

Chemie mit Bewegung – molekulare „Motoren“ mit Vorzugsdrehrichtung

Christian P. Mandl und Burkhard König*

Stichwörter:

Catenane · Isomerisierungen · Makrocyclen · Photochemie

Moleküle sind in ständiger Bewegung, die mikroskopische Richtung etwa der Brownschen Molekularbewegung ist jedoch nicht voraussagbar. Daher ist es noch immer eine Herausforderung, gerichtete Prozesse bei Molekülen zu steuern. Inspiriert wird die Forschung auf diesem Gebiet durch die Vision eines molekularen Motors.^[1] Dass gerichtete Prozesse auf molekularer Ebene prinzipiell möglich sind, zeigen viele Beispiele aus der Natur:^[2] Zellteilung sowie Transport von Organellen oder durch Membranen basieren auf gerichteten Prozessen, aber auch Replikation, Transkription und Translation lesen kodierte Information aus und kopieren sie gerichtet.

Sowohl makroskopische Maschinen als auch molekulare Motoren brauchen chemische, elektrische oder Lichtenergie, die in mechanische Arbeit umgesetzt wird. Doch die Wirkungsweise makroskopischer und molekularer Motoren ist sehr unterschiedlich.^[3] Wegen ihrer Dimensionen müssen molekulare Motoren bei Energien arbeiten, die nur wenig höher sind als die Wärmeenergie der Umgebung.^[4] Sie werden durch die Brownsche Bewegung angetrieben, und der Schlüssel zu ihrer Funktion liegt darin, diesen ungerichteten Prozessen eine Richtung zu geben. Die Rolle der Chemie dabei ist es, aus allen möglichen Bewegungen das Energieprofil einer Richtung relativ zu den anderen abzu-

senken, sodass diese bevorzugt abläuft.^[5] Chemische oder photochemische Schritte liefern hierzu die Energie.

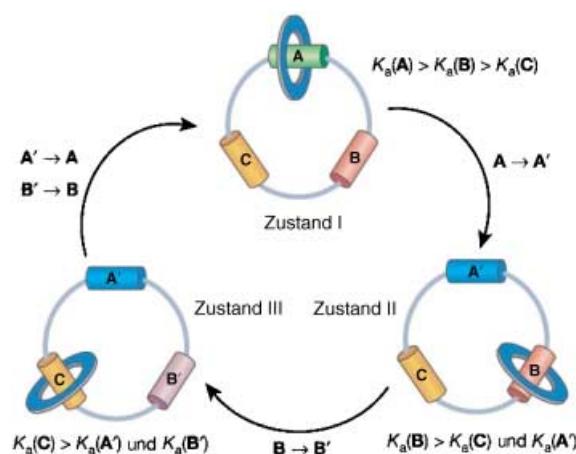
Leigh et al.^[6] haben kürzlich über die gerichtete relative Rotation in einem mechanisch verknüpften molekularen Rotor berichtet.^[7] Das [2]Catenan-System (Schema 1) besteht aus einem

kleinen Ring von A nach B auf direktem Weg oder über C wandern kann.

Ein [3]Catenan mit vier Bindungsstellen (Schema 2) löst das Problem. Zunächst sind der blaue und der violette kleine Ring an die Bindungsstellen A bzw. B gebunden. Durch Bestrahlung mit langwelligem UV-Licht (Prozess 1)

wird A in A' umgewandelt. A' hat eine geringere Bindungsaffinität für den blauen Ring, der sich nun frei bewegen kann. Der violette Ring bleibt an seiner Position an Bindungsstelle B und blockiert den Weg des blauen Rings im Uhrzeigersinn. Dieser muss also entgegen dem Uhrzeigersinn zur Bindungsstelle C wandern, die jetzt die höchste Bindungsaffinität für den blauen Ring hat. Nun wird mit kurzwelligem UV-Licht bestrahlt, das B in B' umwandelt. Daraufhin wird der violette Ring nicht mehr durch Wasserstoffbrücken festgehalten und wandert gegen den Uhrzeigersinn zur Bindungsstelle D, wo er wieder gebunden wird (Prozess 2).

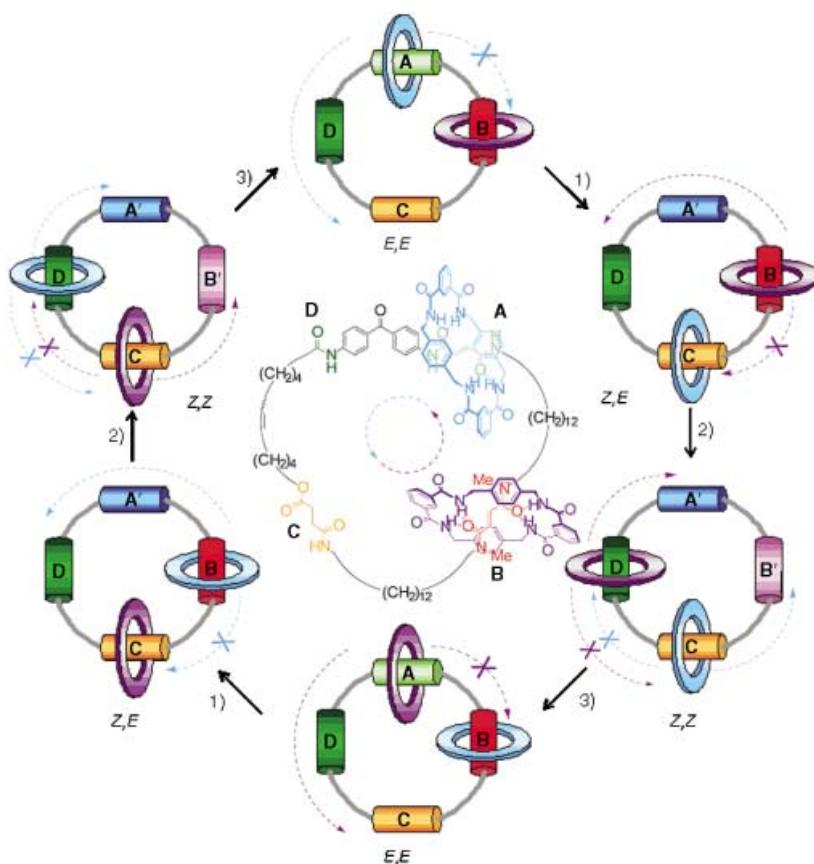
Der Weg zu D im Uhrzeigersinn ist durch den blauen Ring blockiert. Bestrahlung mit weißem Licht (Prozess 3) bringt das Gesamtsystem in einen der Startsituation ähnlichen Zustand zurück, indem A' zu A und B' zu B isomerisiert. Der blaue Ring wechselt zu B und der violette zu A. Dafür gibt es nur einen möglichen Weg. Durch die Schritte 1–3 haben der blaue und der violette Ring ihre Plätze getauscht. Um



Schema 1. Ungerichtete sequenzielle Verschiebung entlang der drei Bindungsstellen eines [2]Catenans.

großen Makrocyclus mit drei unterschiedlich affinen Bindungsstellen^[8] [$K_a(A) > K_a(B) > K_a(C)$] für den kleineren aufgefädelten Makrocyclus. Durch drei photochemische und thermische Schritte ändern sich die Affinitäten der Bindungsstellen und die sequenzielle Bewegung des kleinen Rings entlang des großen wird ausgelöst. Der kleine Ring bewegt sich zwischen den drei Bindungsstellen mit Positionsselektivität von A nach B nach C und wieder nach A. Dennoch ist die Rotation in diesem System nicht gerichtet, da der

[*] Dipl.-Chem. C. P. Mandl, Prof. Dr. B. König
Institut für Organische Chemie
Universität Regensburg
93040 Regensburg (Deutschland)
Fax: (+49) 0941-943-1717
E-mail: Burkhard.koenig@chemie.uni-regensburg.de



Schema 2. Induzierte Rotation entlang der vier Stationen eines [3]Catenans. Der Gesamtprozess entspricht einer relativen Bewegung gegen den Uhrzeigersinn. Die Einzelschritte sind im Text erläutert.

eine komplette Rotation zum Ausgangszustand durchzuführen, müssen die drei Schritte wiederholt werden. Die beiden kleinen Ringe haben dann je drei Bewegungen gegen und eine im Uhrzeigersinn vollzogen. Über den Gesamtprozess gesehen entspricht dies einer gerichteten relativen Bewegung gegen den Uhrzeigersinn.^[9]

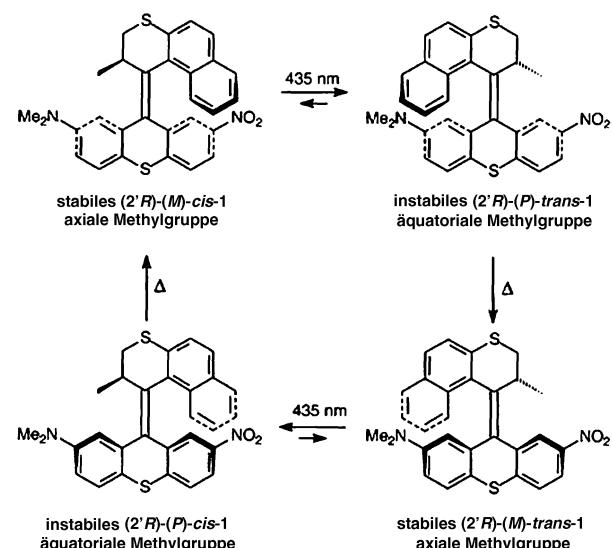
Jeder Isomerisierungsschritt bringt das System aus dem thermodynamischen Gleichgewicht. Durch Brownsche Bewegung relaxiert es dann in das neue energetische Minimum. Um diesem Prozess eine Richtung zu geben, muss die Kinetik der verschiedenen möglichen Wege zur neuen Minimumsstruktur so kontrolliert werden, dass nur einer begünstigt ist. Zwei früher beschriebene molekulare Motoren nutzen das gleiche Prinzip, unterscheiden sich strukturell jedoch deutlich. Feringas Motor^[10,11] basiert auf einem chiralen helicalen Alken, das durch vier licht- und temperaturinduzierte Isomerisie-

rungen^[12] eine gerichtete Drehbewegung um die zentrale Doppelbindung ausführt. Der Drehsinn des Moleküls ist essenziell für die Richtung der Bewegung und erlaubt es, den Isomerisierungsprozess sehr gut durch CD-Spektroskopie zu verfolgen. Mittlerweile wurde von Feringas Gruppe eine zweite Generation molekulärer Motoren (Schema 3) entwickelt,^[13,14] die eine schnellere und kontinuierliche Rotation erlauben; außerdem wird sichtbares Licht als Antriebsquelle verwendet.^[15] Erstaunlicherweise reicht ein Stereozentrum in diesem System aus, um die Rotationsvorzugsrichtung festzulegen. Einbetten der molekularen Motoren in cholesterische flüssigkristalline Phasen ermöglicht, die Farbe des Films durch Lichteinstrahlung zu schalten.^[16]

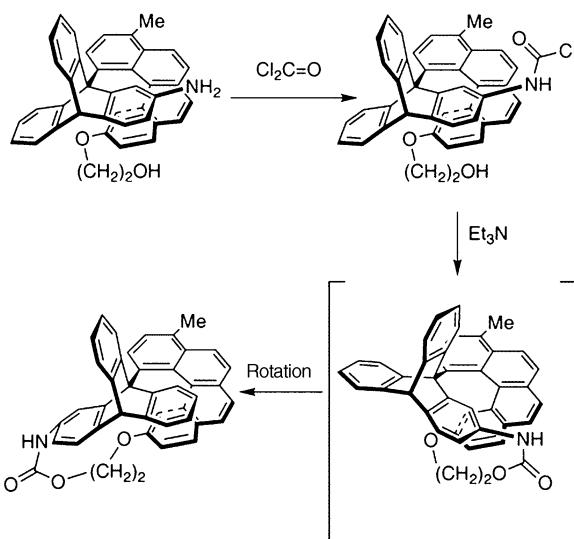
Der Isomerisierungsschritt ist so anhand eines makroskopisch beobachtbaren Effekts zu verfolgen.^[17]

Der „Kelly-Motor“^[18–20] rotiert um eine Triptycen-Helices-Bindung und wird chemisch durch Reaktion mit Phosgen angetrieben.^[21] Für eine drittel Umdrehung sind drei Reaktions- und Hydrolyseschritte nötig (Schema 4).^[22] Bislang kann das System noch keine vollständige Umdrehung ausführen. Die Drehrichtung wird sowohl im Kelly- als auch im Feringa-System durch die Konfiguration der Substanzen bestimmt. Die von Leigh et al. beschriebenen Catenane sind hingegen nicht chiral, was zeigt, dass Chiralität keine zwingende Voraussetzung für gerichtete Prozesse auf molekularer Ebene ist.

Mit den vorliegenden Beispielen für molekulare Motoren mit Vorzugsdrehrichtung stellt sich die Frage nach der Arbeit, die diese Systeme verrichten können. Was können sie antreiben? Die Umwandlung relativer Rotation im Catenan in mechanische Arbeit scheint schwierig. Um zu makroskopischen Kräften und Effekten zu gelangen, muss, unabhängig vom molekularen System, geordnet immobilisiert und die Bewegung synchronisiert werden. Künstliche Systeme, die zu linearer Bewegung stimuliert werden können,^[23] wie kürzlich von Schneider et al. an Polymeren mit Bindungsstellen gezeigt,^[24] lassen sich dazu einsetzen. Die Entwicklung rezeptorbasierter moleku-



Schema 3. Lichtgetriebener molekularer Motor mit Vorzugsdrehrichtung von Feringa et al.



Schema 4. Eine drittel Rotation von Kellys chemisch angetriebenem System.

larer Maschinen geht weiter,^[25] und ihre Leistungsfähigkeit wird steigen. Dennoch ist der Weg zur praktischen Anwendung noch lang.

- [1] a) V. Balzani, A. Credi, F. M. Raymo, J. F. Stoddart, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 3484–3530; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3348–3391; b) V. Balzani, A. Credi, M. Venturi, *Molecular Devices and Machines*, Wiley-VCH, Weinheim, **2003**; c) *Molecular Switches* (Hrsg.: B. Feringa), Wiley-VCH, Weinheim, **2001**.
- [2] Bekannte Beispiele sind die F₁F₀-ATPase und das Myosin: a) D. Stock, A. G. W. Leslie, J. E. Walker, *Science* **1999**, *286*, 1700–1704; b) R. D. Vall, R. A. Milligan, *Science* **2000**, *288*, 88–95.
- [3] C. Bustamante, D. Keller, G. Oster, *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 412–420.
- [4] Überschussenergie wird schnell an die Umgebung abgeführt.
- [5] Dies gilt für das Modell des „Brown-schen Schaltads“ („Brownian Ratchet“), eines molekularen Motors, auf dem die meisten bislang beschriebenen Systeme basieren. Im alternativen „En-

- ergiestoß“-Modell wird durch Bindung oder Reaktion eines energiereichen Moleküls eine Konformationsänderung des Systems ausgelöst, die der Motorbewegung entspricht.
- [6] D. A. Leigh, J. K. Y. Wong, F. Dehez, F. Zerbetto, *Nature* **2003**, *424*, 174–179.
- [7] Übersicht über molekulare Motoren auf Rotaxanbasis: C. A. Schalley, K. Beizah, F. Vögtle, *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 465–476.
- [8] Das Maß für die Affinität sind die individuellen Assoziationskonstanten K_a .
- [9] Die Drehrichtung einer Rotationsbewegung im Raum ist immer bezogen auf einen Referenzpunkt. So hängt die beobachtete Drehrichtung eines rotierenden Rads – im oder gegen den Uhrzeigersinn – von der Position des Beobachters ab.
- [10] Übersicht: B. L. Feringa, *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 504–513.
- [11] B. L. Feringa, R. A. van Delden, M. K. J. ter Wiel, *Pure Appl. Chem.* **2003**, *75*, 563–575.
- [12] N. Koumura, R. W. J. Zijlstra, R. A. Van Delden, N. Harada, B. L. Feringa, *Nature* **1999**, *401*, 152–155.
- [13] N. Koumura, E. M. Geertsema, M. B. van Gelder, A. Meetsma, B. L. Feringa, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 5037–5051.
- [14] R. A. van Delden, J. H. Hurenkamp, B. L. Feringa, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 2845–2853.
- [15] R. A. van Delden, N. Koumura, A. Schoevaars, A. Meetsma, B. L. Feringa, *Org. Biomol. Chem.* **2003**, *1*, 33–35.
- [16] R. A. van Delden, M. B. van Gelder, N. P. M. Huck, B. L. Feringa, *Adv. Funct. Mater.* **2003**, *13*, 319–324.
- [17] R. A. van Delden, N. Koumura, N. Harada, B. L. Feringa, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2002**, *99*, 4945–4949.
- [18] T. R. Kelly, H. De Silva, R. A. Silva, *Nature* **1999**, *401*, 150–152.
- [19] T. R. Kelly, R. A. Silva, H. De Silva, S. Jasmin, Y. Zhao, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 6935–6949.
- [20] T. R. Kelly, *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 514–522.
- [21] Übersicht über Energiequellen molekulärer Motoren: R. Ballardini, V. Balzani, A. Credi, M. T. Gandolfi, M. Venturi, *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 445–455.
- [22] Untersuchung zu immobilisierten Triptycenrotoren: S. Hou, T. Sagara, D. Xu, T. R. Kelly, E. Ganz, *Nanotechnology* **2003**, *14*, 566–570.
- [23] Lineare Bewegung basierend auf Übergangsmetallkomplexen: a) M. C. Jimenez-Molero, C. Dietrich-Buchecker, J. P. Sauvage, *Chem. Commun.* **2003**, 1613–1616; b) J. P. Collin, C. Dietrich-Buchecker, P. Gavina, M. C. Jimenez-Molero, J. P. Sauvage, *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 477–487; Temperaturschaltbares bistabiles System: c) G. Bottari, F. Dehez, D. A. Leigh, P. J. Nash, E. M. Pérez, J. K. Y. Wong, F. Zerbetto, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 6066–6069; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 5886–5889.
- [24] H. J. Schneider, L. Tianjun, N. Lomadze, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 3668–3671; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 3544–3546.
- [25] Durch geschickte Verknüpfung einzelnen kontrollierbarer molekulärer Rezeptoren entstehen interessante Funktionen, wie folgende Beispiele belegen. a) Konformationssteuerung durch molekulare Schalter: M. Karle, D. Bockelmann, D. Schumann, C. Griesinger, U. Koert, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 4684–4687; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 4546–4549; b) topologisch mit seinem Substrat verknüpfter Katalysator: P. Thordarson, E. J. A. Bijsterveld, A. E. Rowan, R. J. M. Nolte, *Nature* **2003**, *424*, 915–918; c) regulierter Katalysator: A. Saghatelyan, K. M. Guckian, D. A. Thayer, M. R. Ghadiri, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 344–345.