldecacyclen-Moleküle mit einem Durchmesser von ca. 1.5 nm, die auf einer atomar einheitlichen Cu(100)-Oberfläche aufgebracht wurden. Bei einem Bedeckungsgrad knapp unterhalb dem einer Monoschicht wird von den Molekülen eine dichtgepackte supramolekulare Schicht mit nanometergroßen Löchern gebildet. Als Folge starker intermolekularer Wechselwirkungen können diese Moleküle nicht auf der Cu(110)-Oberfläche rotieren und erscheinen in den STM-Aufnahmen (Abbildung 7a) als sechsblättrige Objekte. Einige dieser Moleküle können sich jedoch aus dieser supramolekularen Anordnung lösen und besetzen die nanometergroßen Freiflächen, auf denen sie dann frei rotieren können. Ihre Rotationsfrequenz ist bei Raumtemperatur größer als die Abtastgeschwindigkeit, weshalb die rotierenden Moleküle in den Aufnahmen als ringförmige Objekte erscheinen (Abbildung 7b). Interessanterweise kann mit Hilfe der STM-Spitze ein einzelnes, rotierendes Molekül an eine Position gebracht werden, in der es durch die umgebende molekulare Schicht an der Rotation gehindert wird. Obwohl dieses System ein beeindruckendes Beispiel für die direkte Beobachtung molekulärer Bewegungen ist, muss betont werden, dass molekulare Maschinen, die durch (thermische) Energie aus der Umgebung angetrieben werden, nicht zur Verrichtung von Arbeit

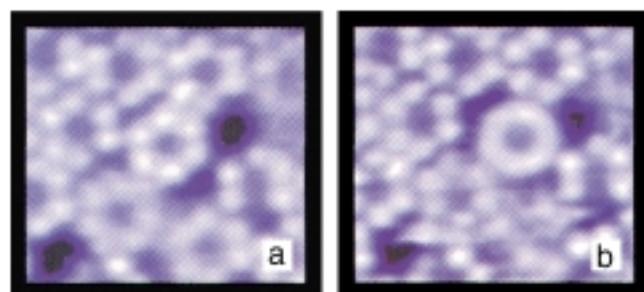


Abbildung 7. Hochvakuum-STM-Aufnahmen einer atomar einheitlichen Cu(100)-Oberfläche, die mit Hexa-*tert*-butyldecacyclen-Molekülen bedeckt ist.^[185] In a) erscheinen die Moleküle als sechsblättrige Objekte, da sie durch die sie umgebenden Moleküle immobilisiert sind. In b) rotiert eines der Moleküle schnell auf der Metallocberfläche und erscheint daher als Torus. Abdruck mit freundlicher Genehmigung aus Lit. [185].

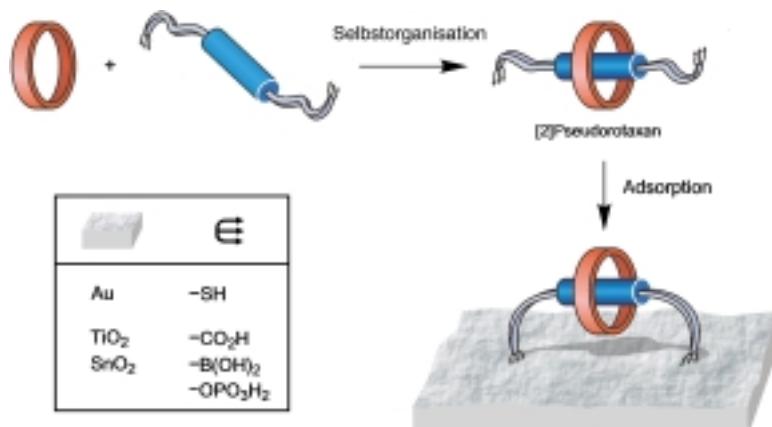
herangezogen werden können, es sei denn sie werden durch eine Art „asymmetrischen“ Stimulus angeregt.^[53–55, 74, 186]

4.2.2. Modifizierte Elektroden

Mit dem Ziel, elektrochemische Sensoren zu konstruieren, wurde die Affinität von Thiolgruppen für Goldoberflächen dazu genutzt, Elektroden zu entwickeln, die durch selbst-organisierte Monoschichten aus von **25⁴⁺** und **36** abgeleiteten Rezeptoren modifiziert sind.^[187, 188] Die Selbstorganisation molekulärer Komponenten in Lösung lässt sich mit Methoden zur Oberflächenbeschichtung kombinieren, sodass auf diese Weise supramolekulare und ineinander greifende Molekülsysteme auf Oberflächen verankert werden können. Einige der interessantesten Beispiele dafür sind Monoschichten aus den Makrocyclen **25⁴⁺** oder **20**, die mit einem molekularen Faden, der an beiden Enden Thiolgruppen aufweist, und einer Goldoberfläche Catenane bilden (Schema 49),^[189] sowie ein Polyrotaxan, das durch Elektropolymerisation als Film auf einer Elektrode abgeschieden werden konnte.^[190] Im zweiten Beispiel kann die Rotation der cyclischen Komponente um die Polymer-modifizierte, als Film gebundene fadenförmige Komponente elektrochemisch induziert werden. Eine weitere interessante Entwicklung lässt sich auf dem neu entstehenden Gebiet der heterosupramolekularen Chemie feststellen.^[191] Von Heterosupramolekülen, d.h. von supramolekularen Systemen, bei denen eine oder mehrere Komponenten in kondensierter Phase vorliegen (z.B. als Nanokristalle), lassen sich entscheidende Vorteile hinsichtlich der molekularen Organisation und der Adressierbarkeit erwarten. Nach der in Schema 49 dargestellten Strategie sind Hetero[2]catenane hergestellt worden, in denen Nanopartikel aus TiO₂ oder SnO₂ Teil einer der cyclischen Komponenten sind. Derartige Systeme sind zurzeit Gegenstand photochemischer und elektrochemischer Untersuchungen.^[192]

5. Reflexionen

Die Miniaturisierung der Komponenten für den Bau nützlicher Funktionseinheiten wird derzeit nach dem Verkleinerungsprinzip (top-down approach) angegangen. Diesem Ver-



fahren jedoch, bei dem Festkörperphysiker und Elektronikingenieure immer kleinere Materiateilchen handhaben müssen, sind immanent Grenzen gesetzt. Eine Alternative zur Konstruktion von Komponenten und Funktionseinheiten im Nanomaßstab ist das Vergrößerungsprinzip (bottom-up approach). Die Chemie bietet naturgemäß ideale Möglichkeiten zur Entwicklung von Bottom-up-Strategien, da allein sie Methoden bereithält, Moleküle, d.h. die kleinsten Einheiten der Materie mit definierter Gestalt und definierten Eigenschaften, zu manipulieren. Obwohl erste Schritte in Richtung der Konstruktion von einfachen künstlichen molekularen Maschinen bereits unternommen worden sind, befindet sich das Gebiet noch in einem sehr frühen Stadium, und viele Grundlagen müssen noch erarbeitet werden, bevor unser Wissen ausreicht, um in Form von technischen Anwendungen nutzbringend umgesetzt werden zu können. Bei der Mehrzahl der Systeme, die in diesem Aufsatz erörtert worden sind, wurden die Untersuchungen in Lösung durchgeführt, wo Inkohärenz ein großes Hindernis bleiben wird, wenn es darum geht, molekulare Einheiten mit maschinenartigen Eigenschaften und nutzbaren Funktionen zu entwerfen und zu realisieren. Allerdings hat die Forschung über künstliche molekulare Maschinen in den 40 Jahren seit Feynmans^[1] herausfordernden Worten zu einer Reihe wichtiger Erkenntnisse geführt, von denen wir einige heraustellen möchten:

- Die chemische Synthese ist ein gigantischer paralleler Herstellungsprozess: So entsprechen beispielsweise 100 Milligramm einer maschinenartigen Verbindung mit einem Molekulargewicht von 1000 Dalton etwa 6×10^{19} molekularen Maschinen.
- Für einige Anwendungen, beispielsweise Drug-delivery-Systeme, müssen künstliche molekulare Maschinen in Lösung funktionieren.^[126c]
- Die Verwendung molekulärer Maschinen in der homogenen Katalyse chemischer Reaktionen wurde bereits beschrieben.^[64, 129]
- Natürliche molekulare Maschinen arbeiten in Lösung in Kombination mit Membranen, und künstliche Analoga, die unter sehr ähnlichen Bedingungen funktionieren, sind bereits konstruiert worden.^[172–174]

- Um künstliche molekulare Maschinen mit der makroskopischen Welt zu verbinden, können sie in Form von Monoschichten und als Langmuir-Blodgett-Filme^[182] organisiert werden oder auf Oberflächen^[183] sowie auf und zwischen Elektroden^[184, 187–192] aufgebracht werden.
- Künstliche molekulare Maschinen sind in der Lage, logische Operationen auszuführen,^[94, 97a] und sind daher die Vorläufer chemischer Computer.^[184, 193–196]
- „When we have some control of the arrangement of things on a molecular scale, we will get an enormously greater range of possible properties that substances can have.“^[1] Diese neuen Eigenschaften werden mit größter Sicherheit zu einer Vielzahl von Anwendungen führen, die wir uns heute noch nicht einmal vorstellen können.^[197]
- Zu guter Letzt belegt das gegenwärtig hohe Maß an Forschungsaktivität auf dem Gebiet künstlicher molekularer Maschinen, wie neue Konzepte immer wieder belebend auf die Wissenschaft Chemie wirken können.^[198]

6. Addendum

Seitdem dieser Übersichtsartikel zur Veröffentlichung akzeptiert wurde, sind weitere wichtige und neue Beiträge erschienen, einige konnten als Ergänzung in die ursprüngliche Literaturliste eingefügt werden, andere sollen hier Erwähnung finden. Auf dem Gebiet der programmierbaren chemischen Systeme hat Lehn^[199] einen interessanten Artikel veröffentlicht, der die mehrfache Verarbeitung und die Expression molekularer Informationen beschreibt. Höchst interessante Beispiele für molekulare Maschinen, deren Funktionen auf metallinduzierten Konformationsänderungen basieren, wurden beschrieben.^[200, 201] Bermudez et al.^[202] haben gezeigt, dass die wasserstoffverbrückten Komponenten eines auf Amiden basierenden Rotaxans durch oszillierende elektrische Felder zur Bewegung angeregt werden können. Ein Prozess, in dem ein lineares, rotaxanähnliches Dimer dazu fähig ist, angeregt durch einen chemischen Stimulus, Kontraktions- und Dehnungsbewegungen auszuführen, die an einen sich bewegenden Muskel erinnern, wurde von Sauvage et al.^[203] publiziert. Über den erfolgreichen STM-gesteuerten, reversiblen Hin- und Her-Transport von α -Cyclodextrin-„Perlen“ in einem Polyrotaxan wurde berichtet.^[204] Die Forschung mit mehrwandigen Kohlenstoffnanoröhren^[205] hat zur Konstruktion von reibungsarmen nanometergroßen, linearen Lagern geführt. Eine DNA-betriebene molekulare Maschine wurde beschrieben,^[206] und das große Interesse an der Entwicklung von molekularen Computern wurde von verschiedenen Seiten betont.^[207, 208]

Wir danken unseren vielen Kollegen und Mitarbeitern, deren Namen im Literaturverzeichnis aufgeführt sind und mit denen wir die Freude hatten, in Sheffield, Birmingham, Bologna und Los Angeles viele der in diesem Aufsatz dargestellten Konzepte

zu entwickeln. Ihre intellektuellen und praktischen Beiträge beeinflussten maßgeblich Richtung und Inhalt unserer Forschungen. Die Arbeiten in Birmingham wurden unterstützt von der University of Birmingham und dem britischen Engineering and Physical Sciences Research Council, die in Bologna von der Europäischen Union (TMR-Grants FMRX-CT96-0031 und FMRX-CT96-0076), der Università di Bologna (Funds for Selected Research Topics) und dem MURST (Supramolecular Devices Project) und die in Los Angeles von der American Chemical Society, der Defense Advanced Research Project Agency, Dupont Pharmaceuticals, der National Science Foundation, dem Petroleum Research Fund und der University of California, Los Angeles.

Eingegangen am 14. Dezember 1999 [A 375]
Übersetzt von Dr. Rüdiger Faust, London

- [1] a) R. P. Feynman, *Eng. Sci.* **1960**, 23, 22–36; b) R. P. Feynman, *Saturday Rev.* **1960**, 43, 45–47.
- [2] J. M. Hawkins, *The Oxford Paperback Dictionary*, Oxford University Press, Oxford, **1979**.
- [3] S. Shinkai, O. Manabe, *Top. Curr. Chem.* **1984**, 121, 76–104.
- [4] G. Binnig, H. Rohrer, *Angew. Chem.* **1987**, 99, 622–631; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, 26, 606–614.
- [5] 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.
- [6] a) J. Deisenhofer, H. Michel, *Angew. Chem.* **1989**, 101, 872–892; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, 28, 829–847; b) R. Huber, *Angew. Chem.* **1989**, 101, 849–871; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, 28, 848–869.
- [7] a) P. D. Boyer, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 2424–2436; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1998**, 37, 2296–2307; b) J. E. Walker, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 2438–2450; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 2308–2319; c) J. C. Skou, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 2452–2461; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 2320–2328.
- [8] R. A. Marcus, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 1161–1172; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 1111–1121.
- [9] a) *Molecular Electronic Devices* (Hrsg.: F. L. Carter), Dekker, New York, **1982**; b) *Molecular Electronic Devices* (Hrsg.: F. L. Carter), Dekker, New York, **1987**; c) *Molecular Electronic Devices* (Hrsg.: F. L. Carter, R. E. Siatkowski, H. Wohltjien), Elsevier, Amsterdam, **1988**; d) *Molecular Electronics—Science and Technology* (Hrsg.: A. Aviram), Engineering Foundation, New York, **1989**; e) *Molecular Electronics: Materials and Methods* (Hrsg.: P. I. Lazarev), Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, **1991**; f) *Molecular Electronics—Science and Technology* (Hrsg.: A. Aviram), American Institute of Physics, Washington, **1992**; g) *Molecular Electronics* (Hrsg.: G. J. Ashwell), Wiley, New York, **1992**; h) *Molecular Electronics and Molecular Electronic Devices* (Hrsg.: K. Sienicki), CRC, Boca Raton, FL, **1993**; i) *Molecular and Biomolecular Electronics* (Hrsg.: R. R. Birge), American Chemical Society, Washington, **1994**; j) *Introduction to Molecular Electronic Devices* (Hrsg.: M. C. Petty, M. R. Bryce, D. Bloor), Oxford University Press, New York, **1995**; k) *Molecular Electronics* (Hrsg.: J. Jortner, M. Ratner), Blackwell Science, Oxford, **1997**; l) *Molecular Electronics: Science and Technology* (Hrsg.: A. Aviram, M. Ratner), New York Academy of Sciences, New York, **1998**; m) *Chem. Rev.* **1999**, 99, 1641–1990 (Sonderheft über Nanostrukturen); n) *Acc. Chem. Res.* **1999**, 32, 387–454 (Sonderheft über Nanomaterialien); o) *Handbook of Nanostructured Materials and Nanotechnology* (Hrsg.: H. S. Nalwa), Academic Press, New York, **2000**.
- [10] a) J. F. Stoddart, *Chem. Aust.* **1992**, 59, 576–577 und 581; b) V. Balzani, *Tetrahedron* **1992**, 48, 10443–10514; c) R. A. Bissell, A. P. de Silva, H. Q. N. Gunaratne, P. L. M. Lynch, G. E. M. Maguire, C. P. McCoy, K. R. A. S. Sandanayake, *Top. Curr. Chem.* **1993**, 168, 223–264; d) A. P. De Silva, C. P. McCoy, *Chem. Ind.* **1994**, 992–996; e) J. A. Preece, J. F. Stoddart, *Nanobiology* **1994**, 3, 149–166; f) L. Fabbrizzi, A. Poggi, *Chem. Soc. Rev.* **1995**, 24, 197–202; g) J. A. Preece, J. F. Stoddart in *Ultimate Limits of Fabrication and Measurements* (Hrsg.: M. E. Welland, J. K. Gimzewski), Kluwer Academic, Dordrecht, **1996**, S. 1–8; J. A. Preece, J. F. Stoddart in *Ultimate Limits of Fabrication and Measurements* (Hrsg.: M. E. Welland, J. K. Gimzewski), Kluwer Academic, Dordrecht, **1996**, S. 225–228; h) A. C. Benniston, *Chem. Soc. Rev.* **1996**, 25, 427–435; i) M. Gómez-López, J. A. Preece, J. F. Stoddart, *Nanotechnology* **1996**, 7, 183–192; j) F. M. Raymo, J. F. Stoddart in *Magnetism: A Supramolecular Function* (Hrsg.: O. Kahn), Kluwer Academic, Dordrecht, **1996**, S. 33–51; k) A. P. de Silva, H. Q. N. Gunaratne, T. Gunnlaugsson, A. J. M. Huxley, C. P. McCoy, J. T. Rademacher, T. E. Rice, *Chem. Rev.* **1997**, 97, 1515–1566; l) M. D. Ward, *Chem. Ind.* **1997**, 640–645; m) M. Gómez-López, J. F. Stoddart, *Bull. Soc. Chim. Belg.* **1997**, 106, 491–500; n) P. D. Beer, *Acc. Chem. Res.* **1998**, 31, 71–80; o) T. M. Swager, *Acc. Chem. Res.* **1998**, 31, 201–207; p) V. Balzani, M. Gómez-López, J. F. Stoddart, *Acc. Chem. Res.* **1998**, 31, 405–414; q) J.-P. Sauvage, *Acc. Chem. Res.* **1998**, 31, 611–619; r) J.-C. Chambron, J.-P. Sauvage, *Chem. Eur. J.* **1998**, 4, 1362–1366; s) A. Niemz, V. M. Rotello, *Acc. Chem. Res.* **1999**, 32, 42–52; t) A. E. Kaifer, *Acc. Chem. Res.* **1999**, 32, 62–71; u) L. Fabbrizzi, M. Licchelli, P. Pallavicini, *Acc. Chem. Res.* **1999**, 32, 846–853; v) D. A. Leigh, A. Murphy, *Chem. Ind.* **1999**, 178–183; w) P. Piotrowiak, *Chem. Soc. Rev.* **1999**, 28, 143–150; x) M.-J. Blanco, M. C. Jiménez, J.-C. Chambron, V. Heitz, M. Linke, J.-P. Sauvage, *Chem. Soc. Rev.* **1999**, 28, 293–305; y) V. Balzani, A. Credi, M. Venturi in *Supramolecular Science: Where It Is and Where It Is Going* (Hrsg.: R. Ungaro, E. Dalcanale), Kluwer Academic, Dordrecht, **1999**, S. 1–22; z) *Supramolecular Materials Design* (Hrsg.: W. Jones, C. N. R. Rao), Cambridge University Press, Cambridge, **2000**; aa) *Molecular Switches* (Hrsg.: B. L. Feringa), Wiley-VCH, Weinheim, **2000**; ab) M. D. Ward, *Chem. Ind.* **2000**, 22–26; ac) V. Balzani, A. Credi, M. Venturi in *Stimulating Concepts in Chemistry* (Hrsg.: M. Shibasaki, J. F. Stoddart, F. Vögtle), Wiley-VCH, Weinheim, **2000**, S. 255–266. Siehe auch: „Molecular-Level Machines and Logic Gates“: A. Credi, Dissertation, Università di Bologna, **1998** (diese Dissertation ist im WWW unter <http://www.ciam.unibo.it/photochem.html> abrufbar).
- [11] Eine allgemein akzeptierte Definition der supramolekularen Chemie lautet: „The chemistry beyond the molecule, bearing on the organized entities of higher complexity that result from the association of two or more chemical species held together by intermolecular forces.“ (siehe Lit. [5a] sowie J.-M. Lehn, *Angew. Chem.* **1990**, 102, 1347–1362; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, 29, 1304–1319). Vor dem Hintergrund dieser Definition ist man versucht, molekulare Maschinen entweder in molekulare oder supramolekulare einzuteilen. Dies ist jedoch nicht so eindeutig, wie man vermuten könnte, und daher verzichten wir auf eine solche Klassifizierung. Alle hier diskutierten Systeme sind von ihrer Natur her Mehrkomponentensysteme. Bei jeder Art von Funktionseinheit – makroskopisch oder nicht – ergibt sich die Funktion aus dem kooperativen Zusammenspiel der verschiedenen Komponenten. Siehe: a) V. Balzani, F. Scandola, *Supramolecular Photochemistry*, Horwood, Chichester, **1991**; b) J.-M. Lehn in *Organic Chemistry: Its Language and Its State of the Art* (Hrsg.: M. V. Kisakürek), VCH, Weinheim, **1993**, S. 77–89; c) J.-M. Lehn, *Supramolecular Chemistry: Concepts and Perspectives*, VCH, Weinheim, **1995**; d) V. Balzani, A. Credi, F. Scandola in *Transition Metals in Supramolecular Chemistry* (Hrsg.: L. Fabbrizzi, A. Poggi), Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, **1994**, S. 1–32; e) V. Balzani, F. Scandola, in *Comprehensive Supramolecular Chemistry, Vol. 10* (Hrsg.: J.-M. Lehn, J. L. Atwood, J. E. D. Davies, D. D. Macnicol, F. Vögtle), Pergamon, Oxford, **1996**, S. 687–746; f) P. L. Boulas, M. Gómez-Kaifer, L. Echegoyen, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 226–258; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1998**, 37, 216–247; g) M. Venturi, A. Credi, V. Balzani, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, 185/186, 233–256.
- [12] a) D. W. Urry, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 859–883; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 819–841; b) J. Howard, *Nature* **1997**, 389, 561–567.

- [13] a) D. S. Goodsell, *Our Molecular Nature: The Body's Motors, Machines, and Messages*, Copernicus, New York, **1996**; b) R. D. Vall, R. A. Milligan, *Science* **2000**, 288, 88–95.
- [14] *Acc. Chem. Res.* **1996**, 29, 561–613 (Sonderheft über Einzelmoleküle und Atome).
- [15] 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, M. Orrit, *Science* **1999**, 283, 1670–1676; c) J. K. Gimzewski, C. Joachim, *Science* **1999**, 283, 1683–1688; d) S. Weiss, *Science* **1999**, 283, 1676–1683; e) P. Tamarat, A. Maali, B. Lounis, M. Orrit, *J. Phys. Chem. A* **2000**, 104, 1–16.
- [16] a) R. Cross, T. Duncan, *J. Bioenerg. Biomem.* **1996**, 28, 403–408; b) P. Boyer, *Biochim. Biophys. Acta*, **1993**, 1140, 215–250; c) S. M. Block, *Nature* **1997**, 386, 317–319; d) S. Engelbrecht, W. Junge, *FEBS Lett.* **1997**, 414, 485–491; e) W. S. Allison, *Acc. Chem. Res.* **1998**, 31, 819–826; f) T. Elston, H. Wang, G. Oster, *Nature* **1998**, 391, 510–513; g) R. H. Fillingame, *Science* **1999**, 286, 1687–1688; h) D. Stock, A. G. W. Leslie, J. E. Walker, *Science* **1999**, 286, 1700–1704.
- [17] a) H. Noji, R. Yasuda, M. Yoshida, K. Kinoshita, Jr., *Nature* **1997**, 386, 299–302; b) A. D. Mehta, M. Rief, J. A. Spudich, D. A. Smith, R. M. Simmons, *Science* **1999**, 283, 1689–1695; c) Y. Yamaguchi, Y. Iko, M. Tanabe, H. Omote, A. Iwamoto-Kihara, I. Ueda, T. Yanagida, Y. Wada, M. Futai, *Science* **1999**, 286, 1722–1724.
- [18] R. Yasuda, H. Noji, K. Kinoshita Jr., M. Yoshida, *Cell* **1998**, 93, 1117–1124.
- [19] J. T. Finer, R. M. Simmons, J. A. Spudich, *Nature* **1994**, 368, 113–115.
- [20] a) K. Kitamura, M. Tokunaga, A. H. Iwane, T. Yanagida, *Nature* **1999**, 397, 129–134; b) C. Veigel, L. M. Coluccio, J. D. Jontes, J. C. Sparrow, R. A. Milligan, J. E. Molloy, *Nature* **1999**, 398, 530–533; c) A. L. Wells, A. W. Lin, L. Q. Chen, D. Safer, S. M. Chain, T. Hasson, B. I. Carragher, R. A. Milligan, H. L. Sweeney, *Nature* **1999**, 401, 505–508; d) M. L. Walker, S. A. Burgess, J. R. Sellers, F. Wang, J. A. Hammer III, J. Trinick, P. J. Knight, *Nature* **2000**, 405, 804–807; e) S. A. Endow, H. Higuchi, *Nature* **2000**, 406, 913–916.
- [21] M. D. Wang, M. J. Schnitzer, H. Yin, R. Landick, J. Gelles, S. M. Block, *Science* **1998**, 282, 902–907.
- [22] J.-D. Huang, S. T. Brady, B. W. Richards, D. Stenoien, J. H. Resau, N. G. Copeland, N. A. Jenkins, *Nature* **1999**, 397, 267–270.
- [23] Exzellente Artikel über die Rolle von Mustern finden sich in *Templated Organic Synthesis* (Hrsg.: F. Diederich, P. J. Stang), Wiley-VCH, Weinheim, **1999**.
- [24] a) D. H. Busch, N. A. Stephenson, *Coord. Chem. Rev.* **1990**, 100, 119–154; b) D. H. Busch, *J. Inclusion Phenom. Mol. Recognit. Chem.* **1992**, 12, 389–395; c) S. Anderson, H. L. Anderson, J. K. M. Sanders, *Acc. Chem. Res.* **1993**, 26, 469–475; d) R. Cacciapaglia, L. Mandolini, *Chem. Soc. Rev.* **1993**, 22, 221–231; e) R. Hoss, F. Vögtle, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 389–398; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 375–384; f) J. P. Schneider, J. W. Kelly, *Chem. Rev.* **1995**, 95, 2169–2187; g) F. M. Raymo, J. F. Stoddart, *Pure Appl. Chem.* **1996**, 68, 313–322; h) T. J. Hubin, A. G. Kolchinski, A. L. Vance, D. L. Busch, *Adv. Supramol. Chem.* **1999**, 5, 237–357.
- [25] a) G. Schill, *Catenanes, Rotaxanes and Knots*, Academic Press, New York, **1971**; b) *Molecular Catenanes, Rotaxanes and Knots* (Hrsg.: J.-P. Sauvage, C. O. Dietrich-Buchecker), Wiley-VCH, Weinheim, **1999**.
- [26] a) D. M. Walba, *Tetrahedron* **1985**, 41, 3161–3212; b) C. O. Dietrich-Buchecker, J.-P. Sauvage, *Chem. Rev.* **1987**, 87, 795–810; c) C. O. Dietrich-Buchecker, J.-P. Sauvage, *Bioorg. Chem. Front.* **1991**, 2, 195–248; d) J.-C. Chambron, C. O. Dietrich-Buchecker, J.-P. Sauvage, *Top. Curr. Chem.* **1993**, 165, 131–162; e) H. W. Gibson, H. Marand, *Adv. Mater.* **1993**, 5, 11–21; f) H. W. Gibson, M. C. Bheda, P. T. Engen, *Prog. Polym. Sci.* **1994**, 19, 843–945; g) D. B. Amabilino, I. W. Parsons, J. F. Stoddart, *Trends Polym. Sci.* **1994**, 2, 146–152; h) D. B. Amabilino, J. F. Stoddart, *Chem. Rev.* **1995**, 95, 2725–2828; i) H. W. Gibson in *Large Ring Molecules* (Hrsg.: J. A. Semlyen), Wiley, New York, **1996**, S. 191–202; j) M. Belohradsky, F. M. Raymo, J. F. Stoddart, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1996**, 61, 1–43; k) F. M. Raymo, J. F. Stoddart, *Trends Polym. Sci.* **1996**, 4, 208–211; l) M. Belohradsky, F. M. Raymo, J. F. Stoddart, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1997**, 62, 527–557; m) R. Jäger, F. Vögtle, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 966–980; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 930–944; n) F. M. Raymo, J. F. Stoddart, *CHEMTRACTS: Org. Chem.* **1998**, 11, 491–511; o) F. M. Raymo, J. F. Stoddart, *Chem. Rev.* **1999**, 99, 1643–1664; p) G. A. Breault, C. A. Hunter, P. C. Mayers, *Tetrahedron* **1999**, 55, 5265–5293; q) C. Seel, F. Vögtle, *Chem. Eur. J.* **2000**, 6, 21–24; r) M. B. Nielsen, C. Lombolt, J. Becher, *Chem. Soc. Rev.* **2000**, 29, 153–164.
- [27] a) D. B. Amabilino, P. R. Ashton, L. Pérez-García, J. F. Stoddart, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 2569–2572; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 2378–2380; b) R. E. Gillard, F. M. Raymo, J. F. Stoddart, *Chem. Eur. J.* **1997**, 3, 1933–1940; c) D. B. Amabilino, P. R. Ashton, J. F. Stoddart, A. J. P. White, D. J. Williams, *Chem. Eur. J.* **1998**, 4, 460–468; d) S. J. Cantrill, S. J. Rowan, J. F. Stoddart, *Org. Lett.* **1999**, 1, 1363–1366; e) S. J. Rowan, J. F. Stoddart, *Org. Lett.* **1999**, 1, 1913–1916; f) M. Fujita, F. Ibukuro, H. Hagihara, K. Ogura, *Nature* **1994**, 367, 720–723; g) B. Mohr, M. Weck, J.-P. Sauvage, R. H. Grubbs, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 1362–1365; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 1301–1308; h) M. Weck, B. Mohr, J.-P. Sauvage, R. H. Grubbs, *J. Org. Chem.* **1999**, 64, 5463–5471; i) M. Fujita, *Acc. Chem. Res.* **1999**, 32, 53–61; j) F. Ibukuro, M. Fujita, K. Yamaguchi, J.-P. Sauvage, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 11014–11015; k) A. C. Try, M. M. Harding, D. G. Hamilton, J. K. M. Sanders, *Chem. Commun.* **1998**, 723–724; l) T. J. Kidd, D. A. Leigh, A. J. Wilson, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 1599–1600; m) A. J. Baer, D. H. Macartney, *Inorg. Chem.* **2000**, 39, 1410–1517; n) K. Chichak, M. C. Walsh, N. R. Branda, *Chem. Commun.* **2000**, 847–848; o) K.-S. Jeong, J. S. Choi, S.-Y. Chang, H.-Y. Chang, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 1758–1761; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 1692–1695.
- [28] a) J. S. Lindsey, *New J. Chem.* **1991**, 15, 153–180; b) G. M. Whitesides, J. P. Mathias, C. T. Seto, *Science* **1991**, 254, 1312–1319; c) D. Philp, J. F. Stoddart, *Synlett* **1991**, 445–458; d) G. M. Whitesides, E. E. Simanek, J. P. Mathias, C. T. Seto, D. N. Chin, M. Mammen, D. M. Gordon, *Acc. Chem. Res.* **1995**, 28, 37–44; e) D. Philp, J. F. Stoddart, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 1242–1286; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 1155–1196; f) J. Rebek, Jr., *Chem. Soc. Rev.* **1996**, 25, 255–264; g) M. M. Conn, J. Rebek, Jr., *Chem. Rev.* **1997**, 97, 1647–1668; h) J. Rebek, Jr., *Acc. Chem. Res.* **1999**, 32, 278–286; i) M. C. T. Fyfe, J. F. Stoddart, *Adv. Supramol. Chem.* **1999**, 5, 1–53; j) M. C. T. Fyfe, J. F. Stoddart, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, 183, 139–155; k) D. H. Gracias, J. Tien, T. L. Breen, C. Hsu, G. M. Whitesides, *Science* **2000**, 289, 1170–1172.
- [29] M. C. T. Fyfe, J. F. Stoddart, *Acc. Chem. Res.* **1997**, 30, 393–401.
- [30] In der klassischen Nomenklatur der Stereochemie (*Pure Appl. Chem.* **1976**, 45, 13–30) bezieht sich der Begriff „Konformation“ ausschließlich auf Moleküle. So wird Konformation definiert als „the different spatial arrangements of atoms in molecules that result solely from torsions (rotations) around single and/or partial double bonds“. Die Definition ermöglicht einen erweiterten Gebrauch dieses Begriffes zur Beschreibung von Isomerisierungen, die nach Anregung formaler Doppelbindungen auftreten, da diese nach der Anregung beträchtlichen Einfachbindungscharakter aufweisen. Die Bewegungen zwischen den Komponenten „traditioneller“ Moleküle fallen also eindeutig unter den Oberbegriff *konformativ Bewegungen*. Bei *Supermolekülen (Komplexen)* und *mechanisch miteinander verknüpften Molekülen* beruhen Veränderungen der Gestalt weniger auf konformativen Änderungen ihrer kovalent verknüpften Bestandteile, sondern viel eher auf Veränderungen der relativen Anordnung und der Orientierung der Komponenten, die in unterschiedlichem Maße auch nichtkovalent miteinander verbunden sind. Wir haben daher den Begriff „Cokonformation“ vorgeschlagen (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), um die unterschiedlichen räumlichen Anordnungen a) der *Bestandteile* (z. B. *Wirt- und Gastmolekül*) *supramolekularer Systeme* und b) der *Komponenten ineinander greifender molekularer Systeme* zu bezeichnen. Von wenigen Ausnahmen abgesehen, gehen cokonformativen Änderungen in Catenanen und Rotaxanen mit sehr viel größeren Auslenkungen einher als konformativ, zumindest innerhalb relativ kleiner Moleküle. So sind es auch diese cokonformativen Bewegungen, die Catenane und Rotaxane für die Entwicklung und die Konstruktion molekularer Maschinen attraktiv machen.
- [31] a) P.-L. Anelli, N. Spencer, J. F. Stoddart, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 5131–5133; b) P. L. Anelli, M. Asakawa, P. R. Ashton, R. A.

- Bissell, G. Clavier, R. Górska, 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.
- [32] Für eine interessante quantenmechanische Beschreibung der Shuttlebewegung in einem [2]Rotaxan siehe: D. A. Leigh, A. Troisi, F. Zerbetto, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 358–361; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 350–353.
- [33] P. R. Ashton, D. Philp, N. Spencer, J. F. Stoddart, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 1124–1128.
- [34] Für Beispiele lösungsmittelinduzierter cokonformativer Veränderungen in [2]Rotaxanen siehe: a) C. Gong, H. W. Gibson, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2426–2428; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2331–2333; b) A. X. Lane, D. A. Leigh, A. Murphy, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 11092–11093; c) 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.
- [35] Ein *Pseudorotaxan* (P. R. Ashton, D. Philp, N. Spencer, J. F. Stoddart, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 1677–1679) ist ein Einschlusskomplex, bei dem ein oder mehrere Makrocyclen wie Perlen auf einen molekularen Faden aufgezogen sind, sodass die Enden des Fadens vom Zentrum der Perlen wegzeigen. Mindestens eines der Fadenenden trägt keine sperrige Endgruppe. Die Bestandteile können also, wie in jedem Komplex, in die separaten Moleküleinheiten dissoziieren. Im Unterschied zu den Rotaxanen gibt es bei Pseudorotaxanen also keine mechanische Bindung, die das System zusammenhält.
- [36] a) P. R. Ashton, M. Belohradsky, D. Philp, J. F. Stoddart, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 1269–1274; b) P. R. Ashton, R. Ballardini, V. Balzani, M. Belohradsky, M. T. Gandolfi, D. Philp, L. Prodi, F. M. Raymo, M. V. Reddington, N. Spencer, J. F. Stoddart, M. Venturi, D. J. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 4931–4951; c) M. Asakawa, P. R. Ashton, R. Ballardini, V. Balzani, M. Belohradsky, M. T. Gandolfi, O. Kocian, L. Prodi, F. M. Raymo, J. F. Stoddart, M. Venturi, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 302–310; d) F. M. Raymo, J. F. Stoddart, *Pure Appl. Chem.* **1997**, *69*, 1987–1997; e) 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; f) F. M. Raymo, K. N. Houk, J. F. Stoddart, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 9318–9322; g) M. C. T. Fyfe, F. M. Raymo, J. F. Stoddart, in *Stimulating Concepts in Chemistry* (Hrsg.: M. Shibasaki, J. F. Stoddart, F. Vögtle), Wiley-VCH, Weinheim, **2000**, S. 211–220.
- [37] Für computergestützte Analysen der Rotationsprozesse in einigen [2]Catenanen siehe: a) D. A. Leigh, A. Murphy, J. P. Smart, M. S. Deleuze, F. Zerbetto, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 6458–6467; b) F. M. Raymo, K. N. Houk, J. F. Stoddart, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 6523–6528; c) M. S. Deleuze, D. A. Leigh, F. Zerbetto, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 2364–2379; d) M. S. Deleuze, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 1130–1143.
- [38] 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.* **1989**, *101*, 1404–1408; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1396–1399.
- [39] Für ein Beispiel eines [2]Catenans, das in vier verschiedenen Zuständen vorliegen kann, siehe: P. R. Ashton, L. Pérez-García, J. F. Stoddart, A. J. P. White, D. J. Williams, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 607–610; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 571–574.
- [40] Für Beispiele lösungsmittelinduzierter cokonformativer Veränderungen in [2]Catenanen siehe: a) P. R. Ashton, M. Blower, D. Philp, N. Spencer, J. F. Stoddart, M. S. Tolley, *New J. Chem.* **1993**, *17*, 689–695; b) 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; c) M. Asakawa, P. R. Ashton, W. Dehaen, G. L'abbé, S. Menzer, J. Nouwen, F. M. Raymo, J. F. Stoddart, M. S. Tolley, S. Toppet, A. J. P. White, D. J. Williams, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 772–787; d) R. Ballardini, V. Balzani, M. T. Gandolfi, R. E. Gillard, J. F. Stoddart, E. Tabellini, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 449–459.
- [41] M. R. Johnston, M. J. Gunter, R. Warren, *Chem. Commun.* **1998**, 2739–2740.
- [42] a) J. Rebek, Jr., J. E. Trend, R. V. Wattley, S. Chakravorti, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 4333–4337; b) J. Rebek, Jr., R. V. Wattley, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 4853–4854; c) J. Rebek, Jr., L. Marshall, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 6668–6670; d) J. Rebek, Jr., *Acc. Chem. Res.* **1984**, *17*, 258–264.
- [43] a) K. Mislow, *CHEMTRACTS: Org. Chem.* **1989**, *2*, 151–174; b) J. Vacek, J. Michl, *New J. Chem.* **1997**, *21*, 1259–1268.
- [44] a) O. S. Akkerman, J. Coops, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **1967**, *86*, 755–761; b) O. S. Akkerman, J. Coops, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **1970**, *89*, 673–679.
- [45] Für weitere Beispiele zwei- und dreiflügeliger molekularer Propeller siehe: a) M. Allen, R. Y. Moir, *Can. J. Chem.* **1959**, *37*, 1799–1809; b) D. Gust, K. Mislow, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 1535–1547; c) P. Finocchiaro, D. Gust, K. Mislow, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 3198–3205; d) K. Mislow, D. Gust, P. Finocchiaro, R. J. Boettcher, *Top. Curr. Chem.* **1974**, *47*, 1–28; e) P. Finocchiaro, *Gazz. Chim. Ital.* **1975**, *105*, 149–163; f) K. Mislow, *Acc. Chem. Res.* **1976**, *9*, 26–33; g) R. Glaser, J. F. Blount, K. Mislow, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 2777–2786; h) W. Y. Lam, J. C. Martin, *J. Org. Chem.* **1981**, *46*, 4458–4462; i) W. Y. Lam, J. C. Martin, *J. Org. Chem.* **1981**, *46*, 4462–4468; j) R. William, M. Gielen, C. Hoogzand, H. Pepermans in *Advances in Dynamic Stereochemistry*, Vol. 1 (Hrsg.: M. F. Gielen), Freund Publishing House, London, **1985**, Kap. 5; k) W. Weissensteiner, J. Scharf, K. Schlägl, *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 1210–1215; l) S. E. Biali, D. A. Nugiel, Z. Rappoport, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 846–852.
- [46] a) J. J. Bergman, W. D. Chandler, *Can. J. Chem.* **1972**, *50*, 353–363; b) H. Kwart, S. Alekman, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 4482–4483.
- [47] a) Y. Kawada, H. Iwamura, *J. Org. Chem.* **1980**, *45*, 2547–2548; b) W. D. Hounshell, C. A. Johnson, A. Guenzi, F. Cozzi, K. Mislow, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1980**, *77*, 6961–6964; c) F. Cozzi, A. Guenzi, C. A. Johnson, K. Mislow, W. D. Hounshell, J. F. Blount, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 957–958; d) Y. Kawada, H. Iwamura, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 958–960; e) C. A. Johnson, A. Guenzi, K. Mislow, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 6240–6242; f) Y. Kawada, H. Iwamura, *Tetrahedron Lett.* **1981**, *22*, 1533–1536; g) C. A. Johnson, A. Guenzi, R. B. Nachbar, Jr., J. F. Blount, O. Wennerström, K. Mislow, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 5163–5168; h) H.-B. Bürgi, W. D. Hounshell, R. B. Nachbar, Jr., K. Mislow, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 1427–1438; i) A. Guenzi, C. A. Johnson, F. Cozzi, K. Mislow, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 1438–1448; j) Y. Kawada, H. Iwamura, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 1449–1459; k) N. Koga, Y. Kawada, H. Iwamura, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 5498–5499; l) Y. Kawada, Y. Okamoto, H. Iwamura, *Tetrahedron Lett.* **1983**, *24*, 5359–5362; m) H. Iwamura, T. Ito, H. Ito, K. Toriumi, Y. Kawada, E. Osawa, T. Fujiyoshi, C. Jaime, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 4712–4717; n) N. Koga, H. Iwamura, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 1426–1427; o) H. Iwamura, *J. Mol. Struct.* **1985**, *126*, 401–412; p) N. Koga, Y. Kawada, H. Iwamura, *Tetrahedron* **1986**, *42*, 1679–1686; q) Y. Kawada, H. Yamazaki, G. Koga, S. Murata, H. Iwamura, *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 1472–1477; r) N. Koga, H. Iwamura, *Chem. Lett.* **1986**, 247–250; s) Y. Kawada, J. Ishikawa, H. Yamazaki, G. Koga, S. Murata, H. Iwamura, *Tetrahedron Lett.* **1987**, *28*, 445–448; t) H. Iwamura, K. Mislow, *Acc. Chem. Res.* **1988**, *21*, 175–182.
- [48] Für ähnliche Beispiele siehe: a) M. Oki, *The Chemistry of Rotational Isomers*, Springer, Berlin, **1993**; b) P. Beak, S. T. Kerrick, D. J. Gallagher, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 10628–10636; c) P. Bowles, J. Clayden, M. Tomkinson, *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 9219–9222; d) P. Bowles, J. Clayden, M. Helliwell, C. McCarthy, M. Tomkinson, N. Westlund, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1997**, 2607–2616; e) A. M. Stevens, C. J. Richards, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 7805–7808; f) J. Clayden, J. H. Pink, S. A. Yasin, *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 105–108; g) J. Clayden, J. H. Pink, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 2040–2043; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1937–1939.
- [49] T. C. Bedard, J. S. Moore, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 10662–10671.
- [50] Für eine Diskussion des „Drehkreuzmechanismus“ siehe: I. Ugi, D. Marquarding, H. Klusacek, P. Gillespie, F. Ramirez, *Acc. Chem. Res.* **1971**, *4*, 288–296.
- [51] Für ein Beispiel einer Oszillation von zwei Porphyrinliganden um ein Metallzentrum siehe: K. Tashiro, T. Fujiwara, K. Konishi, T. Aida, *Chem. Commun.* **1998**, 1121–1222.
- [52] T. R. Kelly, M. C. Bowyer, K. V. Bhaskar, D. Bebbington, A. Garcia, F. Lang, M. H. Kim, M. P. Jette, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 3657–3658.

- [53] a) A. P. Davis, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 953–954; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 909–910; b) A. P. Davis, *Nature* **1999**, *401*, 120–121.
- [54] a) T. R. Kelly, I. Tellitu, J. P. Sestelo, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1969–1972; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1866–1868; b) T. R. Kelly, J. P. Sestelo, I. Tellitu, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 3655–3665.
- [55] 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. Zhao, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 6935–6949.
- [56] Für ein Beispiel elektrochemisch gesteuerter Zusammenbau- und Abbauprozesse mit Kupferionen und einem polytopen Liganden siehe: V. Amendola, L. Fabbri, L. Linati, C. Mangano, P. Pallavicini, V. Pedrazzini, M. Zema, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 3679–3688.
- [57] 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.
- [58] Für ähnliche selbstkomplexierende Verbindungen siehe: 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.
- [59] Für ein System mit einer ähnlichen Konformationsänderung siehe: L. Fabbri, M. Licchelli, P. Pallavicini, L. Parodi, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 838–841; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 800–802.
- [60] a) B. Wegewijs, R. M. Hermant, J. W. Verhoeven, A. G. M. Kunst, R. P. H. Retttschnick, *Chem. Phys. Lett.* **1987**, *140*, 587–590; b) X. Y. Lauteslager, M. J. Bartels, J. J. Pier, J. M. Warman, J. W. Verhoeven, A. M. Brouwer, *Eur. J. Org. Chem.* **1998**, 2467–2481; c) 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.
- [61] a) I. Willner, S. Rubin, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 419–439; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 367–385; b) I. Willner, *Acc. Chem. Res.* **1997**, *30*, 347–356; c) H. Asanuma, X. Liang, T. Yoshida, A. Yamazawa, M. Komiyama, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 1372–1374; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 1316–1318.
- [62] a) M. Irie, *Adv. Polym. Sci.* **1990**, *94*, 27–67; b) B. L. Feringa, W. F. Jager, B. de Lange, *Tetrahedron* **1993**, *49*, 8267–8310; c) J. I. Anzai, T. Osa, *Tetrahedron* **1994**, *50*, 4039–4070.
- [63] a) F. Vögtle, *Supramolecular Chemistry*, Wiley, New York, **1991**, Kap. 7; b) S. Shinkai in *Comprehensive Supramolecular Chemistry*, Vol. 1 (Hrsg.: J.-M. Lehn, J. L. Atwood, J. E. D. Davies, D. D. MacNicol, F. Vögtle), Pergamon, Oxford, **1996**, S. 671–700.
- [64] Zur photochemischen Kontrolle der katalytischen Aktivität eines synthetischen Rezeptors siehe F. Würthner, J. Rebek, Jr., *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1995**, 1727–1734.
- [65] S. Shinkai, T. Minami, Y. Kusano, O. Manabe, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 1851–1856.
- [66] Für ähnliche Beispiele siehe: a) M. Shiga, M. Takagi, K. Ueno, *Chem. Lett.* **1980**, 1021–1022; b) J. F. Biernat, E. Luboch, A. Cygan, Y. A. Simonov, A. A. Dvornik, E. Muszalska, R. Bilewicz, *Tetrahedron* **1992**, *48*, 4399–4406.
- [67] a) K. H. Neumann, F. Vögtle, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1988**, 520–522; b) S. Shinkai, A. Yoshioka, H. Nakayama, O. Manabe, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1990**, 1905–1909; c) N. Tamaoki, K. Koseki, T. Yamaoka, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 66–67; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 105–106; d) N. Tamaoki, K. Koseki, T. Yamaoka, *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 3309–3312.
- [68] a) S. Shinkai, T. Ogawa, Y. Kusano, O. Manabe, *Chem. Lett.* **1980**, 283–286; b) S. Shinkai, T. Nakaij, T. Ogawa, K. Shigematsu, O. Manabe, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 111–115; c) S. Shinkai, K. Shigematsu, Y. Kusano, O. Manabe, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1981**, 3279–3283; d) S. Shinkai, T. Ogawa, Y. Kusano, O. Manabe, K. Kikukawa, T. Goto, T. Masuda, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 1960–1967; e) S. Shinkai, Y. Honda, Y. Kusano, O. Manabe, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1982**, 848–850; f) S. Shinkai, Y. Honda, T. Minami, K. Ueda, O. Manabe, M. Tashiro, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1983**, *56*, 1700–1704; g) S. Shinkai, Y. Honda, K. Ueda, O. Manabe, *Isr. J. Chem.* **1984**, *24*, 302–306; h) S. Shinkai, T. Yoshida, O. Manabe, F. Fuchita, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1988**, 1431–1437; i) H. Shinmori, M. Takeuchi, S. Shinkai, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1998**, 847–852.
- [69] Für molekulare Pinzetten, die auf der Photoisomerisierung von Diarylethenverbindungen beruhen, siehe: a) M. Takeshita, K. Uchida, M. Irie, *Chem. Commun.* **1996**, 1807–1808; b) M. Takeshita, M. Irie, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 6643–6649; c) M. Takeshita, M. Irie, *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 613–616.
- [70] S. Shinkai, M. Ishihara, K. Ueda, O. Manabe, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1985**, 511–518.
- [71] Für ein ähnliches Beispiel siehe: S. Shinkai, T. Minami, Y. Kusano, O. Manabe, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 1967–1972.
- [72] B. L. Feringa, W. F. Jager, B. de Lange, A. W. Meijer, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 5468–5470.
- [73] Für ähnliche Beispiele siehe: a) W. F. Jager, J. C. de Jong, B. de Lange, N. P. M. Huck, A. Meetsma, B. L. Feringa, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 346–349; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 348–350; b) B. L. Feringa, N. P. M. Huck, H. A. van Doren, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 9929–9930; c) B. L. Feringa, N. P. M. Huck, A. M. Schoevaars, *Adv. Mater.* **1996**, *8*, 681–684; d) N. P. M. Huck, W. F. Jager, B. de Lange, B. L. Feringa, *Science* **1996**, *273*, 1686–1688; e) A. M. Schoevaars, W. Kruizinga, R. W. J. Zijlstra, N. Veldman, A. L. Spek, B. L. Feringa, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 4943–4948.
- [74] a) N. Koumura, R. W. J. Zijlstra, R. A. van Delden, N. Harada, B. L. Feringa, *Nature* **1999**, *401*, 152–155; b) B. L. Feringa, R. A. van Delden, N. Koumura, E. M. Geertsema, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1789–1816.
- [75] C. O. Dietrich-Buchecker, J.-P. Sauvage, J.-P. Kintzinger, *Tetrahedron Lett.* **1983**, *24*, 5095–5098.
- [76] J.-C. Chambron, C. O. Dietrich-Buchecker, J.-F. Nierengarten, J.-P. Sauvage, N. Soolladié, A. M. Albrecht-Gary, M. Meyer, *New J. Chem.* **1995**, *19*, 409–426.
- [77] a) L. Zelikovich, J. Libman, A. Shanzer, *Nature* **1995**, *374*, 790–792; b) T. R. Ward, A. Lutz, S. P. Parel, J. Ensling, P. Gütlich, P. Buglyó, C. Orvig, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 5007–5017.
- [78] Für ein Beispiel eines pH-gesteuerten Kationenortswechsels siehe: V. Amendola, L. Fabbri, C. Mangano, P. Pallavicini, A. Perotti, A. Taglietti, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2000**, 185–186. Durch Anwendung einer anderen neuartigen Strategie, die auf redoxschaltbarem, excitonengekoppeltem Circular dichroismus beruht, auf ein Cu¹/Cu^{II}-Komplexsystem wurde eine binäre molekulare Funktionseinheit erhalten: S. Zahn, J. W. Canary, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 321–323; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 305–307.
- [79] a) A. G. Kolchinski, D. H. Busch, N. W. Alcock, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 1289–1291; b) 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; 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. T. Glink, C. Schiavo, J. F. Stoddart, D. J. Williams, *Chem. Commun.* **1996**, 1483–1490.
- [80] Vor kurzem gelang es, das temperaturgesteuerte Ein- und Ausfädeln eines Diammoniumgastes in peptidgebundene Kronenether dazu zu nutzen, die optischen Eigenschaften der Peptidkette zu verändern: J.-C. Meillon, N. Voyer, E. Biron, F. Sanschagrin, J. F. Stoddart, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 147–149; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 143–145.
- [81] Für weitere Beispiele Säure/Base-schaltbarer supramolekulare Komplexe siehe: a) F. Ibukuro, T. Kusukawa, M. Fujita, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 856–8562; b) D. Whang, J. Heo, J. H. Park, K. Kim, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 83–85; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 78–80; c) G. Pistolis, A. Malliaris, D. Tsiorvas, C. M. Paleos, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 1440–1444.
- [82] Die Fähigkeit einiger Anionen, mit Ammoniumionen in unpolaren Lösungsmitteln Ionenpaare zu bilden, kann dazu genutzt werden, Pseudorotaxane zu entfädeln (siehe weiter unten in diesem Abschnitt).
- [83] a) M. Montalti, R. Ballardini, L. Prodi, V. Balzani, *Chem. Commun.* **1996**, 2011–2012; b) 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; c) P. R. Ashton, R. Ballardini, V. Balzani, M. C. T. Fyfe, M. T. Gandolfi, M. V. Martínez-Díaz, M. Morosini, C. Schiavo, K. Shibata, J. F. Stoddart, A. J. P. White, D. J. Williams, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 2332–2341.

- [84] a) E. Ishow, A. Credi, V. Balzani, F. Spadola, L. Mandolini, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 984–989; b) S. J. Cantrill, M. C. T. Fyfe, A. M. Heiß, J. F. Stoddart, A. J. P. White, D. J. Williams, *Chem. Commun.* **1999**, 1251–1252.
- [85] F. Diederich, L. Echegoyen, M. Gómez-López, R. Kessinger, J. F. Stoddart, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1999**, 1577–1586.
- [86] M. Montalti, L. Prodi, *Chem. Commun.* **1998**, 1461–1462.
- [87] R. Castro, L. A. Godínez, C. M. Criss, A. E. Kaifer, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 4928–4935.
- [88] Für computergestütztes Modeling von Wirt-Gast-Komplexen aus 25^{4+} und aromatischen, π -elektronenreichen Verbindungen siehe: G. A. Kaminski, W. L. Jorgensen, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1999**, 2365–2375.
- [89] a) C. A. Hunter, J. K. M. Sanders, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 5525–5534; b) M. H. Schwartz, *J. Inclusion Phenom. Mol. Recognit. Chem.* **1990**, *9*, 1–35; c) J. H. Williams, *Acc. Chem. Res.* **1993**, *26*, 593–598; d) C. A. Hunter, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1653–1655; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1584–1586; e) C. A. Hunter, *J. Mol. Biol.* **1993**, *230*, 1025–1054; f) T. Dahl, *Acta Chem. Scand.* **1994**, *48*, 95–116; g) F. Cozzi, J. S. Siegel, *Pure Appl. Chem.* **1995**, *67*, 683–689; h) C. G. Claessens, J. F. Stoddart, *J. Phys. Org. Chem.* **1997**, *10*, 254–272.
- [90] a) G. R. Desiraju, *Acc. Chem. Res.* **1991**, *24*, 290–296; b) G. R. Desiraju, *Acc. Chem. Res.* **1996**, *29*, 441–449; c) T. Steiner, *Chem. Commun.* **1997**, 727–734; d) I. Berger, M. Egli, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 1400–1404.
- [91] a) M. Oki, *Acc. Chem. Res.* **1990**, *23*, 351–356; b) M. C. Etter, *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 4601–4610; c) M. J. Zaworotko, *Chem. Soc. Rev.* **1994**, *23*, 283–288; d) M. Nishio, Y. Umezawa, M. Hirota, Y. Takeuchi, *Tetrahedron* **1995**, *51*, 8665–8701; e) M. Nishio, Y. Umezawa, M. Hirota, *The C–H··· π Interaction*, Wiley-VCH, New York, **1998**; f) Y. Umezawa, S. Tsuboyama, H. Takahashi, J. Uzawa, M. Nishio, *Tetrahedron* **1999**, *55*, 10047–10056; g) H. Takahashi, S. Tsuboyama, Y. Umezawa, K. Honda, M. Nishio, *Tetrahedron* **2000**, *56*, 6185–6191.
- [92] 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.
- [93] A. Credi, M. Montalti, V. Balzani, S. J. Langford, F. M. Raymo, J. F. Stoddart, *New J. Chem.* **1998**, *22*, 1061–1065.
- [94] A. Credi, V. Balzani, S. J. Langford, J. F. Stoddart, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 2679–2681.
- [95] Für andere Beispiele der Ausführung logischer Funktionen mit molekularen Systemen siehe: a) A. P. de Silva, H. Q. N. Gunaratne, C. P. McCoy, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 7891–7892; b) A. P. de Silva, I. M. Dixon, H. Q. N. Gunaratne, T. Gunnlaugsson, P. R. S. Maxwell, T. E. Rice, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 1393–1394; c) F. Pina, M. Maestri, V. Balzani, *Chem. Commun.* **1999**, 107–114; d) T. Gunnlaugsson, D. A. Mac Dónail, D. Parker, *Chem. Commun.* **2000**, 93–94; e) A. P. de Silva, N. D. McClenaghan, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 3965–3966; f) A. P. de Silva, D. B. Fox, T. S. Moody in *Stimulating Concepts in Chemistry* (Hrsg.: M. Shibusaki, J. F. Stoddart, F. Vögtle), Wiley-VCH, Weinheim, **2000**, S. 307–315.
- [96] D. Philp, A. M. Z. Slawin, N. Spencer, J. F. Stoddart, D. J. Williams, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 1584–1586.
- [97] a) M. Asakawa, P. R. Ashton, V. Balzani, A. Credi, G. Mattersteig, O. A. Matthews, M. Montalti, N. Spencer, J. F. Stoddart, M. Venturi, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 1992–1996; b) M. Asakawa, P. R. Ashton, V. Balzani, S. E. Boyd, A. Credi, G. Mattersteig, S. Menzer, M. Montalti, F. M. Raymo, C. Ruffilli, J. F. Stoddart, M. Venturi, D. J. Williams, *Eur. J. Org. Chem.* **1999**, 985–994; c) V. Balzani, A. Credi, G. Mattersteig, 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.
- [98] P. R. Ashton, S. Iqbal, J. F. Stoddart, N. D. Tinker, *Chem. Commun.* **1996**, 479–481.
- [99] M. Asakawa, S. Iqbal, J. F. Stoddart, N. D. Tinker, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1054–1056; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 976–978.
- [100] O. A. Matthews, F. M. Raymo, J. F. Stoddart, A. J. P. White, D. J. Williams, *New J. Chem.* **1998**, *22*, 1131–1134.
- [101] Y.-A. Ikeda, T. Tsudera, S. Shinkai, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 3568–3574.
- [102] A. E. Kaifer, *Supramolecular Electrochemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, **1999**.
- [103] a) K. A. Connors, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 1325–1357; b) *Comprehensive Supramolecular Chemistry*, Vol. 3 (Hrsg.: J.-M. Lehn, J. L. Atwood, J. E. D. Davies, D. D. Macnicol, F. Vögtle), Pergamon, Oxford, **1996**.
- [104] a) A. Mirzoian, A. E. Kaifer, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 1052–1057; b) A. Mirzoian, A. E. Kaifer, *Chem. Commun.* **1999**, 1603–1604.
- [105] Y. Wang, S. Mendoza, A. E. Kaifer, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 317–320.
- [106] a) B. Siegel, R. Breslow, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 6869–6870; b) R. Breslow, M. F. Czarniecki, J. Emert, H. Hamaguchi, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 762–770; c) H.-J. Thiem, M. Brandl, R. Breslow, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 8612–8616; d) A. Harada, S. Takahashi, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1984**, 645–646; e) A. Harada, S. Takahashi, *J. Inclusion Phenom. Mol. Recognit. Chem.* **1984**, *2*, 791–798; f) T. Matsue, T. Osa, D. H. Evans, *J. Inclusion Phenom. Mol. Recognit. Chem.* **1984**, *2*, 547–554; g) T. Matsue, D. H. Evans, T. Osa, N. Kobayashi, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 3411–3417; h) A. Ueno, F. Moriwaki, T. Osa, F. Hamada, K. Murai, *Tetrahedron Lett.* **1985**, *26*, 899–902; i) T. Matsue, T. Kato, U. Akiba, T. Osa, *Chem. Lett.* **1986**, 843–846; j) T. Osa, N. Kobayashi, *Chem. Lett.* **1986**, 421–424; k) A. Ueno, I. Suzuki, T. Osa, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* **1987**, *8*, 131–134; l) F. M. Menger, M. J. Sherrod, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 8606–8611; m) R. Isnin, C. Salam, A. E. Kaifer, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 35–41; n) R. Isnin, A. E. Kaifer, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 8188–8190; o) L. A. Godínez, S. Patel, C. M. Criss, A. E. Kaifer, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 17449–17455; p) R. M. Nielson, L. A. Lyon, J. T. Hupp, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 970–973; q) Y. M. Li, X. J. Yao, X. Feng, X. M. Wang, J. T. Wang, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *509*, 221–224; r) J. S. Wu, K. Toda, A. Tanaka, I. Sanemasa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1998**, 1615–1618; s) R. C. Sabapathy, S. Bhattacharyya, W. E. Cleland, C. L. Hussey, *Langmuir* **1998**, *14*, 3797–3807; t) H. X. Ju, D. Leech, *Langmuir* **1998**, *14*, 300–306.
- [107] R. Castro, I. Cuadrado, B. Alonso, C. M. Casado, M. Móran, A. E. Kaifer, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 5760–5761.
- [108] B. González, C. M. Casado, B. Alonso, I. Cuadrado, M. Móran, Y. Wang, A. E. Kaifer, *Chem. Commun.* **1998**, 2569–2570.
- [109] L. Zhang, A. Macías, T. Lu, J. I. Gordon, G. W. Gokel, A. E. Kaifer, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 1017–1019.
- [110] Y. Wang, J. Alvarez, A. E. Kaifer, *Chem. Commun.* **1998**, 1457–1458.
- [111] A. R. Bernardo, T. Lu, E. Córdova, L. Zhang, G. W. Gokel, A. E. Kaifer, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 529–530.
- [112] Für ein ähnliches redoxschaltbares Dreikomponentensystem siehe: R. Deans, A. Niemz, E. C. Breinlinger, V. M. Rotello, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 10863–10864.
- [113] E. M. Seward, R. B. Hopkins, W. Sauerer, S.-W. Tam, F. Diederich, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 1783–1790.
- [114] a) M. Sano, H. Taube, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 2327–2328; b) M. Sano, H. Taube, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 705–709; c) J. A. Wytko, C. Boudon, J. Weiss, M. Groß, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 4469–4477; d) A. Tomita, M. Sano, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 200–205.
- [115] C. Belle, J.-L. Pierre, E. Saint-Aman, *New J. Chem.* **1998**, *22*, 1399–1402.
- [116] a) L. Fabbri, F. Gatti, P. Pallavicini, E. Zambarbieri, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 682–690; b) G. De Santis, L. Fabbri, D. Iacopino, P. Pallavicini, A. Perotti, A. Poggi, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 827–832.
- [117] a) P.-L. Anelli, P. R. Ashton, R. Ballardini, V. Balzani, M. Delgado, M. T. Gandolfi, T. T. Goodnow, A. E. Kaifer, D. Philp, M. Pietraszkiewicz, L. Prodi, M. V. Reddington, A. M. Z. Slawin, N. Spencer, J. F. Stoddart, C. Vicent, D. J. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 193–218; b) E. A. Smith, R. R. Lilenthal, R. J. Fonseca, D. K. Smith, *Anal. Chem.* **1994**, *66*, 3013–3020.
- [118] a) E. Córdova, R. A. Bissell, N. Spencer, P. R. Ashton, J. F. Stoddart, A. E. Kaifer, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 6550–6552; b) W. Devonport, M. A. Blower, M. R. Bryce, L. M. Goldenberg, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 885–887.
- [119] D. H. Evans, *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 739–751.
- [120] Die Geschwindigkeitskonstanten dieser Bewegungen können durch die rechnerische Simulation der experimentell bestimmten voltammetrischen Kurven erhalten werden. Siehe z. B. Lit. [104a].

- [121] 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.
- [122] a) P. R. Ashton, S. Menzer, F. M. Raymo, G. K. H. Shimizu, J. F. Stoddart, D. J. Williams, *Chem. Commun.* **1996**, 487–490; b) M. Asakawa, P. R. Ashton, S. Menzer, F. M. Raymo, J. F. Stoddart, A. J. P. White, D. J. Williams, *Chem. Eur. J.* **1996**, *2*, 877–893.
- [123] P. R. Ashton, V. Balzani, J. Becher, A. Credi, M. C. T. Fyfe, G. Mattersteig, S. Menzer, M. B. Nielsen, F. M. Raymo, J. F. Stoddart, M. Venturi, D. J. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 3951–3957.
- [124] Die drei Zustände dieses Systems treten klar hervor, wenn man dieses System mit anderen Dreikomponentensystemen vergleicht, die zwei Zustände einnehmen.^[11g, 93, 110, 112]
- [125] a) G. S. Kumar, D. C. Neckers, *Chem. Rev.* **1989**, *89*, 1915–1925; b) H. Rau in *Photochromism: Molecules and Systems* (Hrsg.: H. Dürr, H. Bouas-Laurent), Elsevier, Amsterdam, **1990**, Kap. 4.
- [126] Für neuere Beispiele photoschaltbarer supramolekulärer Systeme auf der Grundlage von Azobenzol siehe: a) A. Archut, F. Vögtle, L. De Cola, G. C. Azzellini, V. Balzani, P. S. Ramanujam, R. H. Berg, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 699–706; b) A. Bencini, M. A. Bernardo, A. Bianchi, M. Ciampolini, V. Fusi, N. Nardi, A. J. Parola, F. Pina, B. Valtancoli, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1998**, 413–418; c) A. Archut, G. C. Azzellini, V. Balzani, L. De Cola, F. Vögtle, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 12187–12191; d) D. G. Walter, D. J. Campbell, C. A. Mirkin, *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 402–405; e) M. S. Vollmer, T. D. Clark, C. Steinem, M. R. Ghadiri, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 1703–1706; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 1598–1601; f) H. Asanuma, T. Ito, T. Yoshida, X. Liang, M. Komiyama, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 2547–2549; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2393–2395; g) D. M. Junge, D. V. McGrath, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 4912–4913; h) S. Li, D. V. McGrath, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 6795–6796.
- [127] Für Beispiele, in denen nicht Isomerisierungen, sondern andere photochemische Reaktionen dazu genutzt werden, chemische Systeme photochemisch zu steuern siehe: a) S. R. Adams, J. P. Y. Kao, G. Gryniewicz, A. Minta, R. Y. Tsien, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 3212–3220; b) S. R. Adams, J. P. Y. Kao, R. Y. Tsien, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 7957–7968; c) R. Arad-Yellin, B. S. Green, *Nature* **1994**, *371*, 320–322; d) M. T. Stauffer, D. B. Knowles, C. Brennan, L. Funderburk, F.-T. Lin, S. G. Weber, *Chem. Commun.* **1997**, 287–288; e) E. L. Piatnitski, K. D. Deshayes, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1022–1024; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 970–972.
- [128] A. Ueno, H. Yoshimura, R. Saka, T. Osa, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 2779–2780.
- [129] A. Ueno, K. Takahashi, T. Osa, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1980**, 837–838.
- [130] 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.
- [131] Bei einem photoschaltbaren Komplex aus einer Bipyridinium-Azobenzol-Diade und dem Farbstoff Eosin wurde die Auswirkung der Azobenzol-Photoisomerisierung auf die Stabilität des Komplexes hauptsächlich auf die mit der *trans*→*cis*-Isomerisierung verbundenen Änderungen des Dipolmoments zurückgeführt: I. Willner, Y. Eichen, A. Doron, S. Marx, *Isr. J. Chem.* **1992**, *32*, 53–59.
- [132] P. R. Ashton, S. E. Boyd, A. Brindle, S. J. Langford, S. Menzer, L. Pérez-García, J. A. Preece, F. M. Raymo, N. Spencer, J. F. Stoddart, A. J. P. White, D. J. Williams, *New J. Chem.* **1999**, *23*, 587–602.
- [133] V. Balzani, J. F. Stoddart, noch unveröffentlichte Ergebnisse.
- [134] 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. Seiler, H. Dürr, I. Willner, E. Joselevich, A. Doron, J. F. Stoddart, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 3399–3404; c) M. Kropf, E. Joselevich, H. Dürr, I. Willner, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 655–665; d) A. C. Benniston, A. Harriman, V. M. Lynch, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *117*, 5275–5291; e) E. David, R. Born, E. Kaganer, E. Joselevich, H. Dürr, I. Willner, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 7778–7790.
- [135] a) A. C. Benniston, A. Harriman, D. Philp, J. F. Stoddart, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 5298–5299; b) A. C. Benniston, A. Harriman, D. S. Yufit, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2451–2454; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2356–2358.
- [136] O. Johansen, A. W. H. Mau, W. H. F. Sasse, *Chem. Phys. Lett.* **1983**, *94*, 107–112.
- [137] A. Juris, V. Balzani, F. Barigelli, S. Campagna, P. Belser, A. von Zelewsky, *Coord. Chem. Rev.* **1988**, *84*, 85–277.
- [138] E. Amouyal, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **1995**, *38*, 249–276.
- [139] P. R. Ashton, R. Ballardini, V. Balzani, E. C. Constable, A. Credi, O. Kocian, S. J. Langford, J. A. Preece, L. Prodi, E. R. Schofield, N. Spencer, J. F. Stoddart, S. Wenger, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 2413–2422.
- [140] P. R. Ashton, V. Balzani, O. Kocian, L. Prodi, N. Spencer, J. F. Stoddart, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 11190–11191.
- [141] Für ähnliche kovalent verknüpfte Diaden aus einem Metallkomplex (Photosensibilisator) und einer Bipyridiniumeinheit (Acceptor) siehe: a) E. H. Yonemoto, R. L. Riley, Y. L. Kim, S. J. Atherton, R. H. Schmehl, T. E. Mallouk, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 8081–8087; b) E. H. Yonemoto, G. B. Saupe, R. H. Schmehl, S. M. Hubig, R. L. Riley, B. L. Iverson, T. E. Mallouk, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 4786–4795; c) L. A. Kelly, M. A. J. Rodgers, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 13132–13140; d) P. R. Ashton, V. Balzani, A. Credi, O. Kocian, D. Pasini, L. Prodi, N. Spencer, J. F. Stoddart, M. S. Tolley, A. J. P. White, D. J. Williams, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 590–607.
- [142] R. A. Bissell, E. Córdova, A. E. Kaifer, J. F. Stoddart, *Nature* **1994**, *369*, 133–137.
- [143] 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.
- [144] Die elektrochemisch gesteuerte Pirouettenbewegung der makrocyclischen Komponente eines [2]Rotaxans um den linearen Teil der Hantel wird diskutiert in: L. Raehm, J.-M. Kern, J.-M. Sauvage, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 3310–3317.
- [145] a) P. Gaviña, J.-P. Sauvage, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 3521–3524; b) N. Armaroli, V. Balzani, J.-P. Collin, P. Gaviña, J.-P. Sauvage, B. Ventura, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 4397–4408.
- [146] J.-P. Collin, P. Gaviña, J.-P. Sauvage, *New J. Chem.* **1999**, *21*, 525–528.
- [147] R. Ballardini, V. Balzani, W. Dehaen, A. E. Dell'Erba, F. M. Raymo, J. F. Stoddart, M. Venturi, *Eur. J. Org. Chem.* **1999**, *591*–602.
- [148] Für weitere Beispiele photoaktiver [2]Rotaxane siehe Lit. [134d] und 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) P. R. Ashton, R. Ballardini, V. Balzani, A. Credi, R. Dress, E. Ishow, C. J. Kleverlaan, O. Kocian, J. A. Preece, N. Spencer, J. F. Stoddart, M. Venturi, S. Wenger, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 3558–3574.
- [149] H. Murakami, A. Kawabuchi, K. Kotoo, M. Kunitake, N. Nakashima, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 7605–7606.
- [150] Es wurde kürzlich vorgeschlagen, die *trans*→*cis*-Photoisomerisierung einer Azobenzoleinheit im Mittelteil einer hantelförmigen Komponente als stopperähnliche Barriere für die Ringkomponente eines [2]Rotaxans zu nutzen. Dies entspricht einer „mechanischen Verdopplung der Frequenz“ der Shuttlebewegung, da bei vorgegebener Temperatur die effektive Wegstrecke halbiert würde. C. Kaufmann, W. M. Müller, F. Vögtle, S. Weinman, S. Abramson, B. Fuchs, *Synthesis* **1999**, 849–853.
- [151] a) C. O. Dietrich-Buchecker, J.-P. Sauvage, J.-M. Kern, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 3043–3045; b) C. O. Dietrich-Buchecker, J.-P. Sauvage, *Tetrahedron* **1990**, *46*, 503–512.
- [152] M. Cesario, C. O. Dietrich-Buchecker, J. Guilhem, C. Pascard, J.-P. Sauvage, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1985**, 244–247.
- [153] A.-M. Albrecht-Gary, Z. Saad, C. O. Dietrich-Buchecker, J.-P. Sauvage, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 3205–3209.
- [154] A.-M. Albrecht-Gary, C. O. Dietrich-Buchecker, Z. Saad, J.-P. Sauvage, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 1467–1472.
- [155] Zur chemischen Steuerung des durch Anionen-Chelatisierung hervorgerufenen cokonformativen Verhaltens eines [2]Catenans siehe: A. Andrievsky, F. Ahuis, J. L. Sessler, F. Vögtle, D. Gudat, M. Moini, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 9712–9713.

- [156] a) M. Cesario, C. O. Dietrich-Buchecker, A. Edel, J. Gulhem, J.-P. Kintzinger, C. Pascard, J.-P. Sauvage, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 6250–6254; b) A.-M. Albrecht-Gary, C. O. Dietrich-Buchecker, Z. Saad, J.-P. Sauvage, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 280–282; c) N. Armaroli, L. De Cola, V. Balzani, J.-P. Sauvage, C. O. Dietrich-Buchecker, J.-M. Kern, A. Bailal, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1993**, 3241–3246.
- [157] Ähnliche conkonformative Veränderungen wurden beobachtet 1) bei der Demetallierung/Metallierung und der Demetallierung/Protonierung analoger Phenanthrolin-haltiger [3]Catenane, 2) bei der Demetallierung/Metallierung eines Phenanthrolin-haltigen [2]Catenans mit π -elektronenreichen und π -elektronenarmen Bindungsstellen und 3) bei der Demetallierung/Metallierung eines Phenanthrolin-haltigen Multiporphyrinrotaxans. 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) N. Armaroli, V. Balzani, L. De Cola, C. Hemmert, J.-P. Sauvage, *New J. Chem.* **1994**, *18*, 775–782; d) B. D. Amabilino, C. O. Dietrich-Buchecker, A. Livoreil, L. Pérez-García, J.-P. Sauvage, J. F. Stoddart, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 3905–3913; e) M. Linke, J.-C. Chambron, V. Heitz, J.-P. Sauvage, V. Semetey, *Chem. Commun.* **1998**, 2469–2470.
- [158] a) M. J. Gunter, M. R. Johnston, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 1163–1165; b) M. J. Gunter, D. C. R. Hockless, M. R. Johnston, B. W. Skelton, A. H. White, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 4810–4823.
- [159] M. J. Gunter, M. R. Johnston, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 829–830.
- [160] 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.
- [161] M. Asakawa, P. R. Ashton, S. E. Boyd, C. L. Brown, R. E. Gillard, O. Kocian, F. M. Raymo, J. F. Stoddart, M. S. Tolley, A. J. P. White, D. J. Williams, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 26–37.
- [162] V. Balzani, A. Credi, S. J. Langford, F. M. Raymo, J. F. Stoddart, M. Venturi, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 3542–3543.
- [163] Für die elektrochemisch gesteuerte Unterdrückung der Rotation eines [2]Catenans siehe: P. Ceroni, D. A. Leigh, L. Mottier, F. Paolucci, S. Roffia, D. Tetard, F. Zerbetto, *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 10171–10179.
- [164] Für die elektrochemische Charakterisierung eines neutralen [2]Catenans aus einer π -elektronenreichen und einer π -elektronenarmen Komponente siehe: D. G. Hamilton, M. Montalti, L. Prodi, M. Fontani, P. Zanello, J. K. M. Sanders, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 608–617.
- [165] 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.
- [166] a) A. Livoreil, C. O. Dietrich-Buchecker, J.-P. Sauvage, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 9399–9400; b) A. Livoreil, J.-P. Sauvage, N. Armaroli, V. Balzani, L. Flamigni, B. Ventura, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 12114–12124.
- [167] F. Baumann, A. Livoreil, W. Kaim, J.-P. Sauvage, *Chem. Commun.* **1997**, 35–36.
- [168] D. J. Cárdenas, A. Livoreil, J.-P. Sauvage, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 11980–11981.
- [169] Für eine Diskussion zur photochemischen Steuerung der Geschwindigkeit der Rotation der makrocyclischen Komponente eines [2]Catenans (d.h. eine lichtbetriebene molekulare Bremse) siehe: 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.
- [170] D. Gust, T. A. Moore, A. L. Moore, *Acc. Chem. Res.* **1993**, *26*, 198–205.
- [171] S.-C. Hung, A. N. Macpherson, S. Lin, P. A. Liddell, G. R. Seely, A. L. Moore, T. A. Moore, D. Gust, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 1657–1658.
- [172] G. Steinberg-Yfrach, P. A. Liddell, S.-C. Hung, A. L. Moore, D. Gust, T. A. Moore, *Nature* **1997**, *385*, 239–241.
- [173] G. Steinberg-Yfrach, J.-L. Rigaud, E. N. Durantini, A. L. Moore, D. Gust, T. A. Moore, *Nature* **1998**, *392*, 479–482.
- [174] C. Montemagno, G. Bachand, *Nanotechnology* **1999**, *10*, 225–231.
- [175] Siehe z.B.: a) J. R. Dennis, J. Howard, V. Vogel, *Nanotechnology* **1999**, *10*, 232–236; b) L. Limberis, R. J. Stewart, *Nanotechnology* **2000**, *11*, 47–51.
- [176] H. C. Taylor, M. E. J. Holwill, *Nanotechnology* **1999**, *10*, 237–243.
- [177] C. Mao, W. Sun, Z. Shen, N. C. Seeman, *Nature* **1999**, *397*, 144–146.
- [178] a) C. M. Dobson, A. Sali, M. Karplus, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 908–935; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 868–893; b) *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 697–780 (Sonderheft zur Proteinfaltung); c) D. Baker, *Nature* **2000**, *405*, 39–42.
- [179] a) T. Pascher, J. P. Chesick, J. R. Winkler, H. B. Gray, *Science* **1996**, *271*, 1558–1560; b) E. Chen, P. Wittung-Stafshede, D. S. Kliger, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 3811–3817.
- [180] G. P. Dado, S. H. Gellman, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 12609–12610.
- [181] Eine faszinierende Fragestellung bei molekularen Maschinen ist, welche Komponenten bewegen sich und welche nicht? Da in Lösung die Bewegungen der molekularen Komponenten nicht auf einen festen Bezugspunkt bezogen werden können, ist diese Frage hier sinnlos. Eine Lösung dieses Problems besteht darin, eine oder mehrere der Komponenten in geordneter Form z.B. auf einer Oberfläche zu immobilisieren.
- [182] Für jüngere Beispiele von Langmuir-Filmen aus molekularen und supramolekularen Systemen aus ineinander greifenden Komponenten siehe: 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**, *284/285*, 671–677; c) D. B. Amabilino, M. Asakawa, P. R. Ashton, R. Ballardini, V. Balzani, M. Belohradsky, A. Credi, M. Higuchi, F. M. Raymo, T. Shimizu, J. F. Stoddart, M. Venturi, K. Yase, *New J. Chem.* **1998**, 959–972; d) D. E. Lynch, D. G. Hamilton, N. J. Calos, B. Wood, J. K. M. Sanders, *Langmuir* **1999**, *15*, 5600–5605; e) C. L. Brown, U. Jonas, J. A. Preece, H. Ringsdorf, M. Seitz, J. F. Stoddart, *Langmuir* **2000**, *16*, 1924–1930.
- [183] Für jüngere Beispiele von auf Oberflächen abgeschiedenen supramolekularen Systemen siehe: a) P. Laitenberger, C. G. Claessens, L. Kuipers, F. M. Raymo, R. E. Palmer, J. F. Stoddart, *Chem. Phys. Lett.* **1997**, *279*, 209–214; b) G. Ashkenasy, G. Kalyuzhny, J. Libman, I. Rubinstein, A. Shanzer, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 1333–1336; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 1257–1261; c) M. Lahav, L. Leiserowitz, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 2691–2694; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2533–2536; d) A. Semenov, J. P. Spatz, M. Möller, J.-M. Lehn, B. Sell, D. Schubert, C. H. Weidl, U. S. Schubert, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 2701–2705; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2547–2550; e) N. Bampas, C. N. Woodburn, M. E. Welland, J. K. M. Sanders, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 2949–2953; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2780–2783; f) H. Imahori, H. Yamada, S. Ozawa, K. Ushida, Y. Sakata, *Chem. Commun.* **1999**, 1165–1166; g) M. Asakawa, M. Higuchi, G. Mattersteig, T. Nakamura, A. R. Pease, F. M. Raymo, T. Shimizu, J. F. Stoddart, *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 1089–1102.
- [184] Eine amphiphile, hantelförmige Verbindung mit zwei redoxaktiven Bipyridiniumeinheiten in ihrem hydrophilen, mittleren Teil und einer redoxaktiven hydrophoben Endgruppe an jedem Ende, sowie daraus durch Schlüpfen erhältene [2]- und [3]Rotaxane sind zur Herstellung aus einzelnen Molekülen bestehender, elektrochemischer Kontakte herangezogen worden. Obwohl in diesen drei Verbindungen die Bipyridiniumeinheiten reversibel reduziert werden können, können die redoxaktiven Phenoxyringe der beiden Endgruppen nur oxidiert werden. Auf der Grundlage dieser elektrochemischen Eigenschaften in Lösung sind logische Schaltungen aus einer Anordnung konfigurierbarer Festkörperschalter konstruiert worden, die aus einer zwischen zwei Elektroden befindlichen Langmuir-Monoschicht aus einem dieser redoxaktiven Moleküle aufgebaut sind. Der Schalterzustand wurde anhand des Stromflusses bei reduzierendem Potential abgelesen. In Schaltposition „aus“ (geschlossen) wird der Stromfluss durch Resonanztunneleffekte

- zwischen den elektronischen Zuständen der Bipyridiniumeinheiten dominiert. Durch Anlegen einer oxidierenden Spannung werden die Moleküle irreversibel oxidiert und die Festkörperschalter sind permanent in der Schaltposition „an“ (offen). Mehrere dieser Einheiten wurden miteinander zu logischen UND- und ODER-Schaltungen verknüpft. Zu näheren Einzelheiten siehe: a) C. P. Collier, E. W. Wong, M. Belohradsky, 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. Belohradsky, F. M. Raymo, J. F. Stoddart, J. R. Heath, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 5831–5840.
- [185] J. K. Gimzewski, C. Joachim, R. R. Schlittler, V. Langlais, H. Tang, I. Johannsen, *Science* **1998**, 281, 531–533.
- [186] R. D. Astumian, *Science* **1997**, 276, 917–922.
- [187] a) M. T. Rojas, A. E. Kaifer, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 5883–5884; b) M. T. Rojas, R. Königer, J. F. Stoddart, A. E. Kaifer, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 336–343.
- [188] Eine mit einem supramolekularen Aggregat aus Au-Nanopartikeln, die durch 25^{4+} -Moleküle vernetzt wurden, beschichtete Elektrode wurde kürzlich für Sensoranwendungen entwickelt: a) M. Lahav, A. N. Shipway, I. Willner, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1999**, 1925–1931; b) A. N. Shipway, M. Lahav, I. Willner, *Adv. Mater.* **2000**, 12, 993–998; c) A. N. Shipway, E. Katz, I. Willner, *ChemPhysChem* **2000**, 1, 18–52.
- [189] a) T. Lu, L. Zhang, G. W. Gokel, A. E. Kaifer, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 2542–2543; b) J.-M. Kern, L. Raehm, J.-P. Sauvage, *C. R. Acad. Sci. Paris* **1999**, 319, 41–47.
- [190] G. Bidan, M. Billon, B. Divisia-Blohorn, J.-M. Kern, L. Raehm, J.-P. Sauvage, *New J. Chem.* **1998**, 1139–1141. Für ein ähnliches Beispiel, siehe: J. Buey, T. M. Swager, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 622–626; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 608–612.
- [191] a) X. Marguerettaz, G. Redmond, S. N. Rao, D. Fitzmaurice, *Chem. Eur. J.* **1996**, 2, 420–428; b) L. Cusack, S. N. Rao, D. Fitzmaurice, *Chem. Eur. J.* **1997**, 3, 202–207; c) G. Will, G. Boschloo, R. Hoyle, S. N. Rao, D. Fitzmaurice, *J. Phys. Chem. B* **1998**, 102, 10272–10278.
- [192] R. Argazzi, C. A. Bignozzi, V. Balzani, J. Cao, A. Credi, G. Mattersteig, F. M. Raymo, J. F. Stoddart, M. Venturi, unveröffentlicht.
- [193] Vor kurzem gelang es, einen elektronisch ansteuerbaren, bistabilen molekularen Festkörperschalter auf der Basis des [2]Catenans 60^{4+} (siehe Schema 41) zu konstruieren. Er besteht aus einer zwischen einer Polysiliciumelektrode vom n-Typ und einer Titan/Aluminium-Elektrode befindlichen Monoschicht des [2]Catenans, die über Phospholipid-Gegenionen verankert wurde. Diese Funktionseinheit zeigt Hysteresis in ihrem Strom/Spannungs-Verhalten. Der Schalter kann bei +2 V geöffnet, bei -2 V geschlossen und sein Zustand bei ca. 0.2 V abgelesen werden. Unter Normalbedingungen lässt er sich viele Male schalten. Ein Mechanismus der Funktionsweise dieses molekularen und gleichzeitig mechanischen Schalters ist vorgeschlagen worden. Der Mechanismus ist im Einklang mit Ergebnissen aus temperaturabhängigen Messungen, die darauf hindeuten, dass der Gesamtcyclus des Schalters mindestens einen thermisch aktivierten sowie einen weiteren thermisch und spannungsaktivierten Schritt beinhaltet und bei ca. 200 K unterdrückt wird. Dieser molekulare Schalter weist ein unter Normalbedingungen recht robustes Verhalten auf und konnte viele Schaltzyklen durchlaufen. Der Widerstand ändert sich beim Ein- und Aus-Schalten etwa um den Faktor 1.8, was ihn für Speicheranwendungen, nicht jedoch für logische Schaltungen nützlich erscheinen lässt. Für nähere Einzelheiten siehe: C. P. Collier, G. Mattersteig, E. W. Wong, K. Beverly, J. Sampaio, F. M. Raymo, J. F. Stoddart, J. R. Heath, *Science* **2000**, 289, 1172–1175.
- [194] Es ist darauf hingewiesen worden, dass die meisten Komponenten eines chemischen Computers, wie Quantendrähte und molekulare Schalter, bereits existieren. Und so ist es nicht abwegig anzunehmen, dass der chemische Computer unsere heutige Technologie im Jahr 2025 ersetzt haben wird (D. H. Rouvray, *Chem. Br.* **1998**, 34(2), 26–29). Bereits 1965 hat Moore vorausgesagt, dass sich alle drei Jahre 1) die Größe elektronischer Geräte um 33 % verringern würde, 2) die Chips um 50% vergrößern würden und 3) die Zahl der elektronischen Bauteile auf einem Chip vervierfachen würde (G. E. Moore, *Electronics* **1965**, April 19, 114–117). Es wird immer deutlicher, dass die heutige Computertechnologie, die auf Siliciumchips basiert, bald an die Grenzen ihrer physikalischen Möglichkeiten stoßen wird. In einem kürzlich erschienenen Brief an *Nature* sagen Forscher der Bell Laboratories in New Jersey voraus, dass die Siliciumchips im Jahr 2012 ihre physikalischen Grenzen erreicht haben werden (D. A. Muller, T. Sorsch, S. Moccio, F. H. Baumann, K. Evans-Lutterodt, G. Timp, *Nature* **1999**, 399, 758–761). Sie begründen dies mit ihrer Entdeckung, dass eine Schicht aus Siliciumdioxid mindestens eine Dicke von vier oder fünf Atomen haben muss, um als Isolator fungieren zu können. Max Schultz bemerkt dazu in seinem Beitrag in derselben Ausgabe von *Nature* (M. Schultz, *Nature* **1999**, 399, 729–730): „Science and industry will have to find new ways to build faster and larger computers.“
- [195] Durch Watson-Crick-Hybridisierung von Paaren komplementärer DNA-Stränge ist es möglich, parallele selektive Operationen darzustellen, sodass auf diese Weise durchaus auch Rechnungen mit Molekülen durchgeführt werden könnten: a) L. M. Adleman, *Science* **1994**, 266, 1021–1024; b) L. M. Adleman, *DIMACS Series on Discrete Mathematics and Theoretical Computer Science* **1996**, 27, 1–21. Die Aussichten, umfangreiche Rechenprozesse mit neuronalen Netzen aus DNA-Molekülen durchführen zu können, wurden kürzlich diskutiert: A. P. Mills, Jr., B. Yurke, *Proceedings of the International Symposium on Cluster and Nanostructure Interfaces*, Richmond, VA (USA), **1999**, S. 1–6.
- [196] Der Begriff „molekularer Computer“ ist bei Chemikern noch immer emotional belegt, obwohl auf dem Gebiet der molekularen Elektronik ständig Fortschritte erzielt werden (siehe Lit. [9] und *Acc. Chem. Res.* **1999**, 32, 191–275 (Sonderheft über molekulare Materialien in elektronischen und optoelektronischen Funktionseinheiten)). Dartüber hinaus wurde bereits vor 15 Jahren im Pimentel-Bericht (*Opportunities in Chemistry*, National Academy of Sciences, National Academy Press, Washington, DC, **1985**) angemerkt: „There are those who dismiss as far-fetched the idea of man-made molecular scale computers. Only a few decades ago, however, these same individuals might have classified as science fiction a proposal that someday there would be a man on the Moon, that fertility could be controlled by taking a pill, or that we could learn the structure of DNA. But since we know that molecular computers are routine accessories of all animals from ants to zebras, it would be prudent to change the question from whether there will be man-made counterparts to questions concerning when they will come into existence and who will be leading in their development. The when question will be answered on the basis of fundamental research in chemistry; the who question will depend on which countries commit the required resource and creativity to the search.“
- [197] Zu Vorstellungen, dass Nanofunktionseinheiten für Reparaturen und in der Produktion eingesetzt werden und sie dadurch das Ingenieurswesen, die Chemie, die Medizin und auch die Computer-technologie revolutionieren werden, siehe z. B.: a) K. E. Drexler, *Nanosystems: Molecular Machinery, Manufacturing, and Computation*, Wiley, New York, **1992**; b) T. D. Schneider, *Nanotechnology* **1994**, 5, 1–18; c) R. C. Merkle, *Nanotechnology* **1997**, 8, 23–28; d) S. Becker, K. Müllen in *Stimulating Concepts in Chemistry* (Hrsg.: M. Shibusaki, J. F. Stoddart, F. Vögtle), Wiley-VCH, Weinheim, **2000**, S. 317–337.
- [198] In einem kürzlich erschienenen Leitartikel (A. J. Bard, *Chem. Eng. News* **1999**, 77(36), 5), in dem die überzogene Marktschreierei in der Chemie angeprangert wurde, wurden auch die in der makroskopischen Welt zur Beschreibung des Verhaltens chemischer Systeme herangezogenen Begriffe kritisiert. Wir stimmen vollkommen darin überein, dass die Eigenschaften chemischer Systeme auf molekularer und supramolekularer Ebene nicht in ungeeigneter Weise beschrieben werden sollten. Wir glauben aber auch, dass die Betrachtung miteinander verflochtener (interwoven) supramolekulärer und ineinander greifender (interlocked) molekulärer Systeme vom Standpunkt ihrer Funktionen und mit sorgfältig ausgewählten Verweisen auf Bauteile der makroskopischen Welt für die Weiterentwicklung der Chemie als wissenschaftlicher Disziplin sehr stimulierend sein kann, indem auf diese Weise neue Konzepte eingebracht werden. Unser Standpunkt wird durchaus von anderen geteilt: Siehe hierzu z. B. einen weiteren Leitartikel mit der Überschrift „In Defense of Hype“ (!) (R. M. Baum, *Chem. Eng. News* **1999**, 77(31), 3) sowie die Bemerkungen von Monk in seiner Monographie über Viologene

- (P. M. S. Monk, *The Viologens: Physicochemical Properties, Synthesis and Applications of the Salts of 4,4'-Bipyridine*, Wiley-VCH, New York, **1998**, Kap. 14), der zwar im abschließenden Kapitel findet, dass „so much jargon is introduced“, doch am Anfang des Kapitel darauf hinweist, dass „an almost infectious enthusiasm permeates the reports of viologen self-assembly“, und am Ende zu dem Schluss kommt, dass „an understanding of physicochemical properties of the viologens allows for the construction of chemical species which are novel and exciting, but which can also show great beauty“. Wir wollen dem nicht widersprechen – und fügen hinzu, dass neue Arbeitsgebiete in der Wissenschaft stets ihr eigenes Vokabular entwickelt haben.^[11b,c]
- [199] J.-M. Lehn, *Chem. Eur. J.* **2000**, 6, 2097–2102.
- [200] M. H. Al-Sayah, N. R. Branda, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 975–977; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 945–947.

- [201] 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.
- [202] V. Bermudez, N. Capron, T. Gase, F. G. Gatti, F. Kajzar, D. A. Leigh, F. Zerbetto, S. Zhang, *Nature* **2000**, *406*, 608–611.
- [203] M. Consuelo Jeménez, C. Dietrich-Buchecker, J.-P. Sauvage, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 3422–3425; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3284–3287.
- [204] H. Shingekawa, K. Miyake, J. Sumaoka, A. Harada, M. Komiyama, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 5411–5412.
- [205] J. Cummings, A. Zettl, *Science* **2000**, *289*, 602–604.
- [206] B. Yurke, A. J. Turberfield, A. P. Mills Jr., F. C. Simmel, J. L. Neumann, *Nature* **2000**, *406*, 605–608.
- [207] M. A. Reed, J. M. Tour, *Sci. Am.* **2000**, *282*(6), 86–93.
- [208] P. Ball, *Nature* **2000**, *406*, 118–120.