

Wirt-Gast-Komplexe an Grenzflächen

Elektrochemische und photochemische Steuerung der Wirt-Gast-Komplexierung an Oberflächen

Graeme Cooke*

Stichwörter:

Elektrochemie · Molekulare Erkennung ·
Monoschichten · Photochemie ·
Supramolekulare Chemie

Der Einsatz von Elektro- und Photochemie zur Modulation supramolekularer Wechselwirkungen zwischen Wirt-Gast-Systemen in Lösung ist ein aktuelles Forschungsgebiet. Die Geschwindigkeit und Reversibilität elektrochemisch oder photochemisch ausgelöster Wechselwirkungen ermöglichen Aufbau und Modulation neuartiger molekularer Maschinen in Lösung. In den letzten Jahren wurden große Fortschritte bei der Übertragung dieser Systeme auf die Festphase erzielt. Dadurch wurde die Entwicklung von Bausteinen erleichtert, die auf einen Reiz als elektronische Einheit reagieren. So können Oberflächen aufgebaut werden, die auf äußere Signale reagieren. Diese Systeme können in hoch entwickelten Materialien für die Nanotechnologie eingesetzt werden.

1. Einleitung

Das Aufbringen von selbstorganisierenden Monoschichten (Self-assembled monolayers, SAMs),^[1] Langmuir-Monoschichten und mehrschichtigen Langmuir-Blodgett-Filmen^[2] ist eine weitverbreitete Methode zur Anordnung von Molekülen auf Grenzflächen. So konnten vor allem Sensoren und Geräte^[3] sowie Systeme für biologische Anwendungen^[4] entwickelt werden. Die Immobilisierung ermöglicht die Übertragung solcher Systeme aus der Lösung in die Festphase. Auf diese Weise können wohldefinierte und häufig auch stabile Strukturen hergestellt werden, die als elektronische Bausteine fungieren. Darüber hinaus ist es möglich, zwischen Systemen aus derart organisierten Molekülen und ihrer Umgebung eine Verbindung herzustellen. Dadurch können molekulare Erkennungsvorgänge zwischen immobilisierten Wirt-Gast-Komplexen beispielsweise voltammetrisch von außen beobachtet werden;^[5] dies erleichtert die

Entwicklung neuartiger Chemosensoren.^[6] Besondere Aufmerksamkeit gilt der Frage, wie der Aufbau dieser signalresponsiven Systeme aus ihren Bestandteilen und ihre Dissoziation gesteuert werden können. Hinsichtlich möglicher Anwendungen versuchte

man, Oberflächen mit Systemen aufzubauen, in denen Bindungsaffinität (Abbildung 1a), Assoziation und Dissoziation (Abbildung 1b) oder eine molekulare Bewegung (Abbildung 1c) an der Grenzfläche zwischen fester und flüssiger Phase moduliert werden können.

Bei den aussichtsreichsten Methoden zur Modulation von Wirt-Gast-Wechselwirkungen an Oberflächen bedient man

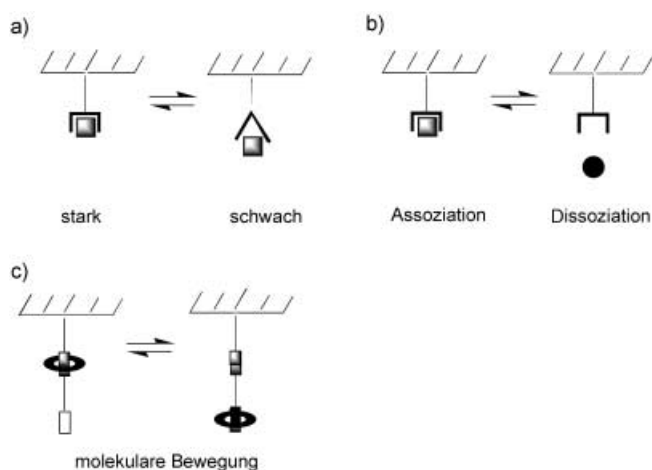


Abbildung 1. Modulation von Wirt-Gast-Wechselwirkungen an Grenzflächen: a) Modulation der Bindungsaffinität; b) Steuerung von Assoziation und Dissoziation; c) Steuerung der molekularen Bewegung.

[*] Dr. G. Cooke

Centre for Biomimetic Design & Synthesis
Chemistry, William H. Perkin Building
School of Engineering & Physical Sciences
Heriot-Watt University, Riccarton,
Edinburgh EH14 4AS (Großbritannien)
Fax: (+44) 131-451-3180
E-mail: g.cooke@hw.ac.uk

sich elektrochemisch oder photochemisch steuerbarer supramolekularer Wechselwirkungen. Die elektrochemische Steuerung vereinfacht den reversiblen Aufbau und den Betrieb dieser Maschinen, da das elektrische Signal (Input vom Potentiostat) über eine Schnittstelle nahezu direkt an gängige Input-Output(I/O)-Systeme weitergegeben wird, während die photochemische Steuerung den Betrieb mithilfe eines leicht erzeugbaren Reizes ermöglicht. Dieser Kurzaufsatz beschreibt einige neuere Anwendungen von redox- und photochemisch gesteuerten supramolekularen Wechselwirkungen zur Modulation der Wirt-Gast-Komplexierung an der Grenzfläche zwischen flüssiger und fester Phase.

2. Redoxgesteuerte Wirt-Gast-Wechselwirkungen

Da Wasserstoffbrücken im Wesentlichen elektrostatischer Natur sind, bietet sich die Elektrochemie zur Modulation derartiger Wechselwirkungen in H-Brücken-vermittelten Wirt-Gast-Komplexen mit komplementären Donor- und Acceptorfunktionen an. Auf diesem Gebiet der supramolekularen Chemie hat sich eine schnelle Entwicklung vollzogen.^[7] Beispielsweise konnten Rotello et al. zeigen, dass die elektrochemische Reduktion der Flavineinheit des durch H-Brücken-vermittelten Komplexes aus Isobutylflavin **1** und 2,6-Diamidopyridinderivat **2** in Lösung zu einer 500fachen Zunahme der Bindungsaffinität führt (Abbildung 2a).^[8] In einer Reihe weiterer Untersuchungen nutzten sie die redoxgesteuerten H-Brücken-Wechselwirkungen zwischen **1** und auf Goldnanopartikeln immobilisierten Diamidopyridinderivaten und erhielten den kolloidalen Rezeptor **3** mit elektrochemisch steuerbaren Bindungseigenschaften (Abbildung 2b).^[9] Die Erkennungseigenschaften dieses Rezeptors gegenüber dem Gast **1** sind denen ähnlich, die mit **2** als Wirt in Lösung (CDCl_3) beobachtet wurden; die Assoziationskonstante des Komplexes mit dem neutralem Flavin **1** beträgt 196 M^{-1} . Reduziert man jedoch das Flavin elektrochemisch zum Radikalanion ($\mathbf{1}^{\cdot-}$), so führt die

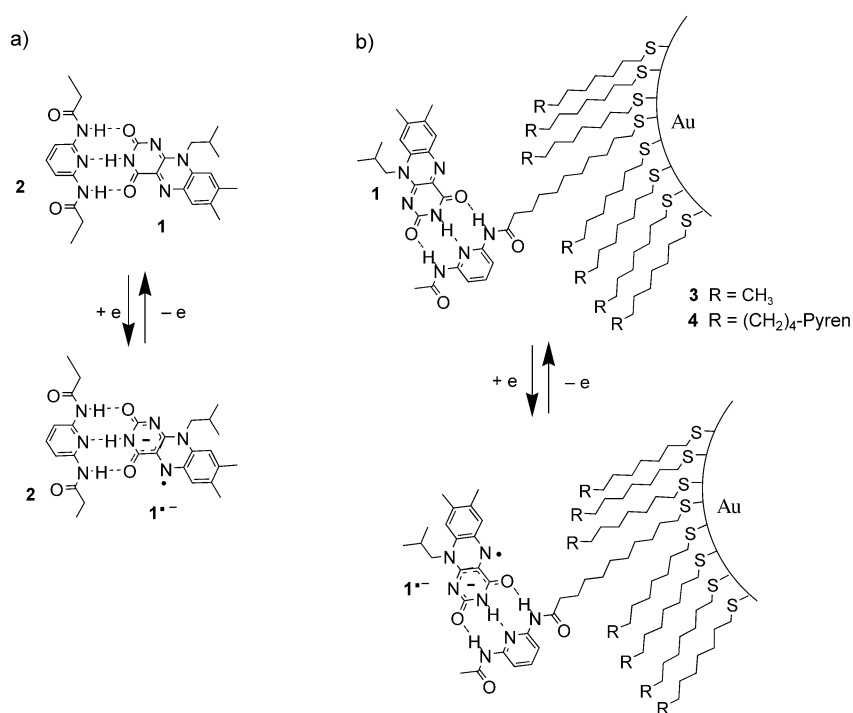


Abbildung 2. Elektrochemisch gesteuerte H-Brücken zwischen der Flavineinheit von **1** und der Diamidopyridineinheit von **2** in Lösung (a) und an der Grenzfläche zwischen Nanopartikeln und Lösung (b).

erhöhte Elektronendichte an den Sauerstoffatomen zu einer 20fachen Zunahme der Wirt-Gast-Bindungsaffinität.

In einer weiteren Untersuchung der gleichen Arbeitsgruppe wurde der kolloidale Rezeptor **4** durch Aufbringen eines Thioms mit Diamidopyridineinheit auf ein Kolloid mit Pyreneinheiten erhalten.^[10] Die Pyreneinheiten am Goldkolloid erhöhen die Affinität der H-Brücken zwischen dem immobilisierten Pyridin und den neutralen Flavinen in Lösung beträchtlich (**1**·**3** $K_a = 196\text{ M}^{-1}$; **1**·**4** $K_a = 320\text{ M}^{-1}$ in CDCl_3). Die Komplexstabilisierung um 0.3 kcal mol^{-1} ist vornehmlich auf die Aromatenstapelung zwischen dem elektronendefizienten Flavin **1** und den elektronenreichen Pyren-Untereinheiten zurückzuführen. Dagegen sind die Wechselwirkungen zwischen den Pyren-Untereinheiten und dem durch elektrochemische Reduktion von **1** gebildeten elektronenreicheren $\mathbf{1}^{\cdot-}$ weniger günstig. Tatsächlich beobachtet man auch eine deutlich geringere Zunahme der redoxverstärkten Bindungsaffinität von 0.6 kcal mol^{-1} ($\mathbf{1}^{\cdot-}$ ·**3** $K_a = 6400\text{ M}^{-1}$; $\mathbf{1}^{\cdot-}$ ·**4** $K_a = 2300\text{ M}^{-1}$ in CH_2Cl_2).

Mit einer alternativen Methode versuchten Smith et al., die H-Brücken-Wechselwirkungen eines auf einer Oberfläche angebrachten redoxaktiven Wirtmoleküls elektrochemisch zu steuern: Sie verwendeten Phenanthrenchinon (PQ) auf einer Glassy-Carbon-Elektrode mit einem Harnstoffderivat als Gastmolekül.^[11] Zuvor hatten sie zeigen können, dass die Reduktion von Phenanthrenchinon im Komplex **5**·**6**, der sich in polaren (DMF) und unpolaren (CH_2Cl_2) Lösungsmitteln bildet, zu einer beträchtlichen Zunahme der H-Brücken-Bindungsaffinität führt (Abbildung 3a).^[12] Zum Aufbringen dieses Systems auf die Oberfläche wählten die Autoren die Elektropolymerisation des Pyrrolderivats **7** auf einer Glassy-



Graeme Cooke promovierte 1992 an der University of Durham bei M. R. Bryce und M. C. Petty mit Arbeiten über Langmuir-Blodgett-Filme. Nach einem Postdoc-Aufenthalt bei R. Pettit (Arizona State University) sowie Lehrtätigkeiten an der University of East Anglia (1994–96) und den Universitäten Teesside und Northumbria ist er seit 2000 Lecturer für organische Chemie an der Heriot-Watt University (Edinburgh, Großbritannien). Seine Forschung konzentriert sich auf supramolekulare Methoden zur Entwicklung neuer Materialien für biomimetische und nanotechnologische Anwendungen.

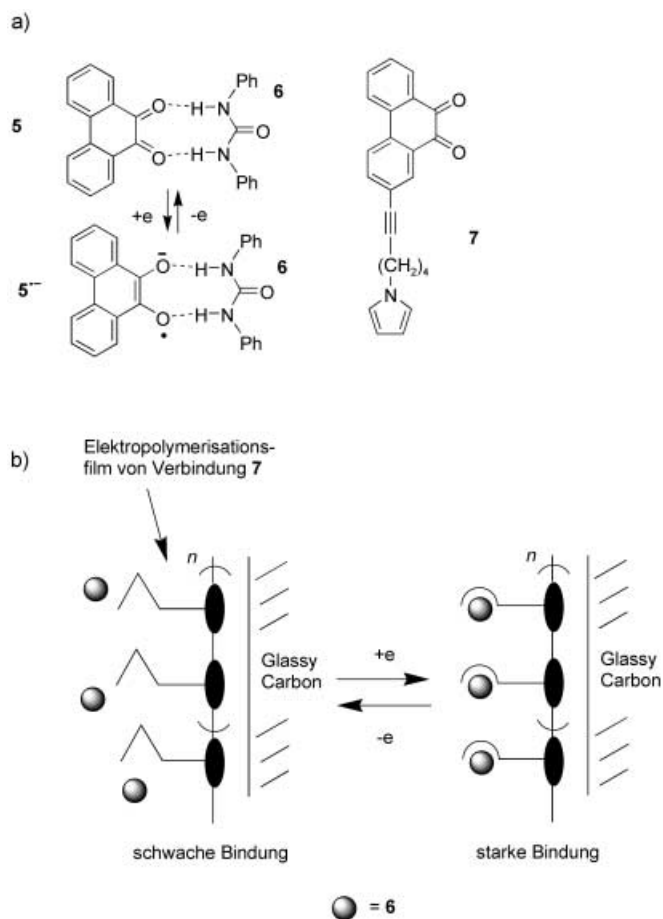


Abbildung 3. Elektrochemisch steuerbare Wasserstoffbrücken zwischen *N,N'*-Diphenylharnstoff (**6**) und Phenanthrenchinon (**5**, PQ) in Lösung (a) und an einer PQ-modifizierten Elektrode (b).

Carbon-Elektrode; so wurde der direkte elektrische Kontakt zwischen dem Potentiostat und der redoxaktiven Komponente sichergestellt (Abbildung 3b). Cyclovoltammetrische Messungen zeigen sehr große positive Verschiebungen der Halbwellenpotentiale (+107 mV) für die Reduktion des immobilisierten PQ-Derivats nach der Zugabe von **6**. Das deutet auf die Bildung starker H-Brücken zwischen der immobilisierten PQ^{•-}-Einheit und dem Harnstoffderivat **6** hin. Es ist bemerkenswert, dass diese Verschiebung der Halbwellenpotentiale, und somit die Zunahme der Bindungsaffinität, in einem polaren Lösungsmittel wie CH₃CN beobachtet wird. Demnach sind die durch Reduktion gebildeten Systeme mit H-Brücken sehr stabil; diese Stabilität ist entscheidend für die Anwendung in Senso-

ren und molekularen Maschinen. In diesem System wird die Stabilität der Produkte der elektrochemisch modulierten Wechselwirkungen durch die geringe Lebensdauer der elektrisch leitenden Monoschicht aufgehoben: Nach mehreren Redozyklen war an der Elektrodenoberfläche ein beträchtlicher Substanzverlust zu verzeichnen. Da jedoch die Verschiebung des Halbwellenpotentials nur von der Konzentration von **6** abhängt und nicht von der Natur der leitenden Schicht auf der Elektrode, sind mögliche Anwendungen derartiger Systeme als Sensoren nicht beeinträchtigt.

Astruc et al. bedienten sich einer ähnlichen Methode und immobilisierten die redoxaktive Komponente des Wirt-Gast-Komplexes auf Goldnanopartikeln.^[13] Sie verwendeten eine immobilisierte Ferrocen-Einheit als elektroaktive Komponente, bei der die Änderung der Bindungsaffinität bei positiven Potentialen erfolgt. Dadurch werden die Probleme umgangen, die durch die Empfindlichkeit reduzierter Verbindungen wie Radikalanionen gegenüber Sauerstoff entstehen (Abbildung 4a). Sie untersuchten die elektrochemische Steuerung von H-Brücken zwischen H₂PO₄⁻ und Amidoferrocenyl-Einheiten auf den Goldkolloiden **8** und **9** (Abbildung 4b). Bei Zugabe von H₂PO₄⁻ zu einer kolloidalen Lösung von **8** bzw. **9** in CH₂Cl₂ verschwand die ursprüngliche Oxidationswelle des Ferrocens allmählich – dafür wurde bei über 210 mV niedrigerem Potential eine neue Welle beobachtet. Diese Verschiebung ist charakteristisch für die starken H-Brücken zwischen H₂PO₄⁻-Ionen und Amidoferrocen-funktionalisierten Nanopartikeln. In beiden Fällen verschwand die ursprüngliche Oxidationswelle nach Zugabe eines Äquivalents H₂PO₄⁻-Ionen, jede Amidoferrocenium-einheit auf dem Kolloid bildet folglich einen 1:1-Komplex mit H₂PO₄⁻. Aus der Verschiebung der Oxidationswelle errechnet sich eine mehr als 5000fache Zunahme der Bindungs-

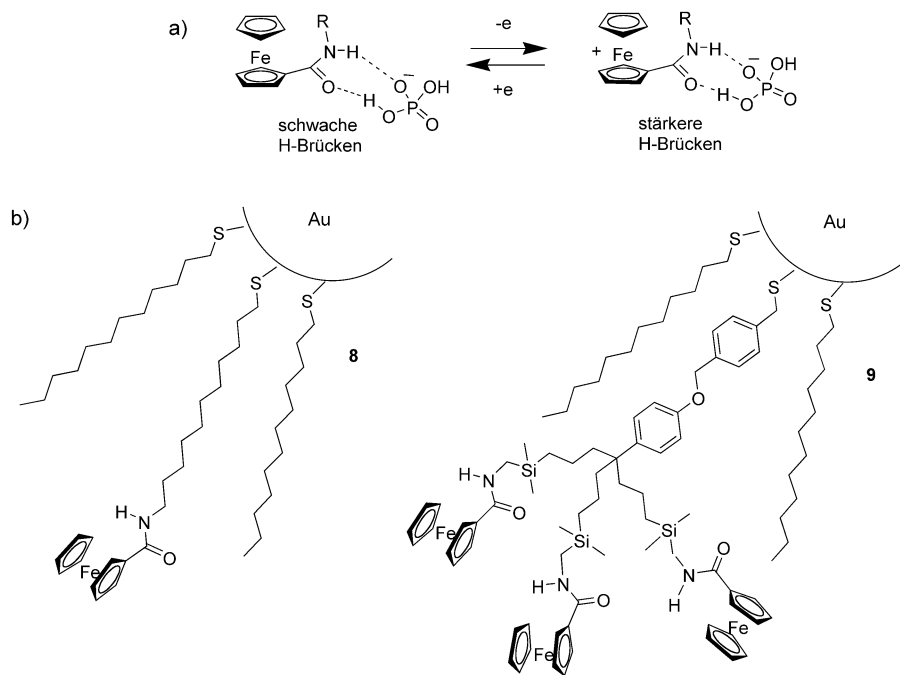


Abbildung 4. a) Schematische Darstellung der elektrochemisch gesteuerten Bindung zwischen H₂PO₄⁻-Ionen und Amidoferrocen-Derivaten; b) Amidoferrocen-funktionalisierte Goldnanopartikel **8** und **9**.

affinität gegenüber H_2PO_4^- . Darüber hinaus sind diese Verschiebungen deutlich größer als jene, die für nicht immobilisierte monomere Amidoferrocenium-Derivate in Lösung beobachtet werden.

Die Bindungsaffinität von Metall-Ligand-Komplexen kann – analog zu derjenigen von H-Brücken-vermittelten Komplexen – durch Oxidation oder Reduktion der Komponenten moduliert werden.^[14] Tender et al. bedienten sich dieses Prinzips bei der Untersuchung der elektrochemisch gesteuerten Metall-Ligand-Koordination von Imidazol (**11**) an immobilisierte elektroaktive Mikropoxidase-11 (**10**; Abbildung 5a).^[15] Da das Eisenzentrum der Hämgruppe in **10** nur eine freie Koordinationsstelle hat, sollte immobilisier-

tes **10** in Form einer auf einer Goldelektrode aufgetragenen SAM als integrierter Erkennungsschalter mit Übertragungseinheit dienen können (Abbildung 5b). Die Bindung der schwachen Base **11** an das redoxaktive Eisenzentrum der Hämgruppe könnte durch Änderung des Elektrodenpotentials gesteuert werden; die Bindung könnte sich wiederum durch eine Verschiebung des $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{II}}$ -Redoxpotentials zu erkennen geben. Auf Zusatz von Imidazol folgt eine stufenweise Verschiebung des Redoxpotentials von immobilisiertem **10** zu niedrigeren Werten: Die Bindung von Imidazol stabilisiert folglich die Hämgruppe **10** mit oxidiertem Fe^{III} -Zentrum. Im Einklang damit steht eine elektrochemische Simulation, die belegt, dass immobilisiertes **10** im oxidierten Zustand eine höhere Bindungsaffinität gegenüber Imidazol hat als im reduzierten Zustand ($K_a = 6250\text{M}^{-1}$ bzw. $K_a = 1890\text{M}^{-1}$).

Die Verkleinerung von Bausteinen und Maschinen auf molekulare Dimensionen erfährt eine ausgesprochen starke Beachtung.^[16] Die Immobilisierung dieser Systeme auf Oberflächen ist die wohl aussichtsreichste Methode, um diese Laborkuriositäten zu kommerziell nutzbringenden Bausteinen weiterzuentwickeln. Stoddart et al. haben sehr interessante Schalter auf der Grundlage verschränkter und aufgefädelter Moleküle entworfen.^[17] Mithilfe chemischer und elektrochemischer Redoxreaktionen konnten sie molekulare Bewegungen in Catenan-, Pseudorotaxan- und Rotaxan-Supramolekülen in Lösung und kürzlich auch in der Festphase induzieren. Sie entwickelten beispielsweise das [2]Catenan **12**, das sich in Lösung wie ein chemisch und elektrochemisch steuerbarer Schalter verhält (Abbildung 6a).^[18] Die Tetrathiafulvalen(TTF)-Einheit in **12a** hält sich bevorzugt im Inneren der vierfach positiv geladenen Cyclophancyclobis(paraquat-*p*-phenylen)-Einheit auf. Nach elektrochemischer Oxidation der TTF-Einheit zum Radikalkation $\text{TTF}^{\cdot+}$ vollführt der makrocyclische Polyetherring wegen der Coulomb-Abstoßung zwischen der $\text{TTF}^{\cdot+}$ -Einheit und dem vierfach positiv geladenen Cyclophan eine 180° -Drehung. Nun befindet sich die neutrale 1,5-Dioxynaphthaleneinheit im Innern des Cyclophans (Struktur **12b**). Nach Reduktion der $\text{TTF}^{\cdot+}$ -Einheit in **12b** zu neutralem TTF erfolgt eine weitere 180° -Drehung, und die ursprüngliche Struktur **12a** bildet sich zurück.

Um auf der Grundlage dieses bistabilen Catenans eine in der Festphase funktionsfähige molekulare Maschine zu entwickeln, wurde eine Langmuir-Monoschicht auf einer photolithographisch unterteilten Elektrode aus polykristallinem Silicium erzeugt; erleichtert wurde dieser Vorgang durch Austausch des PF_6^- -Ions gegen das amphiphile Dimyristoylphosphatidyl-Anion (DMPA).^[19] Das Muster auf dem Siliciumsubstrat ermöglichte es, den Langmuir-Film entlang paralleler Linien auf der Elektrodenoberfläche aufzubringen. Anschließend wurden Metallelektroden sandwichartig oberhalb und unterhalb des Films abgeschieden. Die oberen Elektroden standen orthogonal auf den unteren Elektroden; so wurde ein geordnetes Feld elektrischer Kontakte erhalten, die einzeln angesteuert werden können. Die elektrische Leitung zwischen den verbundenen Elektroden kommt durch Tunneln von Elektronen durch die monomolekulare Schicht zustande. Folglich müssen Änderungen der elektronischen

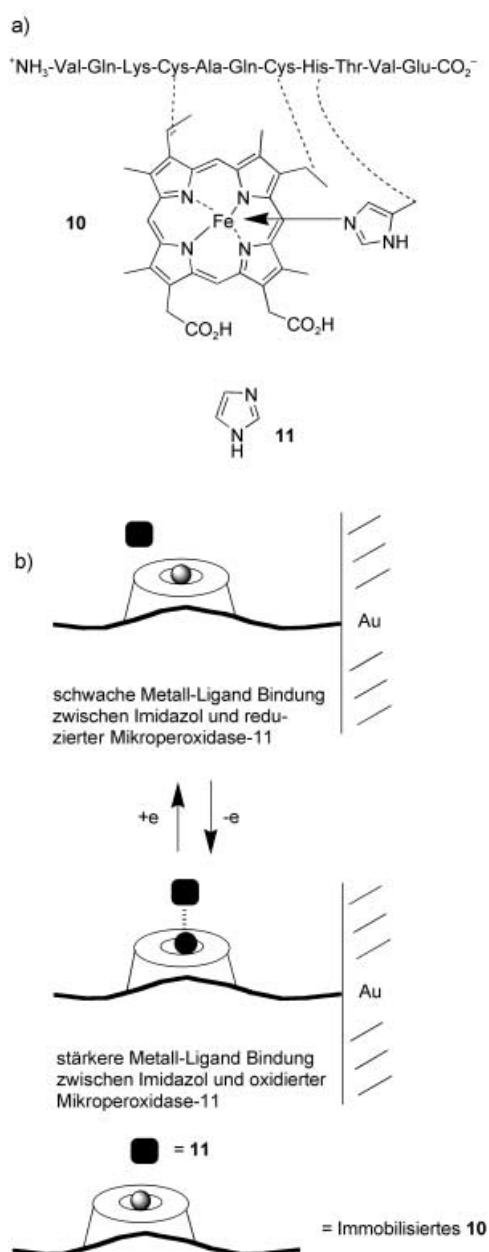


Abbildung 5. a) Bindung zwischen Mikropoxidase-11 (**10**) und Imidazol (**11**); b) elektrochemisch gesteuerte Metall-Ligand-Koordination zwischen immobilisiertem **10** und **11**.

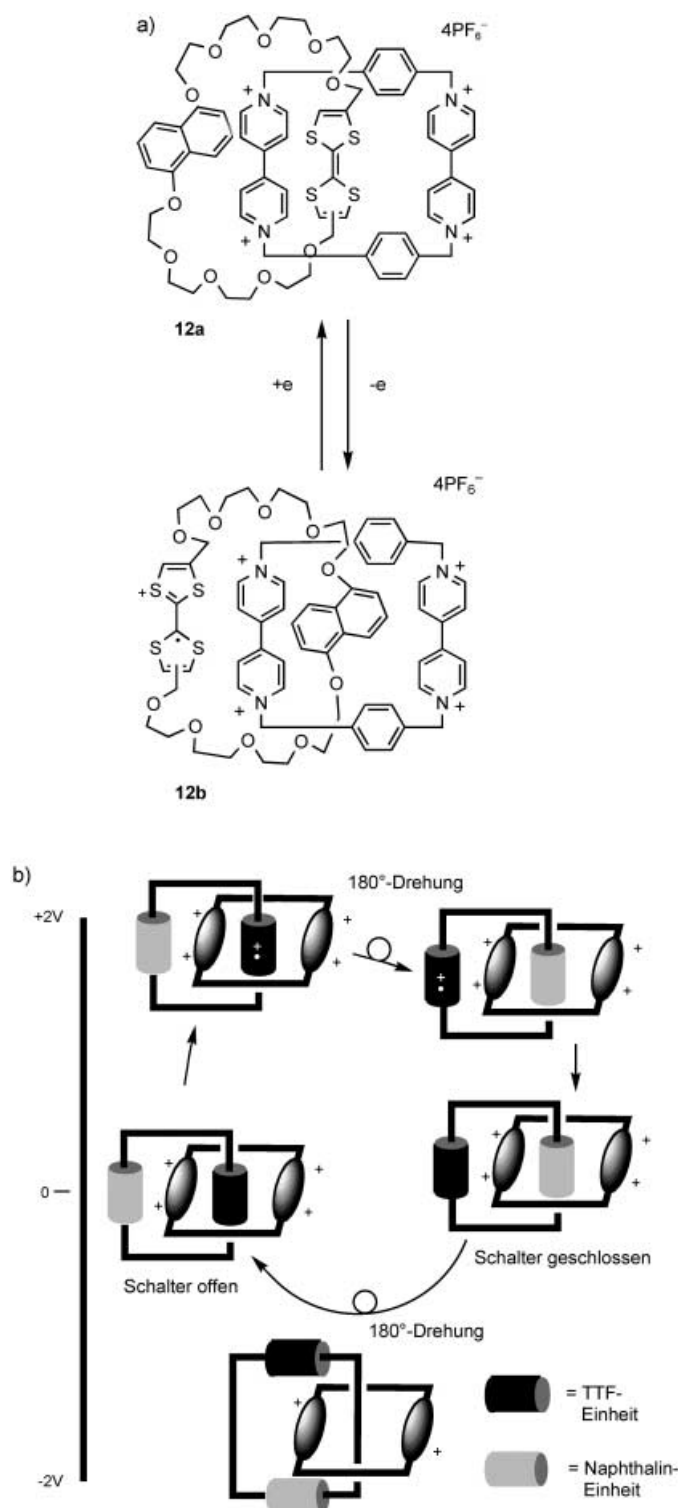


Abbildung 6. Redoxinduzierter Schaltprozess eines [2]Catenans in Lösung (a) und in der Festphase (b).

Eigenschaften der molekularen Maschine den Tunnelvorgang und den elektrischen Widerstand beeinflussen. Man legte eine Reihe von Spannungspulsen zwischen +2.0 und -2.0 V an die Langmuir-Schicht an; der resultierende Strom wurde bei einer Spannung gemessen, die für das System keine

Störung bedeutet. So wurden Strom-Spannungs-Hysteresekurven erhalten, die eine mechanochemische Interpretation der Wirkungsweise der molekularen Maschine ermöglichten (Abbildung 6b). Beim Anlegen einer Vorspannung, die zur Oxidation der TTF-Komponente (im Grundzustand, geöffneter Schalter) ausreicht, erfolgt ähnlich wie in Lösung eine spannungsgetriebene 180°-Drehung der makrocyclischen Polyetherkomponente. Durch Verringern der Vorspannung in der Vorrichtung auf nahezu 0 V wird die neutrale TTF-Einheit zurückgebildet, allerdings bleibt das elektronendefiziente Cyclophan über der 1,5-Dioxynaphthalineinheit der makrocyclischen Polyetherkomponente (geschlossener Schalter). Um die ursprüngliche Struktur wiederherzustellen, ist eine partielle Reduktion der elektronendefizienten Cyclophaneinheit erforderlich. Hier sieht man einen Unterschied gegenüber dem Verhalten in Lösung: Dort genügt die Reduktion der oxidierten TTF^{•+}- zur TTF-Einheit, um den Schalter wieder zu öffnen. Das spannungsgetriebene Umschalten der molekularen Vorrichtung mit den Komponenten in fester Phase ist reversibel, der gesamte Zyklus konnte mehrere hundert Mal wiederholt werden.

Aufbauend auf dieser molekularen Maschine entwickelten Stoddart, Heath et al. mithilfe des amphiphilen [2]Rotaxans **13** eine 2D-Crossbar-Architektur mit Speicher- und logischen Verknüpfungsfunktionen (Abbildung 7a).^[20] Das zuvor beschriebene Beispiel war zwar in der Entwicklung molekular-elektronischer Maschinen mit aufgefädelt Supramolekülen in fester Phase bisher einmalig, jedoch für die Herstellung von 2D-Crossbar-Architekturen nur begrenzt einsetzbar, vor allem wegen der mangelhaften Schaltereigenschaften und des geringen Stromleitungsvermögens der molekularen Maschine. Außerdem befindet sich die elektroaktive [2]Catenan-Komponente der Vorrichtung in der Nähe der Elektrode aus polykristallinem Silicium, während die elektrochemisch inaktiven DMPA⁻-Gegenionen den größeren Teil des Spaltes zwischen den Elektroden ausfüllen. Mit dem Rotaxan **13** sollte es gelingen, die redoxaktive Komponente zentral zwischen den Elektroden zu platzieren, und so den resonanten Tunnelstrom zu erhöhen. Darüber hinaus sollte die große Grundfläche der Rotaxan-Architektur dazu beitragen, die Bildung von Domänen in den Filmen zu verhindern, sodass die einzelnen Moleküle als Schalter wirken.

Die Herstellung einer molekularen Maschine mit **13** verlief analog zum [2]Catenan-Vorläufer. Mithilfe eines skalierbaren Prozesses konnten sogar 2D-Crossbar-Architekturen mit mikrometer- und nanometergroßen Mustern erzeugt werden. Die Vorspannungen wurden an die Elektrode aus polykristallinem Silicium angelegt, die darüber befindliche Elektrode wurde über einen Vorverstärker geerdet. Eine Relais-Schaltermatrix ermöglichte es, jeden Draht unabhängig anzusteuern. Zum Öffnen und Schließen des molekularen Schalters benötigte man Spannungen von -2.0 bzw. +2.0 V. Diese Werte blieben auch bei mehrfachem Schalten zwischen offenem und geschlossenem Zustand konstant. Der Schaltvorgang der 2D-Crossbar-Architektur konnte nicht direkt beobachtet werden, der Mechanismus in Abbildung 7b wird auf der Grundlage von Daten in Lösung postuliert. Interessant ist hierbei, dass die Autoren auf diese Weise mit **13**

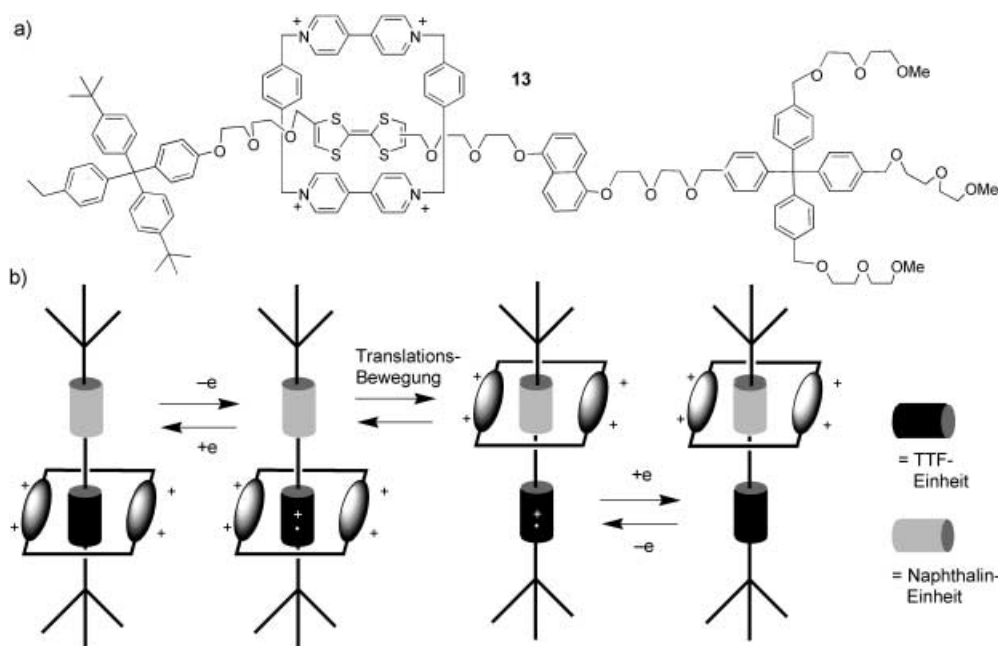


Abbildung 7. a) Das amphiphile [2]Rotaxan **13**; b) elektrochemisch gesteuerter Schaltprozess von **13** in einer 2D-Crossbar-Architektur.

einen 64-Bit-RAM-Baustein herstellen konnten: In dieser mikrometergroßen Vorrichtung sind die 64 Verbindungen der 2D-Crossbar-Anordnung einzeln ansprechbar. Da den zuvor erwähnten 2D-Crossbar-Schaltkreisen nur die Diodeneigenschaft für logische Operationen fehlte, war es durch selektives Verdrahten mit 1D-Schaltkreisen möglich, logische 2D-Crossbar-Architekturen mit Dioden zu konstruieren. Durch Einbau einer Diode als elektrische Verbindung in der 2D-Crossbar-Architektur wurde eine einfache Half-Adder-Funktion erhalten. Diese bahnbrechende Arbeit ebnet den Weg für die Entwicklung von Maschinen, die eine Kommunikation zwischen logischen Funktionen und Speicherfunktionen sowie mit der makroskopischen Umgebung ermöglichen. Mit dieser Methode können molekulare Computer aufgebaut werden.

3. Photochemische Steuerung von Wirt-Gast-Wechselwirkungen

In umfangreichen Untersuchungen stellten Willner et al. Oberflächen mit molekularer Information für bioelektronische Anwendungen her.^[21] Sie entwickelten photoisomerisierbare Oberflächen, die die Assoziation einer Spezies an einer Elektrode sowie ihre Dissoziation steuern können. Beispielsweise wurden durch Photoisomerisierung eines immobilisierten Nitrospiropyranderivats an Goldelektroden Oberflächen erzeugt, die geladene Spezies in Lösung selektiv binden (Abbildung 8).^[22] Bestrahlt man die neutrale Monoschicht bei pH 7 mit Licht der Wellenlänge $\lambda = 320\text{--}350\text{ nm}$, so erfolgt eine Photoisomerisierung des neutralen Nitrospiropyrans **14** (SP) zum positiv geladenen Nitromerocyanin **15**

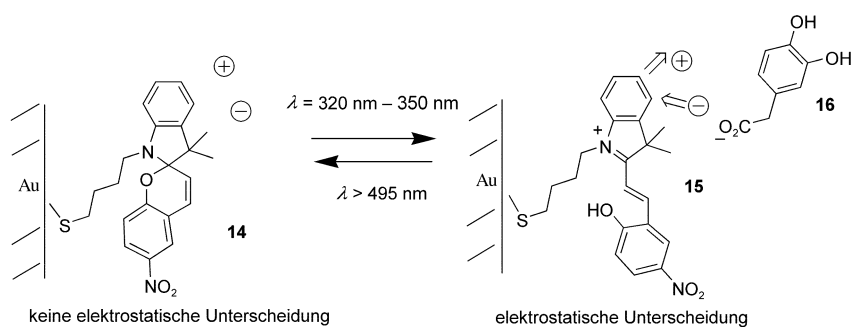


Abbildung 8. Photochemische Steuerung elektrostatistischer Wechselwirkungen zwischen einer Nitrospiropyran-Monoschicht und DHPAA (**16**).

(MRH⁺). Diese Isomerisierung ist reversibel: Durch Bestrahlung mit $\lambda > 495\text{ nm}$ kann der ursprüngliche SP-Zustand der Monoschicht wiederhergestellt werden. Diese reversible lichtinduzierte Umwandlung einer neutralen in eine positiv geladene Grenzfläche ermöglichte die Steuerung elektrostatistischer Wechselwirkungen zwischen den immobilisierten Einheiten und geladenen elektroaktiven Spezies in Lösung. Beispielsweise konnten durch reversibles Schalten zwischen den Zuständen **14** und **15** die Anziehungskräfte zwischen diesen Molekülen und dem Anion der 3,4-Dihydroxyphenyl-essigsäure (DHPAA, **16**) moduliert werden. Die Redox Eigenschaften von DHPAA wurden durch CV-Messungen untersucht: Für den MRH⁺-Zustand wird bei diesem Redoxprozess ein deutlich höherer Strom detektiert als für den SP-Zustand. Das spricht für stärkere elektrostatistische Anziehung zwischen der elektroaktiven DHPAA-Einheit und der positiv geladenen, MRH⁺-funktionalisierten Oberfläche.

In der Folge bedienten sich Willner et al. der Photoisomerisierung einer ähnlichen Dinitrospiropyran-funktionalisierten Monoschicht zur Modulation der Bindung eines

Dinitrophenyl-Antikörpers (DNP-Ab) (Abbildung 9). Dinitrospiropyran ist ein wirksames Antigen für DNP-Ab; durch Photoisomerisierung und Protonierung zum Dinitromerocyanin geht die Affinität zu diesem Antikörper jedoch verloren. Dementsprechend zeigte die Dinitrospiropyran-funktionalisierte Monoschicht **18** eine hohe Affinität für DNP-Ab; nach der Photoisomerisierung zur protonierten Dinitromerocyanin-Monoschicht **17** war die Affinität der Oberfläche für den Antikörper hingegen verringert und das DNP-Ab löste sich von der Oberfläche. Solange der Antikörper an der Oberfläche gebunden war, war die Elektrode gegenüber elektroaktiven Spezies in Lösung (z. B. **16**) isoliert; folglich ist der beschriebene Prozess eine interessante Methode zur Blockade der Diffusion von **16** zur Elektrodenoberfläche und zur Unterdrückung seiner Oxidation. Nach der Photoisomerisierung und Freisetzung des Antikörpers von der Oberfläche erfolgt die elektrochemische Oxidation von **16**.

Auch die photochemisch gesteuerte Bindung und Freisetzung anderer Biomakromoleküle gelang mit entsprechend funktionalisierten Oberflächen. Willner et al. bedienten sich der Photoisomerisierung von Monoschichten aus dem Nitrospiropyran-derivat **19** und selbstorganisierten Pyridinthioleinheiten zur Steuerung der Bindung und Freisetzung von Cytochrom c an einer Elektrodenoberfläche (Abbil-

dung 10).^[23] CV-Messungen an der Nitrospiropyran-funktionalisierten Monoschicht zeigen eine quasireversible Reduktion der Cytochrom-Einheit. Das deutet auf eine Beteiligung der Pyridinthioleinheiten an den anziehenden Wechselwirkungen zwischen Cytochrom c und der Elektrodenoberfläche

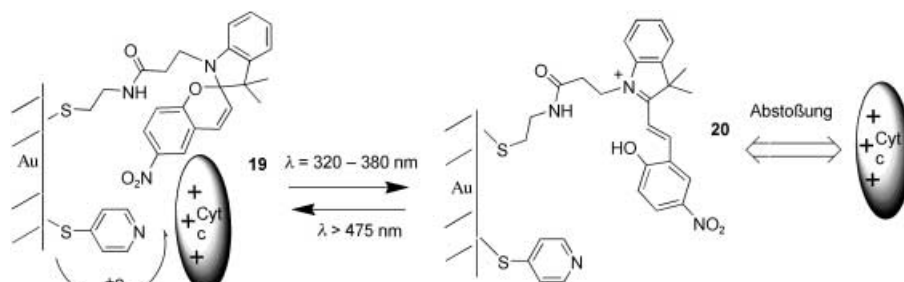


Abbildung 10. Photochemische Steuerung elektrostatischer Wechselwirkungen zwischen einer Nitrospiropyran-Monoschicht **19** und Cytochrom c.

hin. Die Photoisomerisierung des Nitrospiropyrans **19** der Monoschicht zum positiv geladenen Merocyanin **20** führt zur Abstoßung der positiv geladenen Cytochrom-c-Moleküle von der Elektrodenoberfläche. Als Folge besteht kein elektrischer Kontakt mehr zwischen der Elektrodenoberfläche und dem Hämprotein und im Cyclovoltammogramm beobachtet man kein Signal für die Reduktion der Häm-Einheit. Dieses Redoxverhalten wurde auch beim Durchlaufen eines photochemischen Zyklus zwischen Zustand **19** und **20** gefunden; das bestätigt die reversible Bindung zwischen der Pyridin-funktionalisierten SAM und Cytochrom c.

Die Photochemie ist eine einfache Methode zur Modulation supramolekularer Wechselwirkungen zwischen Komponenten molekularer Maschinen und somit attraktiv für die Steuerung der Selbstorganisation zueinander komplementärer Einheiten sowohl in Lösung als auch in der Festphase. Stoddart et al. entwickelten photochemisch gesteuerte supramolekulare Maschinen auf der Grundlage von Pseudorotaxanen, die auf einer Sol-Gel-Oberfläche immobilisiert sind.^[24] In diesen Systemen kann eine bewegliche Ring-Komponente unter dem Einfluss eines äußeren Reizes reversibel auf eine feststehenden Achse auf- und wieder abgefädelt werden kann. So können responsive Oberflächen mit photochemisch steuerbaren Bindungseigenschaften entwickelt werden. Die Achse in Abbildung 11 enthält als funktionelle Einheit ein elektronenreiches 1,5-Dialkyloxynaphthalin (**21**). Sie ist auf einer 150 nm dicken Sol-Gel-Schicht auf einem Siliciumfilm immobilisiert. Dieser Film wurde in eine wässrige Lösung von CBPQT⁴⁺-Ionen (**22**) eingetaucht. Dabei entsteht nahezu quantitativ das Pseudorotaxan **21:22**: Emissionsintensitäts-Messungen zufolge haben nur 4 % der Achsen auf der Monoschicht

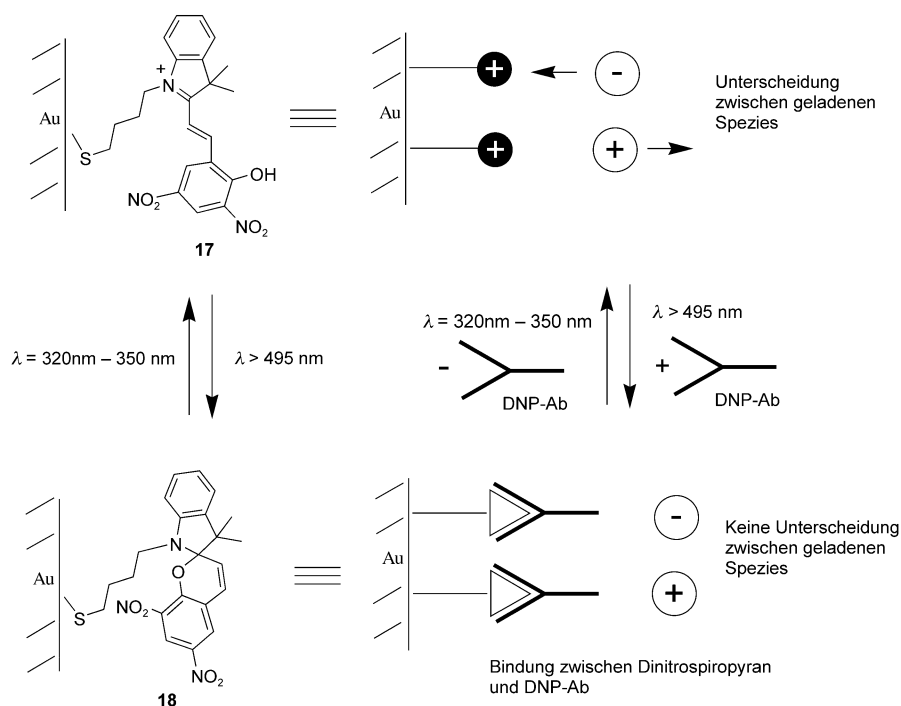


Abbildung 9. Photochemisch gesteuerte Bindung zwischen einer Dinitrospiropyran-funktionalisierten Monoschicht und dem Dinitrophenyl-Antikörper DNP-Ab.

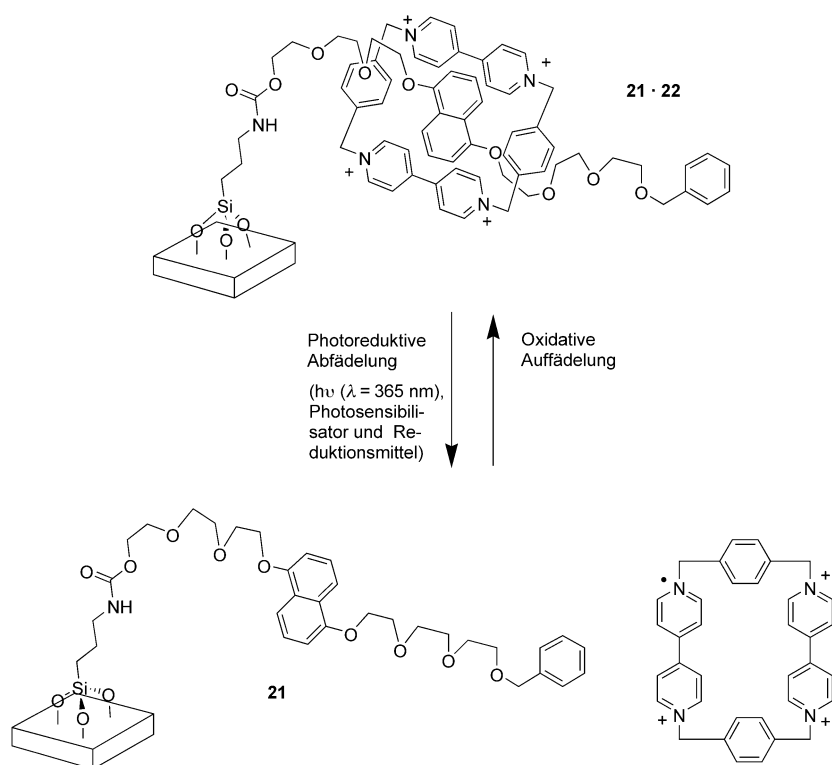


Abbildung 11. Das photochemisch induzierte Auf- und Abfädeln eines Pseudorotaxans auf einer Sol-Gel-Oberfläche.

keine Ringe aufgefädelt. Die Pseudorotaxanfilme wurden in Gegenwart eines Photosensibilisators und eines Reduktionsmittels mit Licht der Wellenlänge $\lambda = 365$ nm bestrahlt; dadurch werden die CBPQT^{4+} -Ringe des Pseudorotaxans reduziert und die Charge-Transfer(CT)- und C-H...O-Wechselwirkungen aufgehoben, was Abfädelung zur Folge hat. Man konnte zeigen, dass zusätzlich zu der photochemisch induzierten Abfädelung auch Gleichgewichtsreaktionen für die Abfädelung der Einheiten verantwortlich sind. Der Prozess ist zwar zu einem gewissen Grad reversibel, doch der Anteil an Spezies, die sich photochemisch induziert abfädeln, verringerte sich mit jedem Zyklus.

Im Unterschied zum vorherigen Beispiel, bei dem die elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen den Komponenten photochemisch moduliert wurden, nutzten Willner et al. die photochemisch induzierte Isomerisierung der Azobenzoleinheit von **23**, um das Auffädeln und Abfädeln eines immobilisierten Pseudorotaxans zu steuern (Abbildung 12 a). Sie entwickelten Oberflächen, in denen die Bindung zwischen einer β -Cyclodextrin(CD)-modifizierten Goldelektrode **24** und dem photoisomerisierbaren, elektroaktiven Azobenzolderivat **23** photochemisch gesteuert werden kann.^[25] Die als Wirt fungierende, nicht elektroaktive Cyclodextrineinheit von **24** hat einen Hohlraum, in den die *trans*-Form des Azobenzolderivats (**23_{trans}**) unter Bildung eines Pseudorotaxans effektiv einfädelt (Abbildung 12b). Mithilfe von CV-Messungen konnte das Ausmaß der Wirt-Gast-Komplexierung dieses Pseudorotaxans an der Flüssig-fest-Grenzfläche der SAM bestimmt werden. Bei der Ein-Elektronen-

Reduktion der *trans*-Bipyridiniumspezies wird ein großer Strom beobachtet, der mit zunehmender Aufnahmegeschwindigkeit linear ansteigt, was für eine durch eine Oberfläche begrenzte redoxaktive Einheit typisch ist. Allerdings führte die *trans*-*cis*-Isomerisierung der Azobenzoleinheit durch Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge $\lambda = 355$ nm zu einer beträchtlichen Verringerung des Stroms. Durch Vergleich mit Daten aus Kontrollmessungen schloss man, dass das Photoisomer **23_{trans}** wegen seiner höheren Affinität für die CD-Bindungsstelle einen größeren Strom liefert als **23_{cis}** mit geringerer Bindungsaffinität. Zyklische Photoisomerisierung der Azobenzol-Einheit führte zu alternierenden großen und geringen Strömen als Folge reversibler Assoziation und Dissoziation der Komponenten des Pseudorotaxans.

Ein potenziell nützlicher Ansatz zur Entwicklung funktioneller Oberflächen beruht auf Prägemethoden, um Monoschichten mit spezifischen Erkennungsstellen

von bestimmter Größe und Gestalt herzustellen. Elektroden

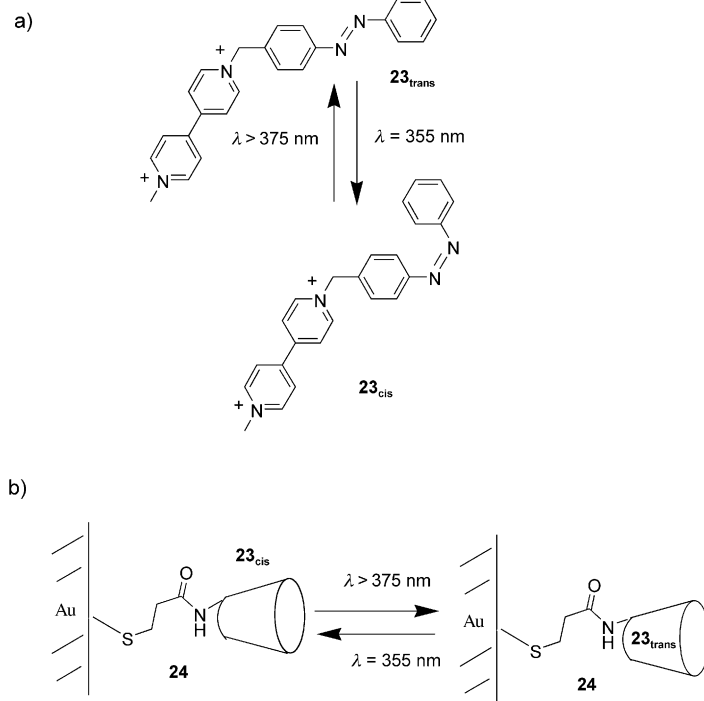


Abbildung 12. a) Das elektroaktive Azobenzolderivat **23**; b) die photochemisch gesteuerte Bildung eines Pseudorotaxans aus **23** und einem immobilisiertem β -Cyclodextrin.

mit solchen Oberflächen werden zweifellos in neuartigen Geräte, Sensoren und biomimetischen Systemen Verwendung finden. Willner et al. entwickelten eine Methode zur photochemischen Prägung molekularer Erkennungsstellen in SAMs; die von ihnen erhaltenen Oberflächen verfügen über steuerbare Bindungseigenschaften gegenüber in Lösung befindlichen Gastmolekülen (Abbildung 13).^[26] Monoschichten aus 1-Tetradecanthiol und einem Naphthacenchinon-funktionalisierten Thiol wurden auf eine Goldelektrode aufgebracht. Die Bestrahlung der Monoschicht **25** mit Licht der Wellenlänge $\lambda = 320\text{--}380\text{ nm}$ führte zur Photoisomerisierung der Chinoneinheit zur redoxinaktiven *ana*-Chinonform **26**. Behandelt man diese Monoschicht mit Butylamin, so wird die *ana*-Chinoneinheit abgespalten, und man erhält eine wohldefinierte leere Bindungstasche. Der Phenolsubstituent an **27** bleibt Teil der Monoschicht und kann daher als Erkennungselement der SAM fungieren. Coulometrische und CV-Messungen mit einer Elektrode mit der geprägten Monoschicht **27** zeigten, dass das elektroaktive *trans*-Chinon **28** langsam in das Innere der Tasche diffundiert. Auch Messungen mit einer Quarzkristall-Mikrowaage belegten die Assoziation von **28** an die Elektrodenoberfläche. Bringt man die Elektrode anschließend in eine reine Pufferlösung, so erfolgt Diffusion von **28** aus den Erkennungsstellen in die Lösung. Die Erkennungsstellen zeigten eine hohe Selektivität für die *trans*-Chinoneinheit, vermutlich wegen der passgenauen Struktur und der komplementären H-Brücken- und hydrophoben Wechselwirkungen mit den geprägten Erkennungsstellen.

Üblicherweise wurde die Photoschaltung der Bindungseigenschaften von Oberflächen durch direkte Bestrahlung der photosensitiven Einheit der Monoschicht mit einer geeigneten Wellenlänge ausgelöst. Doch Cook, Russell et al. bedienten sich in einer alternativen Strategie eines evaneszierenden Feldes zur Steuerung der Koordination von Zinktetraphenylporphyrin (ZnTPP) an eine 4-(Arylazo)pyridin-funktionalisierte SAM.^[27] Monoschichten eines Disulfids mit einer 4-(Arylazo)pyridineinheit wurden auf einen dünnen Goldfilm (8 nm) auf einen Quarz-Objektträger gebracht; so erhält man die gemischte Monoschicht **29_{trans}** (Abbildung 14).

Mithilfe eines Wellenleiters gelingt die *trans-cis*-Photoisomerisierung der Azobenzoleinheit; dazu wird die schmale Seite des Objektträgers mit Licht der Wellenlänge $\lambda = 365\text{ nm}$ bestrahlt. Bei anschließender Bestrahlung der photoisomerten SAM **29_{cis}** mit $\lambda = 439\text{ nm}$ wurden nahezu 95 % **29_{trans}** zurückgebildet (Vergleich der charakteristischen Absorptionsbande der Azobenzoleinheit). Brachte man Filme von **29_{trans}**

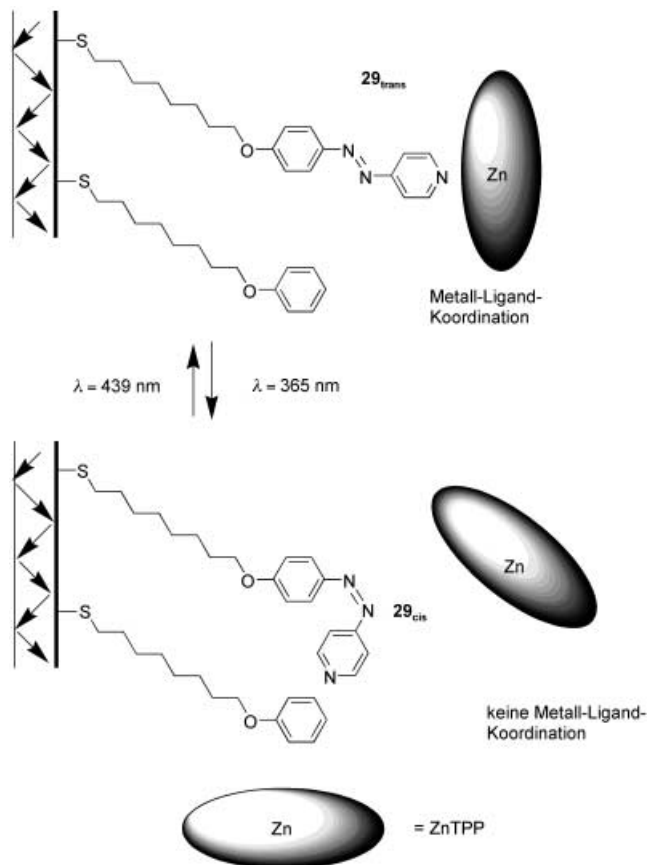


Abbildung 14. Koordination und Freisetzung von ZnTPP aus einer 4-(Arylazo)pyridin-funktionalisierten SAM. Die Steuerung des Prozesses erfolgte durch ein evaneszierendes Feld.

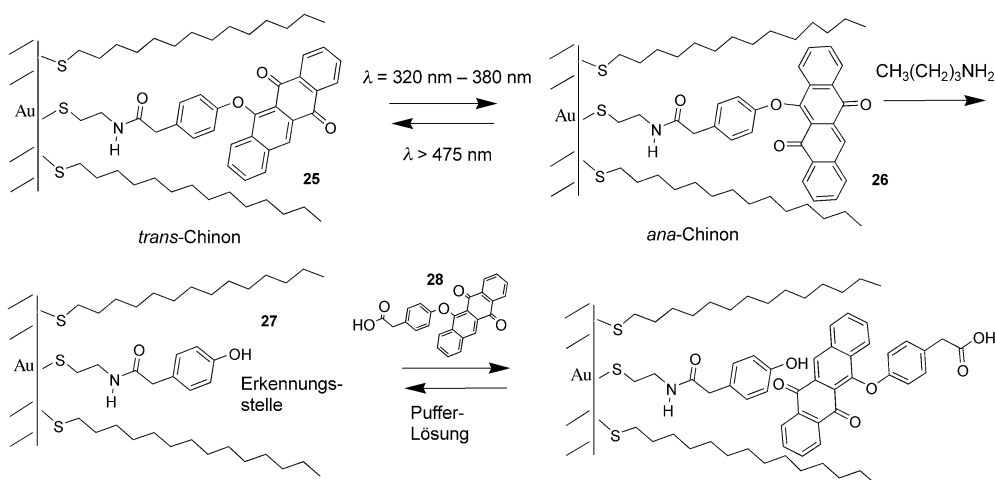


Abbildung 13. Photochemisch geprägte molekulare Erkennungsstellen in Monoschichten auf einer Goldoberfläche.

in Kontakt mit einer Lösung von ZnTTP, so koordiniert die Pyridineinheit der SAMs an das Zinkzentrum von ZnTTP; dies wurde durch UV/Vis-Messungen bestätigt. Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge $\lambda = 365$ nm aus einem Wellenleiter hatte eine deutliche Abnahme der Soret-Bande des gebundenen ZnTTP (80% nach 10 h) zur Folge; ohne Bestrahlung wurde eine viel geringere Abnahme (15%) dieser Bande beobachtet. Daraus wurde gefolgert, dass die *trans-cis*-Isomerisierung (aller Azobenzoleinheiten, ZnTTP-koordinierter wie freier) zu einer ungünstigen Struktur für die Metall-Ligand-Bindung führt und die Ursache für den ZnTTP-Verlust ist. Durch die Isomerisierung der nicht koordinierten Einheiten könnte die Zahl zugänglicher Bindungsstellen im Film verringert und das Gleichgewicht der ZnTTP-Bindung beeinflusst werden.

Wie zuvor beschrieben, wurde die redoxinduzierte Verschiebung innerhalb eines Rotaxans bei der Herstellung neuartiger molekularer Schalter genutzt. Auch die Photochemie ist eine attraktive Methode, um die Drehung der Ringkomponente um die Achse eines immobilisierten Rotaxans anzutreiben. Willner et al. entwickelten ein lichtgetriebenes molekulares Shuttle auf der Basis eines Rotaxans, das an der Oberfläche einer Goldelektrode befestigt ist.^[28] Das Shuttle besteht aus einem Ferrocen-funktionalisierten β -Cyclodextrin(Fc- β -CD)-Ring, und einer Achse mit einer Azobenzoleinheit. Die Achse war an einem Ende an einer Goldelektrode immobilisiert und am anderen mit einer voluminösen Anthracen-Einheit geschlossen, um die Entfädelung des Fc- β -CD-Rings zu verhindern (Abbildung 15). Eine Monoschicht dieser Achsen wurde auf die Goldoberfläche aufgebracht. Im Ruhezustand befindet sich der Fc- β -CD-Ring bevorzugt über der *trans*-Azobenzoleinheit der Achse (**30_{trans}**). Photoisomerisierung durch Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge $\lambda = 320$ – 380 nm führt zu **30_{cis}**, in dem sich der Fc- β -CD-Ring bevorzugt an der Alkylkette der Achse aufhält. Der Fc- β -CD-Ring ist redoxaktiv; mithilfe chronoamperometrischer Messungen konnte gezeigt werden, dass er sich in **30_{trans}** nahe der Elektrodenoberfläche befindet. Die Folge ist ein schneller Elektronentransfer über die Grenzfläche. Nach der Photoisomerisierung der Monoschicht zum *cis*-Zustand liegt der Ring weiter von der Elektrodenoberfläche entfernt auf der Alkylkette der Achse, und man beobachtet langsameren Elektronentransfer. Die Ströme für *cis*- und *trans*-Rotaxan zeigen, dass der Fc- β -CD-Ring bei der Photoisomerisierung der Achse reversibel zwischen der Azobenzol- und der Alkylketteneinheit hin- und herpendelt.

4. Zusammenfassung und Ausblick

Dieser Übersichtsartikel beschreibt die großen Fortschritte, die in den letzten Jahren bei der Übertragung von Supramolekülen mit steuerbaren Erkennungseigenschaften von der Lösung auf die Festphase erzielt wurden. Elektrochemische Methoden wurden erfolgreich zur Feinabstimmung von H-Brücken-Wechselwirkungen eingesetzt, ebenso wie zur Unterscheidung zwischen schwach und stärker gebundenen Komplexen. Oberflächen für Anwendungen in der Nanotechnologie benötigen zweifellos Wirt-Gast-Sys-

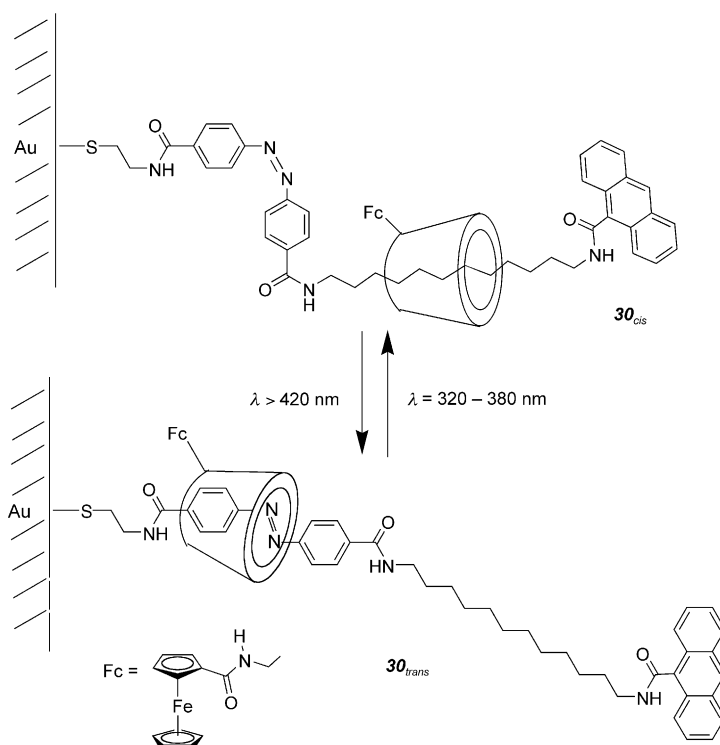


Abbildung 15. Photochemisch induzierte Verschiebung eines β -Cyclodextrin-Rings auf einer immobilisierten Azobenzol-Achse.

teme, in denen vollständig zwischen zwei Bindungszuständen umgeschaltet werden kann. Systeme dieser Art mit binären Komplexierungsmöglichkeiten können in steuerbaren Oberflächen mit nahezu fehlerfreien Bindungsfähigkeiten für neuartige molekular-elektronische Komponenten eingesetzt werden. Pseudorotaxane mit reversibler elektrochemisch oder photochemisch induzierbarer Auffädelung und Abfädelung kommen diesem Ziel schon recht nahe. Diese Systeme können einen Weg öffnen zur Herstellung von responsiven Oberflächen, deren Eigenschaften und Funktion durch Bindung einer komplementären Verbindung aus einer Lösung gesteuert werden. Allerdings müssen Reversibilität und Lebensdauer der Pseudorotaxane im Hinblick auf die künftige Verwendung als molekulare Maschinen noch verbessert werden. Wahrscheinlich ist die photochemisch und elektrochemisch getriebene molekulare Bewegung in immobilisierten, kovalent aufgefüdelten Catenanen und Rotaxanen am besten geeignet für die Entwicklung kommerziell nutzbarer Bausteine für die molekulare Elektronik und die Nanotechnologie, da diese Architekturen stabiler sind und über bessere Reversibilität verfügen als Systeme in Lösung.

Eingegangen am 11. Februar 2003 [M1636]

Übersetzt von Dr. Hans Jörg Meier, Konstanz

- [1] A. Ulman, *An Introduction to Ultrathin Films: From Langmuir-Blodgett to Self-Assembly*, Academic Press, San Diego, **1991**.
- [2] M. C. Petty, *Langmuir-Blodgett Films: An Introduction*, Cambridge University Press, Cambridge, **1996**.
- [3] Übersichtsartikel zu Sensoren und Anwendungen von Monoschichten: a) L. H. Dubois, R. G. Nuzzo, *Annu. Rev. Phys. Chem.*

- 1992, 43, 437–463; b) A. R. Bishop, R. G. Nuzzo, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **1996**, 1, 127–136; c) C. J. Zong, M. D. Porter, *Anal. Chem.* **1995**, 67, 709A–715A; d) S. Flink, F. C. J. M. van Veggel, D. N. Reinhoudt, *Adv. Mater.* **2000**, 12, 1315–1328; e) R. M. Crooks, A. J. Ricco, *Acc. Chem. Res.* **1998**, 31, 219–227; f) A. E. Kaifer, *Isr. J. Chem.* **1996**, 36, 389–397; g) A. N. Shipway, I. Willner, *Chem. Commun.* **2001**, 2035–2045.
- [4] Übersichtsartikel und Bücher zu biologischen Anwendungen von Monoschichten: a) T. Wink, S. J. van Zuilen, A. Bult, W. P. van Bennekom, *Analyst* **1997**, 122, 43R–50R; b) C. M. Niemeyer, *Angew. Chem.* **2001**, 113, 4254–4287; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 4128–4158; c) M. Mrksich, *Curr. Opin. Chem. Biol.* **2002**, 6, 794–797.
- [5] Anwendungen der Elektrochemie bei Wirt-Gast-Komplexierungen an Oberflächen: a) J. Liu, W. Ong, E. Román, M. J. Lynn, A. E. Kaifer, *Langmuir* **2000**, 16, 3000–3002; b) L. Zhang, L. Godínez, T. Lu, G. W. Gokel, A. E. Kaifer, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 236–237; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 235–237; c) M. T. Rojas, R. Königer, J. F. Stoddart, A. E. Kaifer, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 336–343.
- [6] Übersichtsartikel zu voltammetrischen Sensoren an der Grenzfläche zwischen fester und flüssiger Phase: L. M. Goldenberg, M. R. Bryce, M. C. Petty, *J. Mater. Chem.* **1999**, 9, 1957–1974.
- [7] Übersichtsartikel: a) A. E. Kaifer, M. Gómez-Kaifer, *Supramolecular Electrochemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, **1999**; b) P. L. Bolas, M. Gomez-Kaifer, L. Echegoyen, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 226–258; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 216–247; c) V. M. Rotello, A. Niemz, *Acc. Chem. Res.* **1999**, 32, 44–52; d) A. E. Kaifer, *Acc. Chem. Res.* **1999**, 32, 62–71; e) J. H. R. Tucker, S. R. Collinson, *Chem. Soc. Rev.* **2002**, 31, 147–156.
- [8] E. Breinlinger, A. Niemz, V. M. Rotello, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 5379–5380.
- [9] A. K. Boal, V. M. Rotello, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 4914–4915.
- [10] a) A. K. Boal, V. M. Rotello, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 734–735; b) A. K. Boal, V. M. Rotello, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 5019–5024.
- [11] Y. Ge, D. K. Smith, *Anal. Chem.* **2000**, 72, 1860–1865.
- [12] a) Y. Ge, R. R. Lilienthal, D. K. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 3976–3977; b) Y. Ge, L. Miller, T. Ouimet, D. K. Smith, *J. Org. Chem.* **2000**, 65, 8831–8838.
- [13] a) A. Labande, D. Astruc, *Chem. Commun.* **2000**, 1007–1008; b) M.-C. Daniel, J. Ruiz, S. Nlate, J. Palumbo, J.-C. Blais, D. Astruc, *Chem. Commun.* **2001**, 2000–2001.
- [14] A. M. Allgeier, C. A. Mirkin, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 936–952; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 894–908.
- [15] H. M. Goldston, A. N. Scribner, S. A. Trammell, L. M. Tender, *Chem. Commun.* **2002**, 416–417.
- [16] Neuere Übersichtsartikel und Bücher zu molekularer Elektronik und molekularen Maschinen: a) V. Balzani, M. Venturi, A. Credi, *Molecular Devices and Machines—A Journey into the Nanoworld*, Wiley-VCH, Weinheim, **2003**; b) R. L. Carroll, C. B. Gorman, *Angew. Chem.* **2002**, 114, 4556–4579; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 4378–4400.
- [17] A. R. Pease, J. O. Jeppesen, J. F. Stoddart, Y. Luo, C. P. Collier, J. R. Heath, *Acc. Chem. Res.* **2001**, 34, 433–444.
- [18] a) M. Asakawa, P. R. Ashton, V. Balzani, A. Credi, C. Hamers, G. Mattersteig, M. Montalti, A. N. Shipway, N. Spencer, J. F. Stoddart, M. S. Tolley, M. Venturi, A. J. P. White, D. J. Williams, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 357–361; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 333–337; b) 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.
- [19] a) M. Asakawa, M. Higuchi, G. Mattersteig, T. Nakamura, A. R. Pease, F. M. Raymo, T. Shimizu, J. F. Stoddart, *Adv. Mater.* **2000**, 12, 1099–1102; b) C. P. Collier, G. Mattersteig, E. W. Wong, Y. Luo, K. Beverly, J. Sampaio, F. M. Raymo, J. F. Stoddart, J. R. Heath, *Science* **2000**, 289, 1172–1175; c) C. P. Collier, J. O. Jeppesen, Y. Luo, J. Perkins, E. W. Wong, J. R. Heath, J. F. Stoddart, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 12632–12641.
- [20] Y. Luo, C. P. Collier, J. O. Jeppesen, K. A. Nielsen, E. Delonno, G. Ho, J. Perkins, H.-R. Tseng, T. Yamamoto, J. F. Stoddart, J. R. Heath, *ChemPhysChem* **2002**, 3, 519–524.
- [21] a) A. N. Shipway, I. Willner, *Acc. Chem. Res.* **2001**, 34, 421–432; b) I. Willner, E. Katz, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 1230–1269; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 1180–1218.
- [22] A. Doron, E. Katz, G. Tao, I. Willner, *Langmuir* **1997**, 13, 1783–1790.
- [23] M. Lion-Dagan, E. Katz, I. Willner, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 2471–2472.
- [24] S. Chia, J. Cao, J. F. Stoddart, J. I. Zink, *Angew. Chem.* **2001**, 113, 2513–2517; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 2447–2451.
- [25] M. Lahav, K. T. Ranjit, E. Katz, I. Willner, *Chem. Commun.* **1997**, 259–260.
- [26] M. Lahav, E. Katz, A. Doron, F. Patolsky, I. Willner, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 862–863.
- [27] M. J. Cook, A.-M. Nygård, Z. Wang, D. A. Russell, *Chem. Commun.* **2002**, 1056–1057.
- [28] I. Willner, V. Pardo-Yissar, E. Katz, K. T. Ranjit, *J. Electroanal. Chem.* **2001**, 497, 172–177.