

Chemische Strategien für den Aufbau molekularer Logikelemente zur Addition und Subtraktion

Uwe Pischel*

Stichwörter:

Elektronentransfer · Energietransfer · Fluoreszenz · Logikgatter · Molekulare Funktionseinheiten

Molekulare und supramolekulare Logikgatter sind Kandidaten für die Realisierung von Computern auf der Nanoebene. Heutzutage können alle gebräuchlichen Logikoperationen mit molekularen Funktionseinheiten auf chemischer Basis nachgeahmt werden. Ein weiterer Schritt in Richtung molekularer Systeme mit verbesserten Logikkapazitäten ist die Addition oder Subtraktion von binären Ziffern. Dieser Kurzaufsatz beschreibt aktuelle Entwicklungen auf dem Weg zu diesem Ziel, einschließlich bioinspirierter Systeme, die auf DNA oder Enzymen basieren. Weiterhin werden chemische molekulare Logikgatter kritisch im Hinblick auf ihr Verhältnis zu alternativen Konzepten diskutiert.

1. Einleitung

Im Zusammenhang mit den steigenden Anforderungen der Informationstechnologie hinsichtlich der Miniaturisierung spielt Chemie eine Schlüsselrolle im so genannten Bottom-up-Ansatz.^[1] Dieser basiert auf dem kontrollierten Aufbau von Nanostrukturen unter Nutzung von Grundprinzipien der supramolekularen Chemie oder fortgeschrittenen Strategien der Polymersynthese. Zur gezielten Implementierung von Funktionen werden molekulare und supramolekulare Bausteine benötigt, die durch externe Impulse (Inputs; z.B. Photonen, Elektronen, chemische Spezies) adressiert werden können. Diese Funktionseinheiten erzeugen ein oder mehrere Antwortsignale (Outputs; z.B. Lichtemission, Veränderungen elektronischer oder elektrochemischer Eigenschaften, chemische Reaktionen).

Ein herausragendes Merkmal der Informationstechnologie ist die Verarbeitung von Input-Signalen durch kombinatorische Operationen unter Verwendung von so genannten Logikgattern.^[2] Basierend auf frühen Ideen zur Nutzung von

Molekülen als Logikgatter^[3] wurde eines der ersten Beispiele, ein molekulares AND-Gatter, 1993 von de Silva et al. publiziert.^[4] Datenverarbeitung in den Siliciumschaltkreisen herkömmlicher Computer erfordert die binäre Verschlüsselung von Informationen, die in elektrischen Signalen

enthalten sind. Dabei werden für jedes Signal ein Schwellenwert und eine logische Konvention definiert. Eine positive logische Konvention ordnet einem Signal unterhalb eines Schwellenwertes eine 0 zu und oberhalb eines Schwellenwertes eine 1; eine negative logische Konvention führt zur umgekehrten Situation. Es ist zu betonen, dass binäre Logik ein allgemeines Konzept ist und daher für jeglichen Signaltyp, chemische und optische Signale eingeschlossen, angewendet werden kann. Dies ermöglicht die Darstellung logischer Funktionen durch molekulare Systeme.

In Erweiterung von bereits früher in Übersichtsartikeln^[5–8] besprochenen chemischen Konzepten für Boolesche Logik auf molekularer Ebene wird dieser Kurzaufsatz aktuelle Ansätze für verbesserte molekulare Systeme beschreiben, die fortgeschrittene Operationen wie die Addition oder Subtraktion von binären Ziffern nachahmen können.^[9] Letztere Funktionen erfordern die Integration von verschiedenen elementaren Logikgattern in komplexeren Schaltkreisen. Zwar sind Moleküle, die $1 + 1 = 2$ oder $1 - 1 = 0$ codieren können, sicher keine ernsthafte Konkurrenz für gegenwärtig genutzte Mikroprozessoren auf Siliciumbasis, die vorgestellten Beispiele liefern jedoch eine Demonstration des Prinzips und sind wichtige Beiträge zur Entwicklung von molekularer Datenverarbeitung. Der Kurzaufsatz wird mit einer kurzen Diskussion über den gegenwärtigen Stand der molekularen Logik schließen und die Bedeutung der hier diskutierten Konzepte bewerten.

[*] Dr. U. Pischel
Instituto de Tecnología Química
Universidad Politécnica de Valencia
Av. de los Naranjos s/n, 46022 Valencia (Spanien)
Fax: (+34) 96-3877-809
E-Mail: upischel@itq.upv.es

2. Grundelemente molekularer Rechner

Ein Halbaddierer ist eine Funktionseinheit, die zwei binäre Ziffern (Bits) addiert und eine parallele Realisierung von AND- und exklusiven OR(XOR)-Logikgattern erfordert, wie in Schema 1 gezeigt ist. Beide Gatter teilen die

a)				b)			
I1	I2	C	S	I1	I2	B	D
0	0	0	0	0	0	0	0
0	1	0	1	0	1	1	1
1	0	0	1	1	0	0	1
1	1	1	0	1	1	0	0

XOR
S
AND
C

XOR
D
INHIBIT
AND
B

Schema 1. Wahrheitstabelle und logisches Schema a) eines Halbaddierers und b) eines Halbsubtrahierers.

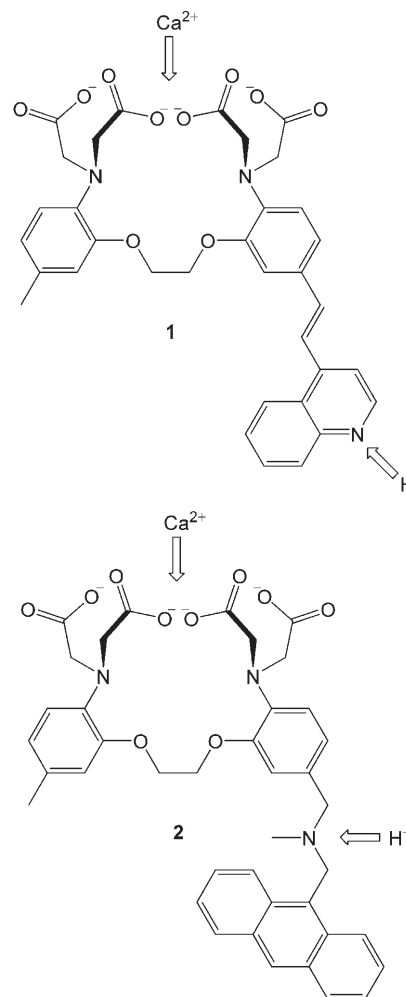
gleichen Input-Signale (I1 und I2) und erzeugen Output-Signale, die die CARRY- (C) und SUM-Ziffern (S) codieren. Diese Ziffern stehen für die binäre Realisierung von $0 + 0 = 0$, $1 + 0 = 1$ und $0 + 1 = 1$. Im Fall von $1 + 1$ ist SUM gleich 0, aber CARRY wird als 1 gesetzt, was zu $1 + 1 = 2$ führt.

Die erste molekulare XOR-Operation wurde von Balzani, Stoddart und Mitarbeitern demonstriert, die dazu die Bildung und Dissoziation eines Pseudorotaxans, initiiert durch Inputs in Form von Säure und Amin, nutzten.^[10] Das Pseudorotaxan besteht aus einem elektronenarmen Faden (2,7-Dibenzylidiazapyrenium-Dikation) und einem elektronenreichen Makrocyclus (2,3-Dinaphtho-[30]krone-10), die einen Ladungstransferkomplex bilden, was mit der Löschung der Naphthalinfluoreszenz (Output-Signal) einhergeht. Die Zugabe von Säure oder Amin führt zur Dissoziation des Pseudorotaxans und Rückbildung der Fluoreszenz. Die gegenseitige Aufhebung beider Inputs durch Säure-Base-Neutralisierung verhindert allerdings die Verwendung dieses Gatters in einem Halbaddierer.



Uwe Pischel studierte Chemie an der TU Dresden und der Humboldt-Universität zu Berlin und promovierte 2001 an der Universität Basel bei W. M. Nau. Nach einem Postdoktorandaufenthalt (2002) an der Universidad Politécnica de Valencia bei M. A. Miranda wurde er Nachwuchsgruppenleiter an der Universität Porto (2003–2006). Seit 2006 ist er ein Ramón-y-Cajal-Stipendiat an der Universidad Politécnica de Valencia. 2003 wurde er mit dem Albert-Weller-Preis der GDCh ausgezeichnet. Derzeit beschäftigt er sich mit supramolekularer Photochemie und Chiralitätsphänomenen in der Photochemie.

De Silva und McClenaghan entwickelten einen interessanten Ansatz für XOR-Logik ohne gegenseitige Aufhebung der Input-Signale.^[11,12] System **1**, das in Schema 2 gezeigt ist, besteht aus einem Donor-Akzeptor-Chromophor (Push-pull-



Schema 2. Ein Halbaddierer auf der Basis von **1** und **2** mit Ca^{2+} und H^+ als Inputs.

Chromophor) mit Rezeptoren für Ca^{2+} und H^+ . Der aus einem internen Ladungstransfer (ICT) resultierende angeregte Zustand wird durch jeden der beiden Inputs gestört, was zu Veränderungen im Absorptionsspektrum führt. Durch die geschickte Auswahl des optischen Output-Signals (optische Durchlässigkeit) wird kein Nettoeffekt bei gleichzeitiger Präsenz beider Inputs beobachtet.

Die Forschungen zu molekularen Rechnern führen auch zur Entwicklung von immer mehr XOR-Gattern. Außer den hier diskutierten Beispielen^[11,13–26] wurden auch andere Beispiele ohne Integration in arithmetische Logiksysteme vorgestellt.^[10,12,27,28] Das zweite Logikgatter, das für einen Halbaddierer benötigt wird, ist das AND-Gatter, für das zahlreiche Beispiele bekannt sind.^[4,29–31]

Halbsubtrahierer bestehen aus einem INHIBIT- und einem XOR-Gatter. Diese produzieren einen BORROW- (B) und ein DIFFERENCE-Output (D) (Schema 1), der in den

folgenden Operationen resultiert (I1–I2): $0-0=1$, $1-0=1$ und $1-1=0$. Im Fall von $0-1$ wird eine 1 von einem höheren Zustand geliehen, was zur Differenz $2-1=1$ führt. INHIBIT-Gatter basieren auf AND-Operationen, wobei ein Input invertiert wird. Man kennt verschiedene Beispiele für molekulare INHIBIT-Gatter, z. B. lumineszierende Lanthanoidkomplexe, Fluorophor/Kationenrezeptor-Diaden mit emissiven ICT-Zuständen oder Fluoreszenzphänomene, die auf Wirt-Gast-Komplexen beruhen.^[12,28,32–34] Weitere INHIBIT-Gatter werden in diesem Kurzaufsatz beschrieben.^[14,17,19,20,22,24,25,35]

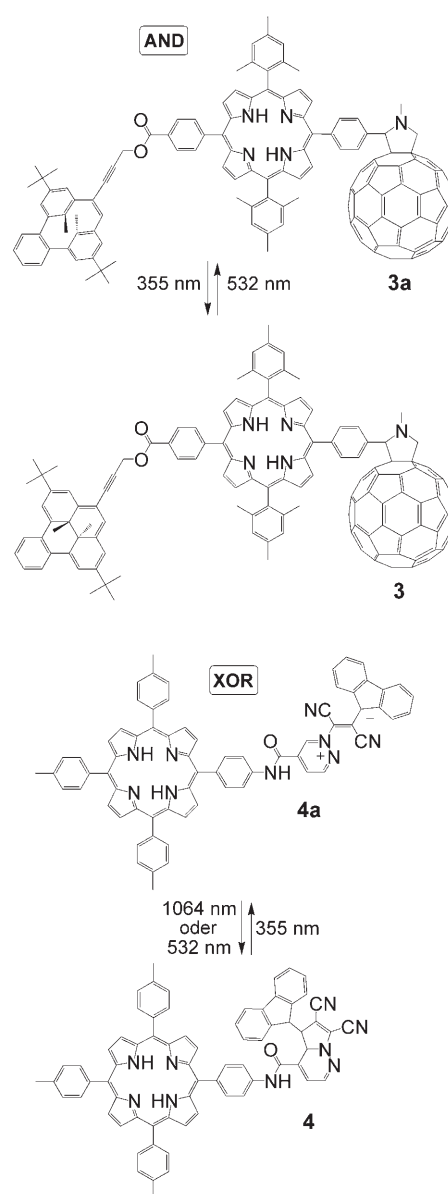
Der Vollständigkeit halber sollte erwähnt werden, dass die binäre Multiplikation den gleichen Regeln wie die AND-Wahrheitstabelle folgt ($0 \times 0 = 0$, $1 \times 0 = 0$, $0 \times 1 = 0$, $1 \times 1 = 1$), während binäre Division das Resultat wiederholter Subtraktion ist, wie bei der dezimalen Division.

3. Halbaddierer und Volladdierer

Der erste molekulare Halbaddierer von de Silva et al. basiert auf einer Kombination von **1** als XOR-Gatter und **2** (Schema 2).^[11] Das als AND-Gatter fungierende **2** weist elektronenreiche Aminogruppen auf, die in Rezeptoren für Ca^{2+} und H^+ integriert sind. Im Fall der unbesetzten Rezeptoren resultiert dies in der Fluoreszenzlöschung des Anthracenchromophors durch photoinduzierten Elektronentransfer (PET). Nur in Gegenwart beider Inputs wird dieser Desaktivierungsweg blockiert, und intensive Fluoreszenz wird beobachtet.

Ein Nachteil vieler molekularer Logikgatter ist die Erfordernis chemischer Spezies als Inputs, was die Anwendung auf fluide Medien beschränkt. Dieser Nachteil kann mit Systemen, die ausschließlich mit optischen Signalen (volloptisch) arbeiten, überwunden werden. Im Unterschied zum Halbaddierer aus **1** und **2**, der mit chemischen Inputs und optischen Outputs arbeitet, sind volloptische Systeme durch Input/Output-Homogenität gekennzeichnet. Weiterhin ermöglichen optische Signale prinzipiell die Kommunikation zwischen verschiedenen Logikfunktionseinheiten. Diese Strategie wird in Abschnitt 6 näher erläutert. Gust und Mitarbeiter haben einen volloptischen Halbaddierer auf der Basis der Dihydropyren-Porphyrin-Fulleren-Triade **3** (DHP-P- C_{60}) und der Porphyrin-Dihydroindolizin-Diade **4** (P-DHI) eingeführt (Schema 3).^[15] Die Triade **3** enthält eine photochrome DHP-Einheit. Die Bestrahlung bei 532 nm führt zu **3a**, was durch Bestrahlung bei 355 nm rückgängig gemacht werden kann.^[34] Weiterhin wird bei Anregung von P in **3** bei 650 nm (Analysenwellenlänge) ein langlebiger ladungsgetrennter Zustand ($\text{DHP}^+-\text{P}-\text{C}_{60}^-$) gebildet, der durch eine Transientenabsorption des C_{60}^- -Radikalanions bei 1000 nm charakterisiert ist.^[36] Indes wird für **3a** nur ein sehr kurzlebiges Transientenabsorptionssignal für C_{60}^- beobachtet.

Für die Implementierung eines AND-Gatters muss man mit der Form **3a** beginnen. Als Input wird 1064- und 532-nm-Laserlicht genutzt. Keine der beiden Wellenlängen führt zu Photoisomerisierung, weshalb nur ein kurzlebiges C_{60}^- -Radikalanion bei einer Anregung bei 650 nm erhalten wird. Hin-gegen wird bei der simultanen Anwendung beider Input-



Schema 3. Halbaddierer mit optischen Inputs und Outputs.

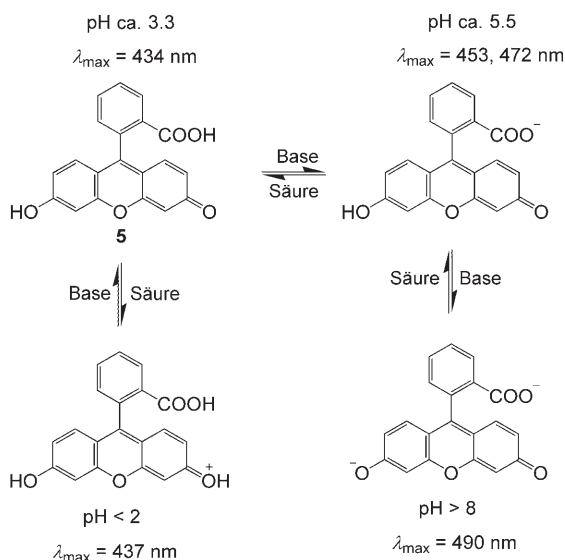
Wellenlängen und einem Kristall zur Erzeugung der dritten harmonischen Schwingung (THG) Licht der Wellenlänge 355 nm erhalten. Dies resultiert in der Bildung von **3** und konsequenterweise einem langlebigen Transienten bei 1000 nm.

Die Diade **4** enthält DHI als photochrome Einheit, die durch Bestrahlung bei 355 nm in **4a** überführt werden kann.^[34] Die Rückreaktion zu **4** wird durch Bestrahlung bei 532 nm (Photoisomerisierung) oder 1064 nm (thermische Isomerisierung) initiiert. Bei Anregung von **4** mit 650-nm-Licht zeigt P eine intensive Fluoreszenz (Output, 720 nm). In **4a** ist diese Emission durch PET gelöscht.

Die Nutzung der Diade als XOR-Gatter erfordert **4a** als Ausgangszustand. Die Anwendung von 1064-nm- oder 532-nm-Laserlicht isomerisiert **4a** zu **4** und resultiert in einer Fluoreszenz, während die simultane Anwendung beider Bestrahlungswellenlängen, d. h. 355 nm durch THG, zu keinen

Änderungen führt. Ein zusätzlicher Vorteil des Systems besteht darin, dass der Halbaddierer durch Rückisomerisierung der photochromen Einheiten zum Startpunkt zurückgesetzt werden kann (Reset).

Ein interessanter Ansatz für molekulare arithmetische Systeme mit Reset-Kapazität wurde von Shanzer und Mitarbeitern präsentiert.^[19,22] Sie stützten sich auf die pH-kontrollierte Umwandlung zwischen monokationischer, neutraler, monoanionischer und dianionischer Form von Fluorescein (**5**; Schema 4). Diese Ionisierungszustände haben unterschiedli-

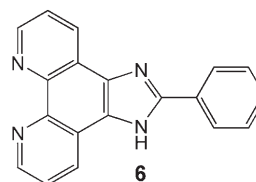


Schema 4. Ionisierungszustände des pH-Indikators Fluorescein (**5**) und die Maxima der entsprechenden Absorptionsspektren.

che Absorptionsspektren, was die unimolekulare Implementierung von XOR- und AND-Gattern durch eine geeignete Auswahl von Auslesewellenlängen (Outputs) ermöglicht. Als Inputs werden zwei äquimolare NaOH-Lösungen eingesetzt, wobei erwähnt werden sollte, dass XOR- und AND-Gatter nicht durch die Degeneration der Inputs beeinflusst werden. Auf **5** basierende Halbaddierer können mit unterschiedlichen Ausgangszuständen, d.h. bei pH < 2 (monokationische Form) oder pH 3.3 (neutrale Form), und geeigneten optischen Output-Signalen (optische Durchlässigkeit oder Absorption) realisiert werden. Weiterhin kann das System durch Säure-Base-Neutralisierung zurückgesetzt werden.

Generell kann man sich auch andere pH-Indikatoren als Kandidaten für molekulare Rechner vorstellen. Zum Beispiel nutzten Liu et al. kürzlich ein Imidazophenanthrolinderivat (**6**) als pH-empfindlichen Fluorophor, der gut unterscheidbare Emissionsspektren für die verschiedenen Ionisierungszustände aufweist.^[24] Weitere Beispiele (**14** und **15**) werden in Abschnitt 4 beschrieben.

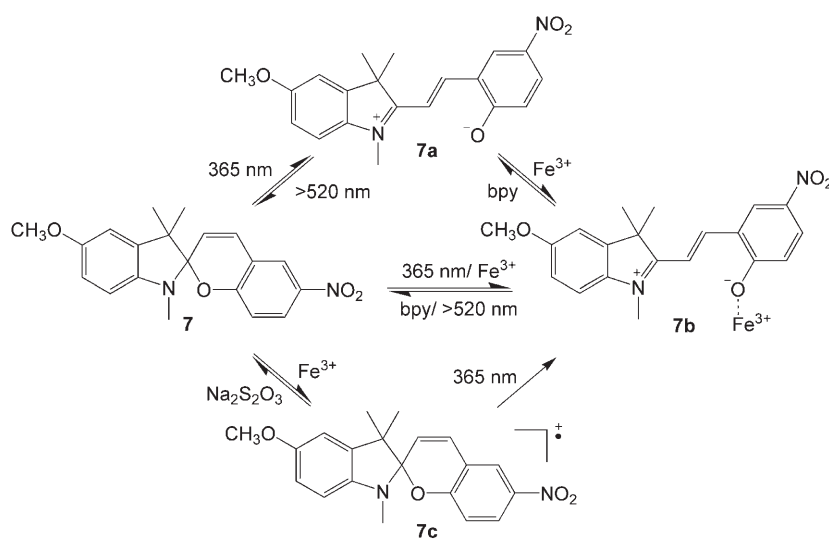
Für die Ausführung einer definierten arithmetischen Operation müssen Interferenzen zwischen den integrierten Logikgattern vermieden werden. In



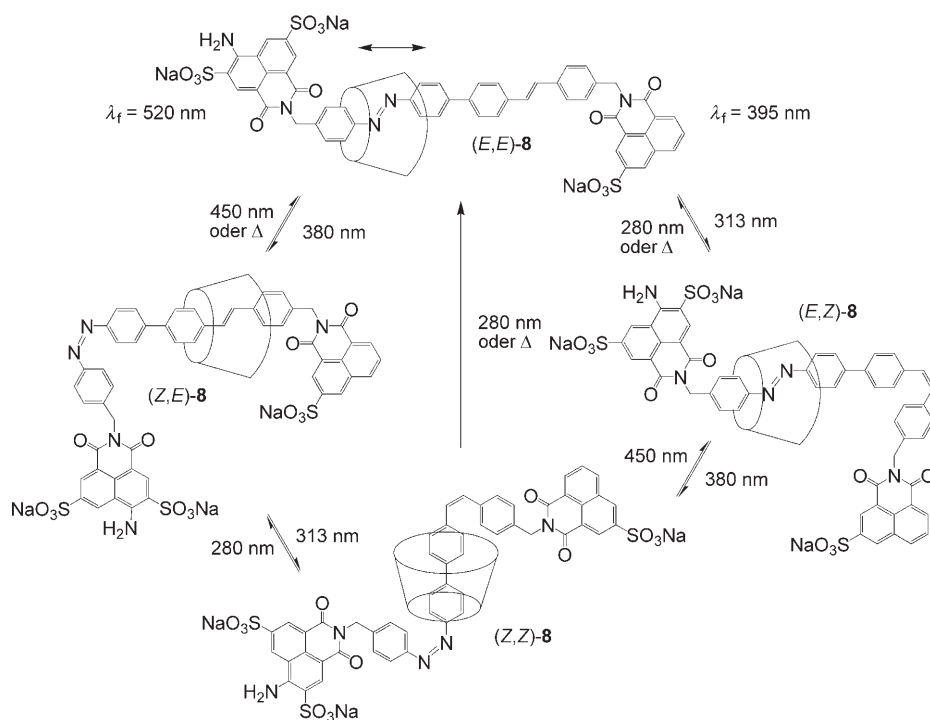
diesem Zusammenhang ist die unimolekulare Realisierung von rekonfigurierbaren Logikfunktionen ein weiterer Schritt zu molekularen Schaltkreisen mit erweiterten Prozessorkapazitäten. Der Halbaddierer **5** erfüllt diese Voraussetzung; weitere Systeme werden in den folgenden Absätzen diskutiert.

Zhu und Mitarbeiter haben das Spiropyran **7** mit Inputs in Form von Fe³⁺-Ionen und UV-Bestrahlung bei 365 nm als Halbaddierer eingeführt (Schema 5).^[16] Die erforderlichen XOR- und AND-Gatter sind durch einen einfachen Wechsel des Outputs (UV/Vis-Absorptionswellenlänge; $\lambda_{\text{abs}} = 420$ oder 520 nm) rekonfigurierbar. Die Absorption bei 520 nm wird durch das Merocyanin **7a** und das Radikalkation **7c** dominiert und ist am größten, wenn entweder 365-nm-Licht oder Fe³⁺ angewendet wird. Auf der anderen Seite bedingt die Abwesenheit oder simultane Anwesenheit beider Inputs kleinere Output-Signale bei 520 nm. Dieses Verhalten ist mit XOR-Logik vereinbar. Die kürzere Output-Wellenlänge (420 nm) wird im Wesentlichen durch die Absorption des Fe³⁺-komplexierten Merocyanins (**7b**) bestimmt, das in Übereinstimmung mit AND-Logik nur bei gleichzeitiger Anwendung von 365-nm-Licht und Fe³⁺ gebildet wird.

Mechanisch verbundene Supramoleküle wurden ebenfalls als Halbaddierer eingesetzt. Tian und Mitarbeiter veröffentlichten das [2]Rotaxan **8** (Schema 6), das aus einem Faden mit zwei photoisomerisierbaren Stationen (einem Azobenzol und einem Stilben), fluoreszierenden 1,8-Naphthalimidstoppern und einem α -Cyclodextrin(CD)-Makrocyclus besteht.^[21] Das System arbeitet auf volloptischer Basis mit verschiedenen Bestrahlungswellenlängen als Inputs (313 nm: E \rightarrow Z-Um-



Schema 5. Schalten zwischen photochromen Formen von **7**; bpy: 2,2'-Bipyridin; Fe³⁺ wurde im Überschuss eingesetzt (5 Äquiv.).



Schema 6. Photoisomerisierungsprozesse des Rotaxans **8** und die entsprechende Position des α -CD-Makrocyclus; λ_f = Fluoreszenzwellenlänge.

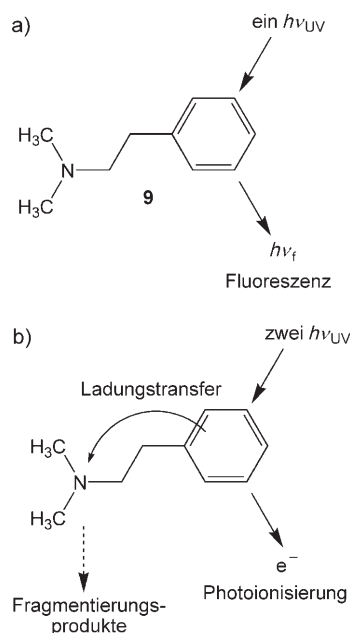
wandlung der Stilbeneinheit, 380 nm: $E \rightarrow Z$ -Umwandlung der Azobenzoleinheit) und Veränderungen der UV-Absorption und Fluoreszenz als Outputs. In der Ausgangssituation liegt die E,E -Form des Fadens vor. Die größten Veränderungen erfährt das Absorptionsspektrum, wenn beide Stationen in ihrer Z -Form vorliegen, was nur bei gleichzeitiger Bestrahlung mit Licht beider Input-Wellenlängen der Fall ist. Dies entspricht einem AND-Logikverhalten des Systems. Ein XOR-Gatter kann durch die Nutzung des Fluoreszenz-Outputs des Systems implementiert werden. Die Bestrahlung bei einer der Input-Wellenlängen (313 oder 380 nm) fixiert das α -Cyclodextrin an derjenigen Station, die in der E -Form verbleibt. Die resultierende Rigiditätszunahme verursacht eine Fluoreszenzverstärkung des benachbarten Stoppers. Die simultane Bestrahlung mit beiden Input-Wellenlängen ergibt das Z,Z -Isomer ohne signifikante Fluoreszenzänderungen. Interessanterweise kombiniert das unimolekulare System eine volloptische Arbeitsweise des XOR- und des AND-Gatters mit Reset-Kapazität durch photoinduzierte oder thermische Rückisomerisierung.

Remacle, Levine und Weinkauf präsentierten einen unimolekularen Halbaddierer auf der Basis von 2-Phenylethyl- N,N -dimethylamin (**9**) und stellten fest, dass es sich dabei im Prinzip um ein allgemein anwendbares Konzept für aromatische und konjugierte Moleküle handelt. Ein- oder Zweiphotonenabsorption (Schema 7) von **9** führt zu Fluoreszenz bzw. Aminfragmentierung (durch Photoionisierung mit anschließendem Ladungstransfer).^[23] Die Inputs sind durch die beiden benötigten UV-Photonen definiert, die z.B. von zwei verschiedenen Lasern geliefert werden. Die Absorption jedes einzelnen Photons führt zu Fluoreszenz, während die Zweiphotonenabsorption Photoionisierung ohne Beobachtung

von Fluoreszenz verursacht. Somit ist das XOR-Gatter über die Fluoreszenz und das AND-Gatter über die Aminfragmentierung als Output definiert. Ein Nachteil ist die Zerstörung des Moleküls während der Photoionisierung, was wiederholte arithmetische Zyklen verhindert. Auf der anderen Seite können schon wenige Ionen mit einem guten Signal/Rausch-Verhältnis detektiert werden, was die beachtliche Empfindlichkeit und das Potenzial zur Reduzierung großer Ensembles auf wenige Moleküle (ca. 100) unterstreicht, vorausgesetzt der Absorptionsquerschnitt ist groß genug.

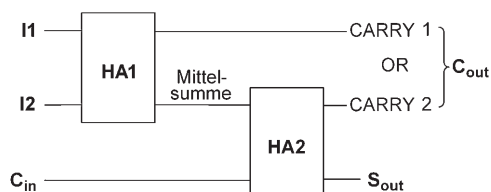
Interessanterweise wurde **9** auch als Volladdierer eingesetzt.^[23] Ein Volladdierer kann drei binäre Ziffern summieren: zwei Inputs (I_1 und I_2) und den CARRY IN (C_{in}) der vorhergehenden Addition. Das erfordert zwei Halbaddierer HA mit dem Summen-Output des ersten Halbaddierers HA1 (Mittelsumme) als Input des zweiten Halbaddierers HA2 (Schema 8). Das Resultat der Addition ist durch CARRY OUT (C_{out}) und SUM OUT (S_{out}) definiert. Die einzige Output-Kombination, die ein Volladdierer nicht

mit einem Halbaddierer gemeinsam hat, ist $C_{out} = S_{out} = 1$, entsprechend $1 + 1 + 1 = 3$. Bei **9** werden zwei Inputs wiederum durch zwei UV-Photonen dargestellt, während C_{in} durch die Absorption zweier Photonen im Wellenlängenbereich des grünen Lichts definiert ist, deren Energie zur Besetzung des fluoreszierenden ersten angeregten Singulettzustandes ausreicht. Diese beiden Photonen können auch das



Schema 7. Ein- und Zweiphotonenprozesse in **9**.

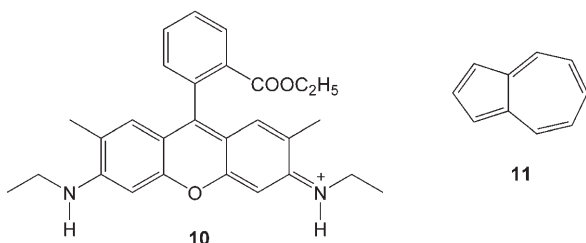
I1	I2	C _{in}	C _{out}	S _{out}
0	0	0	0	0
0	1	0	0	1
1	0	0	0	1
1	1	0	1	0
0	0	1	0	1
0	1	1	1	0
1	0	1	1	0
1	1	1	1	1



Schema 8. Wahrheitstabelle und vereinfachtes Schema eines Volladdierers. C_{out} resultiert aus der logischen OR-Kombination der CARRY-Outputs der individuellen Halbaddierer HA.

Phenylradikalkation fragmentieren, das durch Zweiphotonenabsorption gebildet wird (siehe oben).

Eine andere Strategie für einen Volladdierer ist die Verknüpfung zweier Halbaddierer, die Levine und Mitarbeitern gelang.^[13] Hierfür wurde ein Paar aus Energiedonor und -akzeptor – Rhodamin 6G (**10**) und Azulen (**11**) – genutzt.

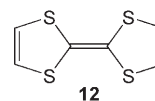


Jede der beiden Verbindungen agiert als Halbaddierer mit zwei Photonen ähnlicher Energie (geliefert durch zwei verschiedene Laser) als Inputs und Emission des ersten (S₁) oder zweiten (S₂) angeregten Singulettzustands als Outputs, die die entsprechenden XOR- und AND-Gatter definieren. Die Verknüpfung wird durch einen schnellen intermolekularen Energietransfer zwischen Donor **10** und Akzeptor **11** erreicht. Die Effizienz des Energietransfers hängt generell von der relativen räumlichen Orientierung von Energiedonor und -akzeptor ab. In diesem Zusammenhang könnte die Verknüpfung von Energiedonor/Energieakzeptor-Paaren über starre Abstandhalter eine interessante Alternative bieten, mit der sich die Kommunikation von Logikgattern durch Energietransfer verbessern ließe.^[37] Weitere Strategien zur digitalen Kommunikation auf molekularer Ebene werden in Abschnitt 6 diskutiert.

Der von Shanzer und Mitarbeitern beschriebene Halbaddierer **5** kann zu einem Volladdierer weiterentwickelt werden. Hierfür wird ein zusätzlicher Input (eine dritte äquimolare NaOH-Lösung) eingeführt und der Ausgangszu-

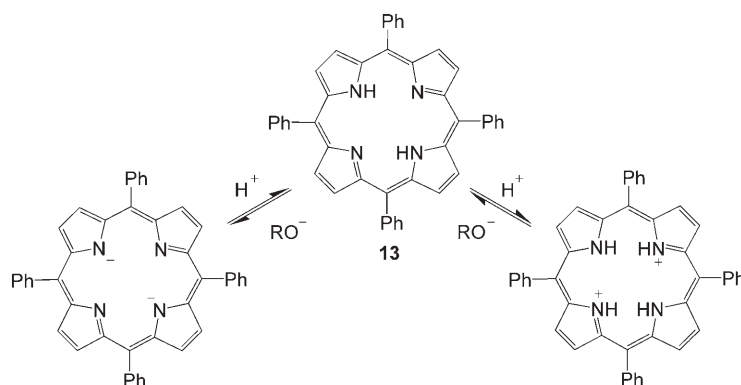
stand auf die monoprotonierte Form von **5**, die bei pH < 2 vorliegt, gesetzt (Schema 4).^[22] In diesem Fall sind die Outputs als optische Durchlässigkeit bei 447 nm (S_{out}) und Absorption bei 474 nm (C_{out}) definiert.

Zhou et al. haben gezeigt, dass aufeinander folgende Eielektronenprozesse (elektrochemische und chemische Oxidation) von Tetrathiafulvalen (**12**) mit dem Verhalten eines Halbaddierers in Einklang gebracht werden können.^[26] Der Ansatz beruht auf gut unterscheidbaren Absorptionsspektren von **12**, seinem Radikalkation und dem Dikation, die zum Auslesen der Logikgatter verwendet werden. Weiterhin ermöglicht die reversible Elektrochemie von **12** ein einfaches Reset, ohne Anwendung chemischer Reaktionen, deren Produkte sich mit zunehmender Zyklenzahl anreichern würden. Dieser Vorteil gilt auch für die besprochenen volloptischen Systeme **3/4** und **8**.



4. Halbsubtrahierer und Vollsubtrahierer

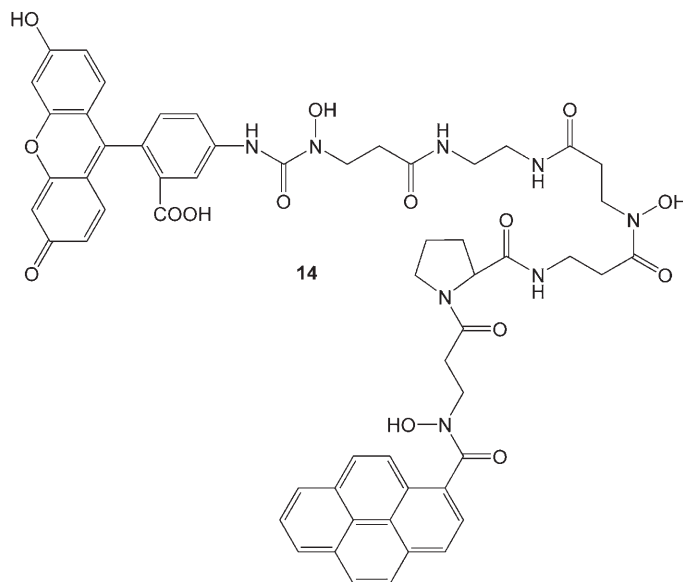
Langford und Yann realisierten 2003 den ersten molekularen Halbsubtrahierer, der auf einer überraschend einfachen Verbindung basiert: 5,10,15,20-Tetraphenylporphyrin (**13**).^[14,38] Der amphiphile Charakter von **13** ermöglicht die Bildung der dikationischen oder dianionischen Form des Porphyrins durch entsprechende Protonierung oder Deprotonierung (Schema 9). Die ionischen Formen und neutrales **13** haben unterschiedliche Absorptions- und Fluoreszenzeigenschaften. **13** zeigt eine Soret-Bande bei 417 nm, und die Addition von starker Säure (HCl) oder Base (KOtBu) resultiert in einer Rotverschiebung der Bande um 20–30 nm. Die gleichzeitige Präsenz von Säure und Base führt zur Neutralisierung der Inputs, ohne dass Änderungen im Absorptionsspektrum beobachtet werden. Somit ist die optische Durchlässigkeit bei 417 nm als Output-Signal mit XOR-Logik vereinbar. Die Logikfunktion des Systems kann durch den Wechsel des Outputs zur Fluoreszenzintensität der dianionischen Form ($\lambda_{\text{max},f} = 637 \text{ nm}$) rekonfiguriert werden. Hierbei wird ein INHIBIT-Logikgatter erhalten, weil die neutrale und die dikationische Form keine signifikante Fluoreszenz bei dieser Beobachtungswellenlänge zeigen. Beide Logikgatter sind parallel implementiert, werden mit den gleichen Inputs



Schema 9. Amphiphiles Verhalten des Porphyrins **13**.

angesprochen und erfüllen somit die Erfordernisse eines Halbsubtrahierers. Die arithmetische Operation 1–1 ist sehr intuitiv, weil sie durch Säure-Base-Neutralisierung der beiden Inputs erreicht wird.

Ein weiterer Halbsubtrahierer, der einzig auf Fluoreszenz-Outputs beruht, wurde durch Shanzer und Mitarbeiter eingeführt.^[17] Die siderophorartige Verbindung **14** enthält

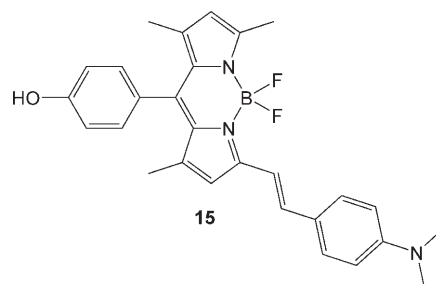


zwei Fluorophore: Pyren und Fluorescein. Der Fe^{3+} -Komplex von **14** kann mit Säure (HCl) und Base (NaOAc) als Inputs XOR- und INHIBIT-Logikoperationen in einer rekonfigurierbaren Weise durchführen. Beide Logikgatter arbeiten im Fluoreszenzmodus: Outputs sind die Fluoresceinemission bei 525 nm (INHIBIT) und die simultanen Emissionen von Pyren bei 390 nm und Fluorescein bei 525 nm (XOR). Ohne Input resultiert eine metallinduzierte Fluoreszenzlöschung. Die Zugabe ausreichender Mengen an Base ($\text{pH} > 8$) führt zur dianionischen Form der Fluoresceineinheit (Schema 4) und ihrer grünen Fluoreszenz, die durch elektronischen Energietransfer von der selektiv angeregten Pyreneinheit induziert wird. Die Zugabe von Säure begünstigt die Bildung von freiem **14**, das Fluorescein in seiner protonierten Form enthält. Unter diesen Bedingungen ist kein Energietransfer möglich, was zu blauer Fluoreszenz der Pyreneinheit (390 nm) führt. Wenn beide Inputs simultan angewendet werden, wird ein Puffer gebildet, und es werden keine signifikanten Veränderungen der Output-Signale beobachtet.

Der Austausch von HCl gegen die schwächere Säure und den Metallionenchelator *N,N,N',N'*-Ethylendiamintetraessigsäure ermöglicht eine Interpretation des Fluoreszenzverhaltens des Fe^{3+} -Komplexes als AND-Gatter (Fluoresceinemission bei 525 nm als Output).^[17] Zusammen mit dem zuvor beschriebenen XOR-Gatter kann man sich einen Halbadierer vorstellen. Dies ist jedoch hypothetisch, da zwei verschiedene Sätze von Inputs parallel angewendet werden müssten.

Bodipyromethene, auch als BODIPY-Farbstoffe bekannt, sind eine populäre Klasse von Fluorophoren, die in molekularen Sensoren und Schaltern Anwendung finden.

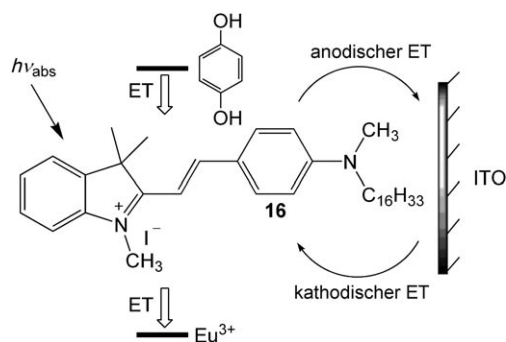
Akkaya und Mitarbeiter berichteten kürzlich vom Derivat **15** mit pH-empfindlichen Gruppen, deren Protonierung/Deprotonierung beträchtlichen Einfluss auf die Fluoreszenzeigen-



schaften der Verbindung hat.^[35] Ohne Säure und Base wird eine moderate rote Fluoreszenz eines internen Ladungstransferzustandes (bei 660 nm) beobachtet, die den Output des XOR-Gatters definiert (Anwendung von negativer logischer Konvention auf den Output). Erwartungsgemäß führt die Protonierung der Aminogruppe zu einer Störung des Ladungstransferzustandes, was in einer blauverschobenen und intensiven Fluoreszenz bei 565 nm resultiert (Output des INHIBIT-Gatters). Die Deprotonierung der Phenol-OH-Gruppe durch Addition von KOtBu ergibt keine Verschiebung der Fluoreszenzbande, aber eine PET-induzierte Fluoreszenzlöschung des Ladungstransferzustandes. Wiederum findet bei gleichzeitiger Präsenz von Säure und Base eine Selbstaufhebung der Inputs durch Neutralisierung statt.

Li et al. beschrieben einen Halbsubtrahierer, der auf Photoströmen als Outputs basiert.^[20] Sie verwendeten dazu eine modifizierte Indium-Zinnoxid (ITO)-Elektrode mit einer Langmuir-Blodgett-Monoschicht des Hemicyanins **16** (Schema 10). Als Inputs wurden ein Elektronendonator (Hydrochinon) und ein Elektronenakzeptor (Eu^{3+}) gewählt. Der größte kathodische Photostrom (INHIBIT-Gatter) wird für die Kombination Hydrochinon/**16** beobachtet. Andererseits ist der Absolutwert des Photostroms in Gegenwart von Elektronendonator oder -akzeptor hoch, jedoch niedrig, wenn beide Inputs fehlen oder simultan auftreten (XOR-Gatter).

Shanzer und Mitarbeiter haben demonstriert, dass Fluorescein (**5**) auch als Halb- und Vollsubtrahierer arbeiten kann.^[19,22] Der Halbsubtrahierer wird mit neutralem **5** als Ausgangszustand, Säure (HCl) und Base (NaOH) als Inputs

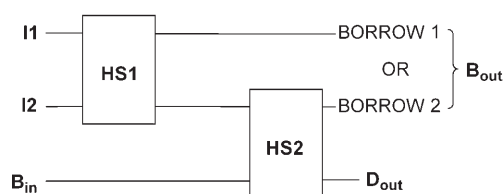


Schema 10. Hemicyanin **16** auf einer ITO-Elektrode. Photoelektrochemisches Verhalten bei Addition von Hydrochinon als Elektronendonator oder Eu^{3+} als Elektronenakzeptor; ET: Elektronentransfer.

und Absorptionsänderungen bei 447 nm (XOR) und 474 nm (INHIBIT) als Outputs erhalten. Bei Zugabe von HCl wird das Monokation von **5** gebildet, während NaOH zur monoanionischen Spezies führt. Die pH-abhängigen Änderungen im Absorptionsspektrum des Phenanthrolinderivats **6** können ebenfalls im Sinne eines Halbsubtrahierers interpretiert werden.^[24]

Ein Vollsubtrahierer erfordert zwei Halbsubtrahierer, wie in Schema 11 zusammen mit der zugehörigen Wahrheitstabelle.

I1	I2	B _{in}	B _{out}	D _{out}
0	0	0	0	0
0	1	0	1	1
1	0	0	0	1
1	1	0	0	0
0	0	1	1	1
0	1	1	1	0
1	0	1	0	0
1	1	1	1	1



Schema 11. Wahrheitstabelle und vereinfachtes Schema eines Vollsubtrahierers (invertierte INHIBIT-Inputs: I1 und DIFFERENCE von Halbsubtrahierer HS1).

belle gezeigt wird. Der DIFFERENCE-Output des ersten Halbsubtrahierers HS1 ist ein Input des zweiten Halbsubtrahierers (HS2). Die finalen Outputs sind BORROW OUT (B_{out}) und DIFFERENCE OUT (D_{out}). Der erste Output ist das Resultat der logischen OR-Kombination der BORROW-Outputs der individuellen Halbsubtrahierer. Es ist zu beachten, dass im Fall eines hohen BORROW ($B_{out} = 1$) wie beim Halbsubtrahierer eine Addition von 2 für den DIFFERENCE OUT erfolgt. Wie kürzlich gefunden wurde, führt die Anwendung von drei Inputs (zwei äquimolaren NaOH-Lösungen und einer HCl-Lösung) auf **5** zum ersten molekularen Vollsubtrahierer.^[22]

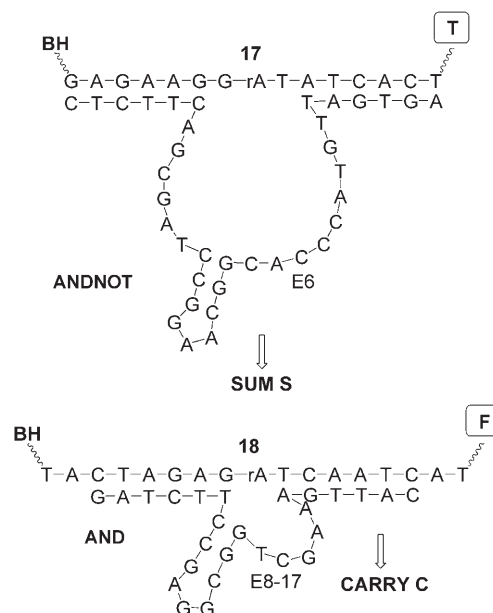
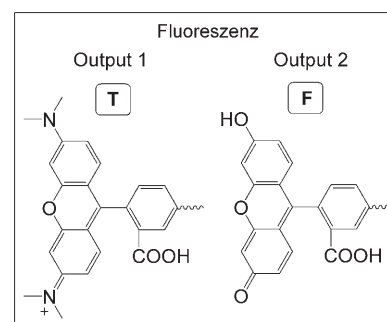
5. Biokompatible molekulare Arithmetik

Dieser Abschnitt ist der Demonstration arithmetischer Funktionen mit bioinspirierten Systemen gewidmet.^[8] Es wurden Logikgatter (z.B. NOT, OR, AND, INHIBIT, NAND, XOR) mit DNA,^[18,39–42] Enzymen,^[25,43,44] Peptiden und Proteinen beschrieben.^[45] Biokompatibilität bietet zusätzliche Vorteile für Anwendungen molekularer Logikfunktionseinheiten als Kontrollelemente für diagnostische und therapeutische Wirkstoffe. Bisher sind nur wenige Systeme bekannt, die arithmetische Funktionen wie Addition oder Subtraktion ausführen können.

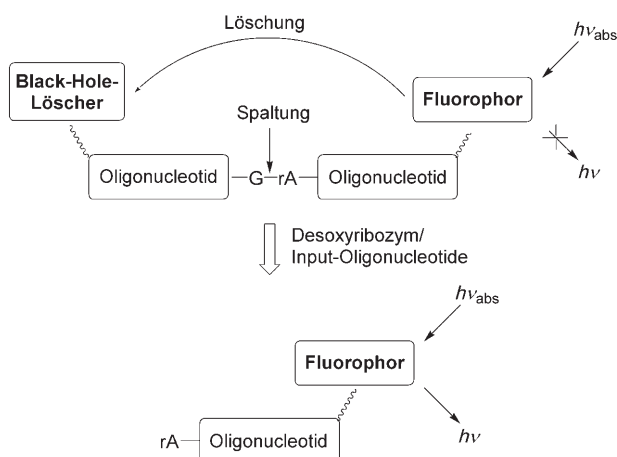
2003 nutzten Stojanovic und Stefanovic eine Anordnung von drei Logikgattern, die auf Desoxyribozymen basieren: zwei ANDNOT-Gatter und ein AND-Gatter.^[40] Die beiden ANDNOT-Gatter verhalten sich wie ein XOR-Element, das zusammen mit dem AND-Gatter einen Halbaddierer definiert. Zwei Oligonucleotidstränge fungieren als Inputs (Schema 12) und aktivieren zwei Desoxyribozyme (E6 und E8-17) durch die Hybridisierung mit ihrer Schlaufensequenz (nicht in Schema 12 gezeigt). Dies resultiert in der Spaltung der Substrate **17** und **18**, der sich eine Lichtemission von Fluorophoren (Fluorescein und Tetramethylrhodamin) anschließt, die an den 5'-Enden der Substrate angebracht sind. In den intakten Substratsträngen wird die Fluoreszenz durch Black-Hole(BH)-Löcher (Energieakzeptoren ohne eigene Fluoreszenzemission) reduziert, wie in Schema 13 gezeigt ist. Kürzlich wurde dieser Ansatz auch auf einen Volladdierer erweitert.^[42]

Willner und Mitarbeiter haben ein biokatalytisches System, basierend auf Meerrettichperoxidase (HRP) und Glucosedehydrogenase (GDH), entwickelt (Schema 14), das als

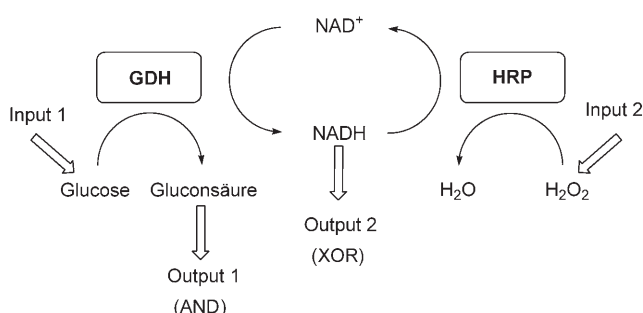
Input 1 T-T-A-C-G-C-T-C-A-T-A-T-A-G-A
Input 2 A-C-A-T-T-T-G-A-G-C-A-C-T-T-A



Schema 12. Logikgatter, die auf Desoxyribozymenspaltung der Substrate **17** und **18** beruhen; T: Tetramethylrhodamin, F: Fluorescein, rA = Adenosinribonucleotid.



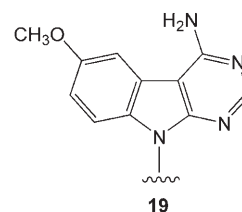
Schema 13. Generierung des Fluoreszenz-Outputs bei Spaltung eines Oligonucleotids.



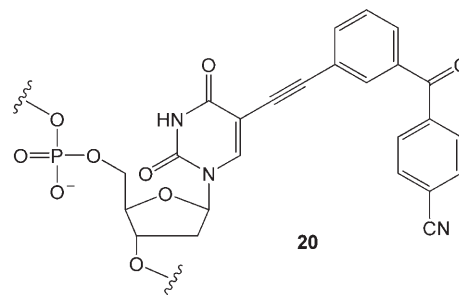
Schema 14. NAD^+/NADH -gekoppeltes Enzymsystem mit Glucosedehydrogenase (GDH) und Meerrettichperoxidase (HRP).

Halbaddierer oder Halbsubtrahierer genutzt werden kann.^[25,46] Substrate, die durch diese Enzyme umgesetzt werden (Wasserstoffperoxid und Glucose) fungieren als chemische Inputs. Weiterhin sind beide Enzyme durch ein NAD^+/NADH -Cofaktorsystem gekoppelt. Die Output-Information des AND-Gatters wird als Änderung der UV/Vis-Absorption über eine kolorimetrische Reaktion der gebildeten Gluconsäure aufgezeichnet. XOR-Logikverhalten wird mit einer äquimolaren Mischung von NAD^+ und NADH erreicht, wobei der Output als Absorptionsänderung von NADH dargestellt wird. Ein Wechsel des Ausgangszustandes zur alleinigen Präsenz von NADH und Beibehaltung des Outputs (NADH -Absorption) führt zu INHIBIT-Logik, die in einen Halbsubtrahierer integriert werden kann.^[25,44] Die einzelnen Gatter werden in räumlich abgetrennten Umgebungen realisiert. Im Fall des Halbaddierers kann dies mit einem komplexeren System unter zusätzlicher Verwendung von Glucoseoxidase (GOx) und Katalase (Cat) vermieden werden, wie die gleichen Autoren feststellten.^[25]

Okamoto, Saito und Tanaka haben einen Volladdierer entwickelt, der auf den signifikant verschiedenen Lochtransporteigenschaften von in einem DNA-Logiksystem integrierten MDA/T -



19

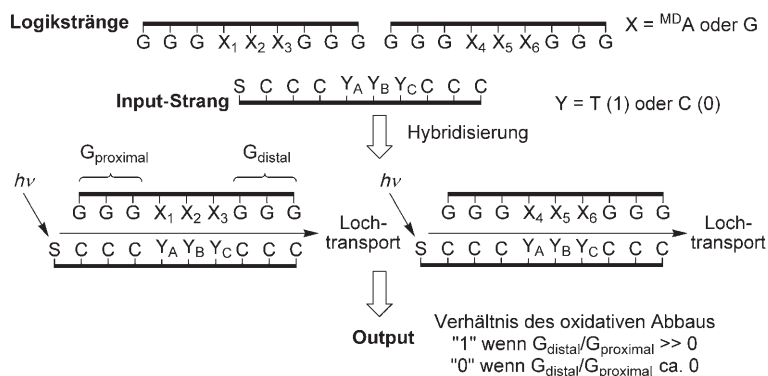


20

MDA/C -, G/C - und G/T -Basenpaaren (MDA : Methoxybenzodesazaadenin, **19**) beruht.^[18] Die Input-Information ist durch bestimmte Kombinationen von Pyrimidinen (T und C) in einem Input-Strang gegeben, während die Logikstränge die künstliche Nucleobase MDA und G enthalten (Schema 15). Die Output-Information ist dem GGG-sequenzselektiven oxidativen Strangbruch (definiert über das $G_{\text{distal}}/G_{\text{proximal}}$ -Verhältnis) zugeordnet, der durch einen von Cyanbenzophenon abgeleiteten Photosensibilisator (**20**) induziert wird.

6. Molekulare Logik: Quo vadis?

Im letzten Teil dieses Kurzaufsatzes wird untersucht, welche Stellung die beschriebenen chemischen Ansatzpunkte zur Entwicklung molekularer Logik innerhalb des Gebietes der molekularen Computer einnehmen. Zunächst einmal sollte betont werden, dass die hier diskutierten logischen Funktionen aus der statistischen Verteilung chemischer oder physikalischer Ereignisse (Fluoreszenz, chemische Reaktionen, elektrochemische Prozesse etc.) resultieren, die durch die simultane Stimulierung (chemische, elektrische oder optische Inputs) großer Molekülensembles in Lösung hervor-



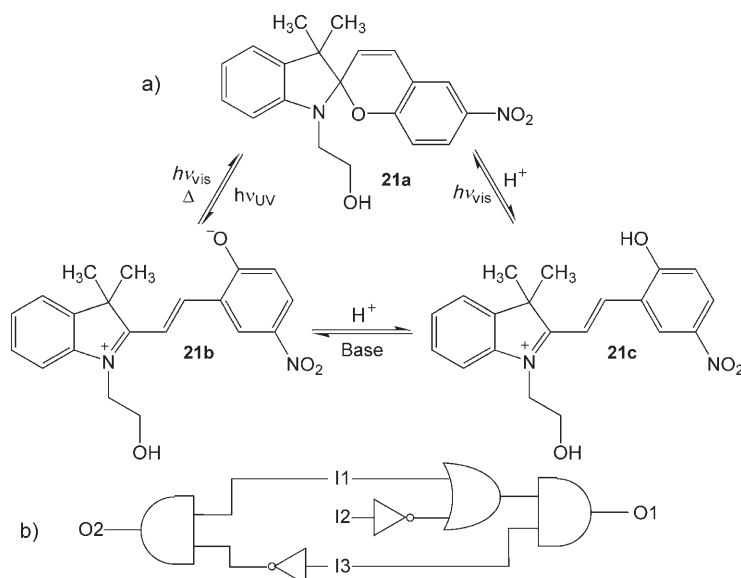
Schema 15. Konzept für Logikschaltkreise, das auf photosensibilisierter oxidativer DNA-Spaltung basiert.

gerufen werden. Deshalb sind diese Beispiele zwar Demonstrationen des Prinzips an sich, bieten jedoch keine unmittelbare Lösung des Problems der Miniaturisierung. Weiterhin basieren die meisten Systeme nicht auf Input/Output-Homogenität, was heißt, dass z. B. ein optisches Input-Signal ein optisches Output-Signal ausreichender Intensität erzeugen sollte, das ein zweites Logikgatter betreiben kann usw. Einige der beschriebenen volloptischen Systeme können diese Bedingung erfüllen, während dies für die oft anzutreffende Kombination aus chemischem Input und optischem Output ganz klar nicht der Fall ist.

Wie können Logikgatter miteinander kommunizieren? Dies ist eine der zentralen Fragen bei der Entwicklung molekularer Computer. Die Kommunikation zwischen Gattern, wobei der Output eines Logikelements den Input eines anderen darstellt, ist notwendig für ein flexibles und modulares Design komplexer Logikschaltkreise. Auf den ersten Blick könnte dieses Problem – zumindest teilweise auf der Ebene elementarer Operationen – durch die Implementierung von rekonfigurierbaren und überlagerten Logikfunktionen in unimolekularen Systemen umgangen werden, was auch bei einigen der hier diskutierten Beispiele erforscht wurde. Findige Chemiker waren sogar in der Lage, Systeme zu entwickeln, deren Logikverhalten bis zu 20 elementare Gatter integriert.^[47] Dies wurde durch die Verknüpfung (wiring) von Logikelementen erreicht, was ohne Zweifel ein grundlegendes Problem auf dem Weg zu molekularen Computern darstellt. Die Verknüpfung durch optische Signalübertragung könnte ein interessanter Ansatz sein; optische Signale ermöglichen im Vergleich zu elektrischen Signalen (siehe unten) prinzipiell eine drastische Verkürzung von Rechenzeiten durch die parallele Verarbeitung von multiplen Datenströmen. Dies beruht auf dem (anders als bei elektrischen Signalen) wechselwirkungsfreien Verhalten optischer Signale.

Vor diesem Hintergrund haben Raymo et al. mehrere Beispiele von optischer Verknüpfung beschrieben, die auf der Reabsorption emittierter Photonen aromatischer Fluorophore (z. B. Pyren) in Abhängigkeit des Zustandes eines photo- und acidochromen Schalters **21a–c** (Schema 16)^[48] beruhen.^[49] Diese und ähnliche Untersuchungen resultierten in interessanten optischen Kommunikationsnetzen mit integrierter Logik sowie der Demonstration eines modularen Ansatzes zur Verknüpfung von Logikgattern.^[47,50] Dennoch sollte bedacht werden, dass Licht ein multidirektionales Signal ist, und dass die spezifische Kommunikation zwischen zwei Molekülen über einen zufälligen Emissions/Reabsorptions-Mechanismus nicht sehr effizient ist.

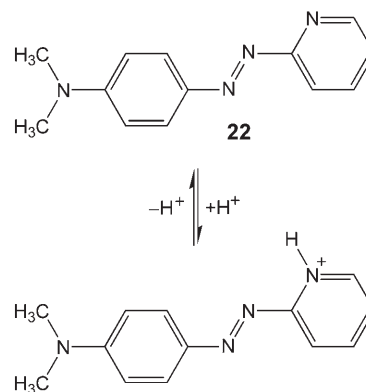
Die Verknüpfung durch schnellen intermolekularen Energietransfer zwischen zwei Halbaddierern wurde von Levine und Mitarbeitern untersucht; sie entwickelten einen Volladdierer, der auf **10** und **11** basiert.^[13] Es ist davon auszugehen, dass die Verbrückung von Energiedonor/Energieakzeptor-Paaren durch starre Abstandhalter die Effizienz des Energietransfers verbessert. Im so genannten Superaustauschmechanismus sind Molekülorbitale des Abstandhalters aktiv einbezogen,^[51] was für eine orientierte Verknüpfung volloptischer Logikgatter genutzt werden könnte. Dadurch könnte auch der Nachteil des multidirektionalen Charakters



Schema 16. a) Molekularer Schalter mit drei Zuständen und b) entsprechende Darstellung des integrierten Logikschaltkreises. I1 = $h\nu_{UV}$, I2 = $h\nu_{vis}$, I3 = H^+ .

von Licht, der den Energietransfer über den trivialen Emissions/Reabsorptions-Mechanismus bestimmt, überwunden werden.

Raymo et al. entwickelten auf der Basis von **21a–c** auch eine Strategie zur Kommunikation zwischen molekularen Schaltern durch photoinduzierten Protonentransfer mit acidochromen Azopyridinen (z. B. **22**, Schema 17).^[52] Ein Nachteil der beschriebenen Beispiele ist die lange Antwortzeit im Bereich von Minuten bis zu Stunden. Guo et al. publizierten einen verwandten Ansatz mit einem Spiropyran und einem fluoreszierenden Pyrenschalter.^[53] Die Verwendung chemischer Spezies zur Codierung von Input- oder Output-Informationen und zur Kommunikation zwischen Logikgattern ist allerdings sehr begrenzt, da der Transport durch Diffusion in Lösung auf molekularer Ebene schwer zu steuern ist. Weiterhin werden während des Resets durch chemische Manipulationen Abfallprodukte akkumuliert, was die Anzahl der Schaltzyklen begrenzt. Darüber hinaus kann die Erzeugung chemischer Output-Signale zur Zerstörung des Logikgatters führen. Somit ist die Codierung von Input- und Output-Informationen in Form von chemischen Signalen eine sicherlich strittige Strategie.



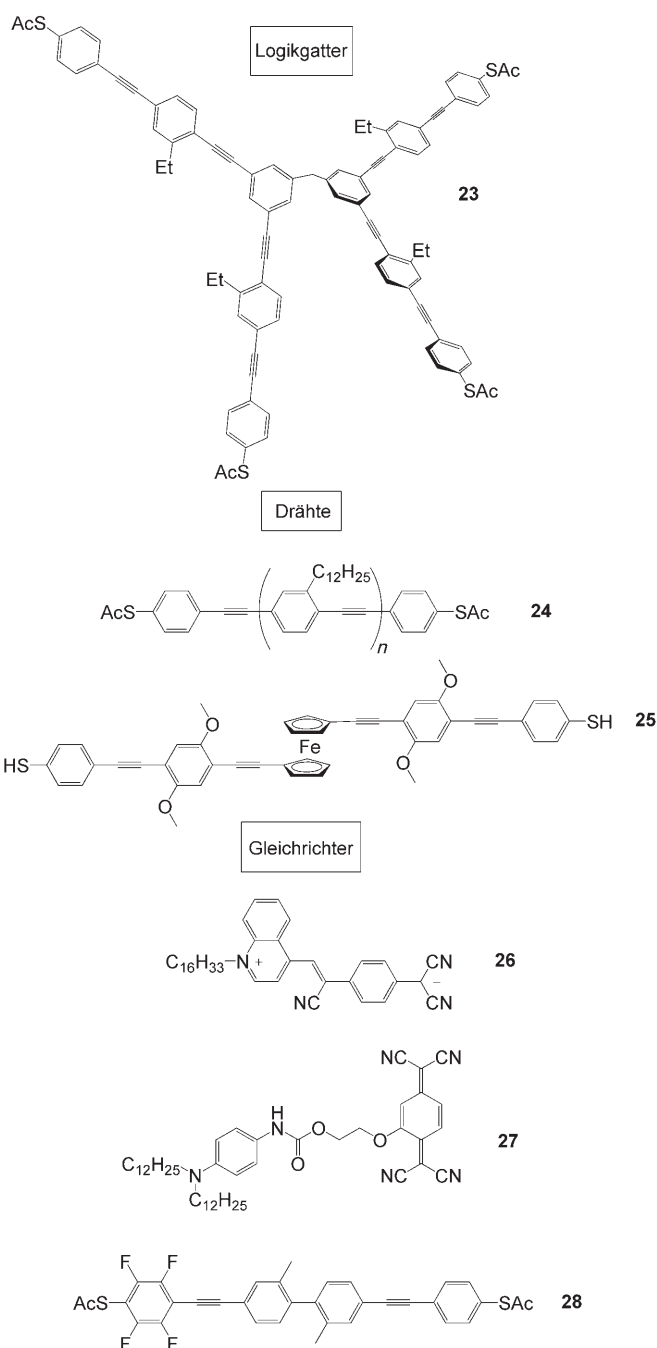
Schema 17. Protonierung des Azopyridinschalters **22**.

Ungeachtet ihrer Nachteile sollten chemische Ansätze für molekulare Logik nicht unterschätzt werden. Mehrere Aspekte wie Rekonfigurierbarkeit und überlagerte Logik beleuchten das Potenzial dieses noch relativ jungen Gebiets.^[7] Überlagerte Logik ist grundsätzlich unbekannt für elektronische Schaltkreise auf Siliciumbasis, wurde aber für optische molekulare Logiksysteme beschrieben, wobei verschiedene Output-Wellenlängen (Absorption, optische Durchlässigkeit, Fluoreszenz), die unterschiedlichen Logikgattern entsprechen, gleichzeitig beobachtet werden.^[12] Einige Kombinationen von überlagerten Logikgattern können zu Addieren oder Subtrahieren führen, wie z. B. für **5** (Absorption) oder **15** (Fluoreszenz) gezeigt wurde. Dennoch sollte klar sein, dass die Zukunft molekularer Logikelemente eng mit der Vermeidung von großen Molekülensembles in Lösung und der erfolgreichen Überführung von Logikprinzipien auf Festkörpermateriale und Polymere,^[33,41,54] Elektroden^[55–58] und begrenzte Umgebungen verbunden ist.^[31] Naturgemäß kompliziert das die Anwendung von chemischen Signalen, der Festphasenansatz sollte aber weniger problematisch für die Arbeitsweise von volloptischen molekularen Logikelementen^[13,15,30,59] oder solchen mit elektrischen Inputs und Outputs sein. Die zweite Variante führt geradewegs zum Gebiet der molekularen Elektronik.

Eine Stärke molekularer Elektronik ist die Input/Output-Homogenität, d. h., elektrische Signale werden genutzt, um Logikfunktionseinheiten zu adressieren und auszulesen. Ein weiterer Vorteil ist, dass von Natur aus Systeme betrachtet werden, die auf Elektrodenoberflächen oder zwischen metallischen Nanodrähten immobilisiert sind. Dies könnte ein praktikabler Weg sein, um das Problem der Kommunikation zwischen Gattern zu lösen, und auch die Frage beantworten, wie man Schnittstellen implementieren kann, die das Adressieren von Logikgattern von der makroskopischen Nutzerebene aus ermöglichen (siehe unten).

Heutzutage ist ein breites Spektrum funktionaler Moleküle, die elektronische Bausteine wie Gleichrichter,^[60,61] Drähte^[62,63] und Schalter^[55–57,64,65] nachahmen können, präparativ zugänglich und physikalisch umfassend charakterisiert (einige Strukturbeispiele finden sich in Schema 18). Auf molekularer Ebene bieten synthetische Kombinationen von Gleichrichtern und molekularen Drähten eine akzeptable Lösung für die Integration von Logikgattern in unimolekulare Schaltkreise. Ellenbogen et al. verfolgten diese Strategie zum Design von molekularen AND-, XOR- und OR-Gattern (Schema 19) und kombinatorischen Logikschaltkreisen, die Halb- und Volladdiereroperationen ausführen können.^[65] Ihr Vorschlag war, molekulare Gleichrichter in ein Rückgrat von Oligo(phenylenethinyl)-Drähten vom Tour-Typ^[62] einzubetten, indem diese mit Elektronendonator- und Elektronenakzeptorgruppen substituiert werden, was auf dem Originalkonzept von Aviram und Ratner basiert.^[66]

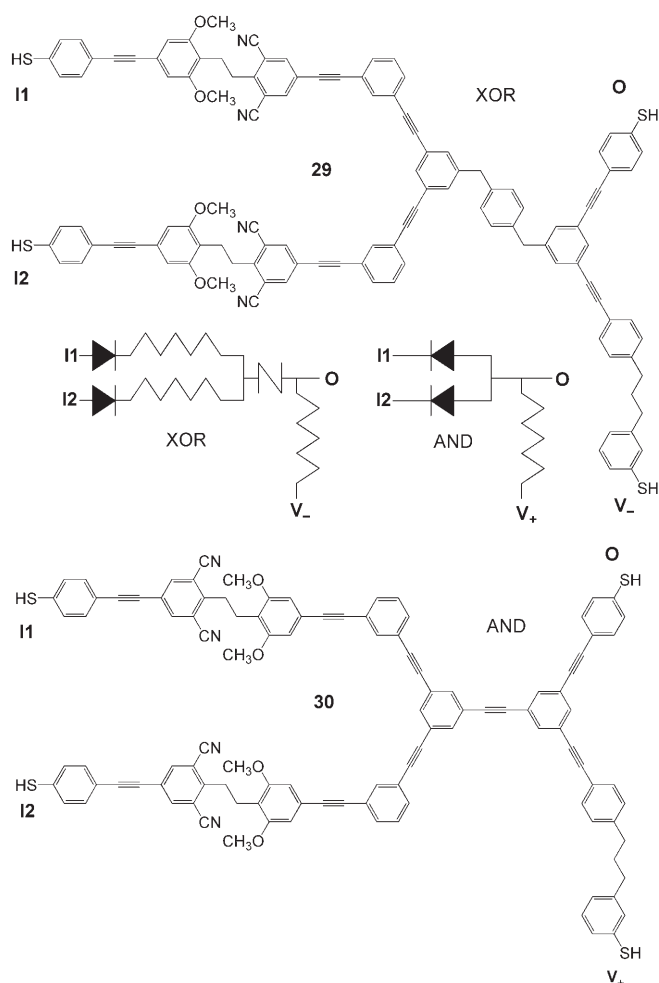
Auf dem Weg zur Miniaturisierung müssen zwei Punkte beachtet werden: a) die Realisierung von Logikfunktionen auf der Ebene von einzelnen oder wenigen Molekülen und b) die Anordnung von einzelnen funktionalen Molekülen in Funktionseinheiten mit hoher Schaltkreisdichte (ein Faktor von 10^6 – 10^7 im Vergleich mit herkömmlichen lithografischen Techniken kann abgeschätzt werden). In anderen Worten, für



Schema 18. Beispiele für molekulare Logikgatter, Drähte und Gleichrichter.

die Realisierung molekularer Computer werden Arrays von verdrahteten molekularen Komponenten benötigt, die selektiv von der makroskopischen Nutzerebene aus angesprochen werden können. Fungieren elektrische Signale als Input und Output, erfordert das Design solcher Arrays die Verdrahtung der Gatter mit Nanoelektroden, da ein flexibles Design komplexer molekularer Logikelemente mittels klassischer organischer Synthese höchst ineffizient wäre.

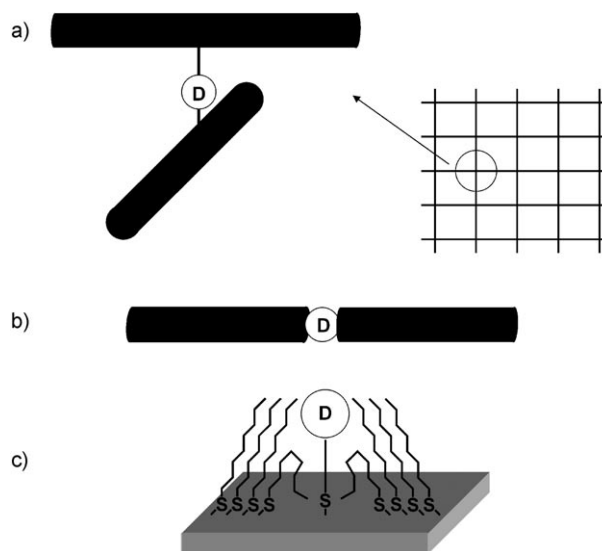
Um die beschriebenen Ziele zu erreichen, kommen unterschiedliche Strategien in der molekularen Elektronik zum Einsatz. Eine Möglichkeit ist die Immobilisierung von ein-



Schema 19. Logikgatter, die auf der Kombination von molekularen Gleichrichtern und Drähten beruhen, und ihre elektronischen Äquivalente. Die Gatter können modular kombiniert werden, was zu unimolekularen Halb- und Volladdierern führt.^[65]

zelen oder wenigen Molekülen in einem nanometergroßen Abstand zwischen zwei Elektroden (Schema 20). Zahlreiche Untersuchungen widmeten sich dem Verständnis und der Verbesserung der Kontakte zwischen Metallelektroden und Molekülen. So wurden Einzelmoleküle in theoretischen und experimentellen Untersuchungen auf ihre elektrische Leitfähigkeit, ihre Diodenfunktion und ihr Logikverhalten getestet, um nur einige relevante Beispiele zu nennen.^[61,63,67,68] Jedoch müssen potenzielle Probleme wie die Kontrolle von Zahl, Reinheit und Konfiguration der Moleküle sowie die Fabrikation von Nanodrähten weitergehend bearbeitet werden. Die in Schema 20a gezeigte Querbalkenstruktur wurde als mögliche Architektur für ein elektrisch verdrahtetes Array vorgeschlagen, in dem jede molekulare Funktionseinheit individuell angesprochen werden kann.^[56]

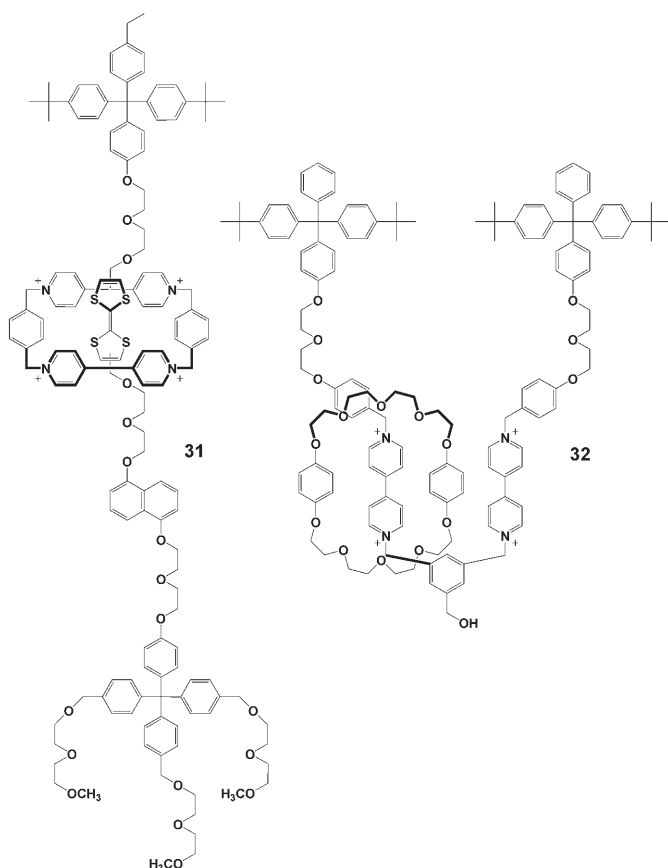
Andere Strategien nutzen die Ordnung von molekularen Funktionseinheiten auf makroskopischen Elektroden durch Langmuir-Blodgett-Physisorption oder die Bildung von selbstorganisierten Monoschichten (SAM) durch kovalente Anbindung (z.B. Thiole auf Goldoberflächen, Schema 20c). Auf solchen modifizierten Oberflächen können Einzelmole-



Schema 20. Beispiele für Architekturen, die auf Kombinationen von molekularen Funktionseinheiten D (z. B. Logikgatter, Schalter, Drähte oder Gleichrichter) und Elektroden (in schwarz oder grau) basieren: a) Querbalkenstruktur, b) Molekül/Metall-Verbindung, c) selbstorganisierte Monoschicht auf einer Goldelektrode, elektrisch isoliert durch lange Alkylketten.

küle durch Rastertunnel- (STM) und Rasterkraftmikroskopie (AFM) visualisiert und manipuliert werden. Die Wechselwirkung zwischen Logikfunktionseinheit und makroskopischer Schnittstelle könnte durch molekulare Drähte vermittelt werden, deren selektive Adressierung durch STM von Tour et al. demonstriert wurde.^[68] Die Arbeitsgruppen um Stoddart und Heath verwendeten [2]Rotaxane als supramolekulare Strukturen,^[55–57] die als Langmuir-Blodgett-Filme auf Goldelektroden organisiert und elektrisch geschaltet werden können. So können z.B. XOR- (31)^[57] und AND-Logikfunktionen^[55] (32) implementiert werden. Erwähnenswert ist, dass bei Integration beider Gatter in eine Funktionseinheit ein Halbaddierer erhalten werden könnte. Ungeachtet der Fortschritte auf dem Gebiet der molekularen Elektronik müssen zukünftig allerdings noch viele mögliche Probleme wie Defekttoleranz und Wärmeabfuhr in Anordnungen mit hoher Schaltkreisdichte noch detaillierter untersucht werden. Auch eine gelegentliche Zersetzung von einzelnen Molekülen muss berücksichtigt werden; eine Lösung könnte hier sein, dass man die logische Antwort von mehr als einem Molekül abhängig macht.

Bis jetzt haben wir die Verknüpfung von Logikelementen durch photophysikalische Prozesse, chemische Reaktionen (Protonierung), molekulare Drähte und metallische Nanoelektroden betrachtet. Eine möglicherweise sehr leistungsfähige Strategie, die eine große Diversität und hohe „präparative“ Flexibilität verspricht, hat bisher hingegen weniger Beachtung gefunden: die Anordnung und Verknüpfung von Logikgattern unter Nutzung von Grundprinzipien supramolekularer Wechselwirkungen, z.B. Wasserstoffbrücken, elektrostatische Wechselwirkungen, Metall-Ligand-Wechselwirkungen, Ladungstransferwechselwirkungen, π - π -Wechselwirkungen usw. Das verfügbare Reservoir von optimierten photo- oder elektroaktiven molekularen Bausteinen könnte



den Zugang zu einer Vielzahl von maßgeschneiderten Funktionseinheiten eröffnen. Photoinduzierter Elektronen- und Energietransfer in nichtkovalent gekoppelten Donor-Akzeptor-Supramolekülen wurde mehrfach diskutiert und führte zum Vorschlag molekularer Drähte auf der Basis eines modularen supramolekularen Ansatzes.^[69] In ausgedehnten supramolekularen Arrays müssen Elektronen und elektronische Anregungsenergie kontrolliert werden. Erste Beispiele für die Richtungskontrolle von Elektronen- und Energietransfer zeigen, dass dies im Prinzip möglich ist.^[70]

Interessanterweise gleichen die metallosupramolekularen Gitter von Lehn et al. auf der supramolekularen Ebene der in Schema 20a gezeigten Querbalkenstruktur.^[71] Experimente mit Rastertunnelmikroskopie (STM) und Rastertunnelspektroskopie (STS) haben ergeben, dass sich individuelle Metallionenzentren in diesen Arrays adressieren lassen.^[72] Diese ersten Resultate und die vielfältigen elektronischen und optischen Eigenschaften von Übergangsmetallionen legen eine Anwendung der gitterartigen Komplexstrukturen in der molekularen Elektronik nahe.

Eine von der molekularen Elektronik konzeptuell verschiedene Vorgehensweise ist die unimolekulare Implementierung einfacher und kombinatorischer Logikfunktionen in einzelnen oder wenigen Molekülen, die durch ultraschnelle Pump-Probe-Laserspektroskopie adressiert werden. Einige Aspekte dieser Strategie wurden in Abschnitt 3 im Kontext von Addierern und möglichen Strategien zur Verknüpfung von Logikgattern diskutiert. Diese Strategie birgt noch einen weiteren interessanten Vorteil, nämlich ihr Potenzial zur

Miniaturisierung. Mit Einzelmolekülspektroskopie^[73] konnte nachgewiesen werden, dass einzelne Moleküle wiederholt photophysikalische Prozesse durchlaufen können. Weiterhin ermöglichen empfindliche Detektionsmethoden, z.B. die Registrierung photoionisierter Fragmente (vgl. Beispiel 9), das Arbeiten mit wenigen Molekülen. Die Implementierung von molekularer Logik innerhalb dieser Strategie beruht auf molekularen photophysikalischen und photochemischen Prozessen (Fluoreszenz, Photoionisierung, Photoisomerisierung, Photodissoziation, Multiphotonenprozesse).^[6, 13, 23, 74] Auf dieser Grundlage wurden einfache Logikgatter, kombinatorische Logikschaltkreise (Addierer) und eine komplexere Zustandsmaschine mit einem internen Speicher entwickelt.^[75] Es muss allerdings bedacht werden, dass diese Experimente bis jetzt zumeist auf die Gasphase begrenzt sind. Es dürfte noch ein weiter Weg bis hin zu Funktionseinheiten sein, mit denen sich die oben diskutierten Aspekte wie Verknüpfung (wiring) und Nutzerschnittstellen in praktischer Weise angehen lassen.

Ein weniger verwandtes, aber vielversprechendes Konzept ist der Quantencomputer.^[76] Im klassischen Computerkonzept kann ein Bit nur in einem von zwei verschiedenen Zuständen existieren: 0 oder 1. Ein Quantenbit (qubit) existiert jedoch nicht nur in diesen klassischen Zuständen, sondern auch in deren kohärenter Überlagerung, die man sich als 0 in einem Universum und als 1 in einem anderen Universum vorstellen kann. Demzufolge wird jede Operation mit einem Quantenbit mit beiden Werten parallel ausgeführt, was als Quantenparallelität bekannt ist. Entsprechend wird eine Operation an einem n -Quantenbitsystem mit 2^n Werten gleichzeitig realisiert, was einen Quantencomputer zu einem leistungsstarken Werkzeug für die schnelle Verarbeitung großer Zahlen macht. Bemerkenswerterweise sind chemische Systeme, die zu überlagerter Logik fähig sind, ein in diesem Aspekt zum Quantencomputer verwandtes Beispiel aus der klassischen molekularen Welt.^[12] Das Hauptproblem des Quantencomputers ist seine Instabilität, die auf Dekohärenz zurückzuführen ist. Sobald ein kohärenter Zustand mit seiner Umgebung wechselwirkt, z.B. beim Auslesen des Rechenresultats, kommt es zu Dekohärenz und Entartung zu einem der klassischen Zustände 0 oder 1. Als Konzept ist der Quantencomputer also zwar leistungsstark, aber wegen der äußerst anfälligen Natur des Quantenbits bleibt abzuwarten, ob er eine Zukunft als allgemein anwendbares Desktopgerät haben wird.

7. Schlussfolgerungen

In diesem Kurzaufsatz wurden molekulare, supramolekulare und biokompatible Strategien zum Aufbau von Logikelementen mit Addier- und Subtrahierfunktionen vorgestellt. Verschiedene Aspekte, wie die Vermeidung von Interferenzen von Logikgattern durch Implementierung in einer einzelnen Verbindung, das Reset von Logikfunktionseinheiten und die Nutzung von optischen Input- und Output-Signalen, wurden besprochen. Die vorgestellten Strategien wurden auf ihre Umsetzbarkeit vor dem Hintergrund alternativer Konzepte für molekulare Computer analysiert. Als

Hauptprobleme wurden speziell die Reduzierung von großen Molekülensembles auf wenige Moleküle, die Immobilisierung in Festkörpern, die Kommunikation zwischen Logikgattern und die selektive Adressierung von Logikgattern von der makroskopischen Nutzerebene aus identifiziert.

Es ist sicher schwierig vorherzusagen, welche Strategie schließlich entscheidend für die Entwicklung molekularer Computer sein wird. Ansätze für molekulare Logik unter Anwendung von chemischen und optischen Signalen stützen sich auf eine breite Basis lange bekannter chemischer Konzepte und das Verständnis von supramolekularen Wechselwirkungen. Diese interessanten Laborexperimente haben bis jetzt noch nicht die nötige Reife erreicht, um einen molekularen Computer in greifbare Nähe zu rücken, liefern aber immerhin Beispiele dafür, wie man bewährte Chemie mit neuen Augen sehen kann.

Molekulare Elektronik scheint hier schon fortgeschrittener. Die Kommunikation zwischen Logikgattern, die selektive Adressierung von individuellen molekularen Logikelementen und die Entwicklung von Strategien für die Implementierung von Schnittstellen sind starke Triebkräfte für dieses Gebiet. Die von Stoddart und Heath beschriebenen Logikgatter auf der Basis von [2]Rotaxanen als supramolekularen Spezies, die auf Metallelektroden selbstorganisiert werden, sind schöne Beispiele für die Früchte dieser Arbeiten.

Es könnte eine solche Kombination aus molekularer Elektronik und klassischen chemischen Konzepten sein, die letztlich zum Erfolg führen wird. Wegen ihres Potenzials für parallele Datenverarbeitung sollte aber auch die optische Signalübertragung nicht vernachlässigt werden. Dazu müssen allerdings Strategien zur Steuerung von optischen Signalen und Anregungsenergie entwickelt und in das Konzept molekularer Logik eingebunden werden.

Wenn wir uns einen Computer vorstellen, denken wir meist an eine elektronische Maschine. Wir sollten aber nicht vergessen, dass der menschliche Körper hoch effiziente Informationsverarbeitung betreibt, die letztlich auf chemischen, optischen und auch elektrischen Signalen beruht; ein Beispiel hierfür ist der Sehprozess. Wir sollten also gegenüber jedem Ansatz aufgeschlossen sein, der uns näher an molekulare Computer führen könnte.

U.P. dankt dem Spanischen Ministerium für Bildung und Wissenschaft, Madrid, für ein Ramón-y-Cajal-Stipendium und dem Institut für Chemische Technologie, Valencia, für finanzielle Unterstützung.

Eingegangen am 28. September 2006,
veränderte Fassung am 19. Januar 2007

Seit Veröffentlichung als Early View in der *Angewandten Chemie* wurden an diesem Beitrag noch leichte Veränderungen vorgenommen. Die Redaktion.

Online veröffentlicht am 27. März 2007

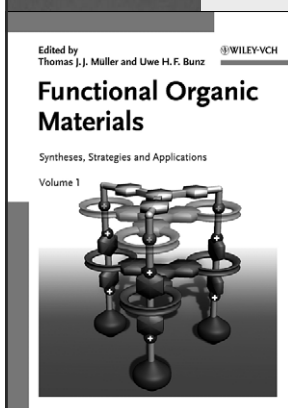
- [1] a) V. Balzani, A. Credi, F. M. Raymo, J. F. Stoddart, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 3484; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3348; b) V. Balzani, A. Credi, M. Venturi, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 5524.

- [2] P. Ball, *Nature* **2000**, *406*, 118.
[3] A. Aviram, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 5687.
[4] A. P. de Silva, H. Q. N. Gunaratne, C. P. McCoy, *Nature* **1993**, *364*, 42.
[5] a) A. P. de Silva, N. D. McClenaghan, C. P. McCoy in *Molecular Switches* (Hrsg.: B. L. Feringa), Wiley-VCH, Weinheim, **2001**, S. 339; b) A. R. Pease, J. F. Stoddart, *Struct. Bonding (Berlin)* **2001**, *99*, 189; c) F. M. Raymo, *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 401; d) V. Balzani, A. Credi, M. Venturi, *Molecular Devices and Machines*, Wiley-VCH, Weinheim, **2003**; e) V. Balzani, A. Credi, M. Venturi, *ChemPhysChem* **2003**, *4*, 49; f) A. P. de Silva, Y. Leydet, C. Lincheneau, N. D. McClenaghan, *J. Phys. Condens. Matter* **2006**, *18*, S1847.
[6] D. Steinitz, F. Remacle, R. D. Levine, *ChemPhysChem* **2002**, *3*, 43.
[7] A. P. de Silva, N. D. McClenaghan, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 574.
[8] I. K. Cheah, S. J. Langford, M. J. Latter, *Supramol. Chem.* **2005**, *17*, 121.
[9] a) G. J. Brown, A. P. de Silva, S. Pagliari, *Chem. Commun.* **2002**, 2461; b) A. P. de Silva, *Nat. Mater.* **2005**, *4*, 15.
[10] A. Credi, V. Balzani, S. J. Langford, J. F. Stoddart, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 2679.
[11] A. P. de Silva, N. D. McClenaghan, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 3965.
[12] A. P. de Silva, N. D. McClenaghan, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 4935.
[13] F. Remacle, S. Speiser, R. D. Levine, *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 5589.
[14] S. J. Langford, T. Yann, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 11198.
[15] J. Andréasson, G. Kodis, Y. Terazono, P. A. Liddell, S. Bandyopadhyay, R. H. Mitchell, T. A. Moore, A. L. Moore, D. Gust, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 15926.
[16] X. Guo, D. Zhang, G. Zhang, D. Zhu, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 11942.
[17] D. Margulies, G. Melman, C. E. Felder, R. Arad-Yellin, A. Shanzer, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 15400.
[18] A. Okamoto, K. Tanaka, I. Saito, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 9458.
[19] D. Margulies, G. Melman, A. Shanzer, *Nat. Mater.* **2005**, *4*, 768.
[20] F. Li, M. Shi, C. Huang, L. Jin, *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 3015.
[21] D.-H. Qu, Q.-C. Wang, H. Tian, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 5430; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 5296.
[22] D. Margulies, G. Melman, A. Shanzer, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 4865.
[23] F. Remacle, R. Weinkauf, R. D. Levine, *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 177.
[24] Y. Liu, W. Jiang, H.-Y. Zhang, C.-J. Li, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 14231.
[25] R. Baron, O. Lioubashevski, E. Katz, T. Niazov, I. Willner, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 1602; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 1572.
[26] Y. Zhou, H. Wu, L. Qu, D. Zhang, D. Zhu, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 15676.
[27] a) F. Pina, M. J. Melo, M. Maestri, P. Passaniti, V. Balzani, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 4496; b) G. Bergamini, C. Saudan, P. Ceroni, M. Maestri, V. Balzani, M. Gorka, S.-K. Lee, J. van Heyst, F. Vögtle, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 16466; c) K. Szaciłowski, W. Macyk, G. Stochel, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 4550.
[28] L. F. O. Furtado, A. D. P. Alexiou, L. Gonçalves, H. E. Toma, K. Araki, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 3215; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3143.
[29] a) A. P. de Silva, H. Q. N. Gunaratne, C. P. McCoy, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 7891; b) A. P. de Silva, G. D. McClean, S. Pagliari, *Chem. Commun.* **2003**, 2010; c) J. F. Callan, A. P. de Silva, N. D. McClenaghan, *Chem. Commun.* **2004**, 2048; d) S. Uchiyama, N. Kawai, A. P. de Silva, K. Iwai, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 3032; e) J. Andréasson, Y. Terazono, B. Albinsson, T. A. Moore, A. L. Moore, D. Gust, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 7763; *Angew. Chem.*

- Int. Ed.* **2005**, *44*, 7591; f) B. Bag, P. K. Bharadwaj, *Chem. Commun.* **2005**, 513; g) S. J. M. Koskela, T. M. Fyles, T. D. James, *Chem. Commun.* **2005**, 945; h) D. C. Magri, G. J. Brown, G. D. McClean, A. P. de Silva, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 4950; i) G. Zhang, D. Zhang, Y. Zhou, D. Zhu, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 3970.
- [30] M. Andersson, L. E. Sinks, R. T. Hayes, Y. Zhao, M. R. Wasielewski, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 3247; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 3139.
- [31] S. Uchiyama, G. D. McClean, K. Iwai, A. P. de Silva, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 8920.
- [32] a) 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; b) T. Gunnlaugsson, D. A. Mac Dónail, D. Parker, *Chem. Commun.* **2000**, 93; c) T. Gunnlaugsson, D. A. Mac Dónail, D. Parker, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 12866; d) K. Ruck, A. Koval'chuk, J. L. Bricks, J. L. Slominskii, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 6205; e) M. de Sousa, M. Kluciar, S. Abad, M. A. Miranda, B. de Castro, U. Pischel, *Photochem. Photobiol. Sci.* **2004**, *3*, 639; f) S. H. Lee, J. Y. Kim, S. K. Kim, J. H. Lee, J. S. Kim, *Tetrahedron* **2004**, *60*, 5171; g) X. Guo, D. Zhang, H. Tao, D. Zhu, *Org. Lett.* **2004**, *6*, 2491; h) J.-M. Montenegro, E. Perez-Inestrosa, D. Collado, Y. Vida, R. Suau, *Org. Lett.* **2004**, *6*, 2353; i) S. Banthia, A. Samanta, *Eur. J. Org. Chem.* **2005**, 4967; j) D. Jiménez, R. Martínez-Máñez, F. Sancenón, J. V. Ros-Lis, J. Soto, A. Benito, E. García-Breijo, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 2393; k) A. Petitjean, N. Kyritsakas, J.-M. Lehn, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 6818; l) M. de Sousa, B. de Castro, S. Abad, M. A. Miranda, U. Pischel, *Chem. Commun.* **2006**, 2051.
- [33] D. A. Leigh, M. A. F. Morales, E. M. Pérez, J. K. Y. Wong, C. G. Saiz, A. M. Z. Slawin, A. J. Carmichael, D. M. Haddleton, A. M. Brouwer, W. J. Buma, G. W. H. Worpel, S. León, F. Zerbetto, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 3122; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 3062.
- [34] S. D. Straight, J. Andréasson, G. Kodis, S. Bandyopadhyay, R. H. Mitchell, T. A. Moore, A. L. Moore, D. Gust, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 9403.
- [35] A. Coskun, E. Deniz, E. U. Akkaya, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 5187.
- [36] P. A. Liddell, G. Kodis, J. Andréasson, L. de la Garza, S. Bandyopadhyay, R. H. Mitchell, T. A. Moore, A. L. Moore, D. Gust, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 4803.
- [37] S. Speiser, *J. Lumin.* **2003**, *102–103*, 267.
- [38] S. J. Langford, T. Yann, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 14951.
- [39] a) M. N. Stojanovic, T. E. Mitchell, D. Stefanovic, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 3555; b) A. Saghatelian, N. H. Völcker, K. M. Guckian, V. S.-Y. Lin, M. R. Ghadiri, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 346; c) H. Yan, L. Feng, T. H. LaBean, J. H. Reif, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 14246; d) M. N. Stojanovic, S. Semova, D. Kolpashchikov, J. Macdonald, C. Morgan, D. Stefanovic, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 6914; e) D. M. Kolpashchikov, M. N. Stojanovic, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 11348; f) X. Chen, Y. Wang, Q. Liu, Z. Zhang, C. Fan, L. He, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 1791; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 1759; g) J. Liu, Y. Lu, *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 1667; h) G. Seelig, D. Soloveichik, D. Y. Zhang, E. Winfree, *Science* **2006**, *314*, 1585.
- [40] M. N. Stojanovic, D. Stefanovic, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 6673.
- [41] Y. Weizmann, R. Elnathan, O. Lioubashevski, I. Willner, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 12666.
- [42] H. Lederman, J. Macdonald, D. Stefanovic, M. N. Stojanovic, *Biochemistry* **2006**, *45*, 1194.
- [43] R. J. Amir, M. Popkov, R. A. Lerner, C. F. Barbas III, D. Shabat, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 4452; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 4378.
- [44] R. Baron, O. Lioubashevski, E. Katz, T. Niazov, I. Willner, *Org. Biomol. Chem.* **2006**, *4*, 989.
- [45] a) G. Ashkenasy, M. R. Ghadiri, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 11140; b) S. Muramatsu, K. Kinbara, H. Taguchi, N. Ishii, T. Aida, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 3764.
- [46] R. Baron, O. Lioubashevski, E. Katz, T. Niazov, I. Willner, *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 8548.
- [47] K. Szaciłowski, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 2520.
- [48] a) F. M. Raymo, S. Giordani, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 4651; b) F. M. Raymo, S. Giordani, A. J. P. White, D. J. Williams, *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 4158.
- [49] a) F. M. Raymo, S. Giordani, *Org. Lett.* **2001**, *3*, 1833; b) F. M. Raymo, S. Giordani, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 2004.
- [50] F. M. Raymo, S. Giordani, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2002**, *99*, 4941.
- [51] S. Speiser, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 1953.
- [52] a) F. M. Raymo, S. Giordani, *Org. Lett.* **2001**, *3*, 3475; b) F. M. Raymo, R. J. Alvarado, S. Giordani, M. A. Cejas, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 2361.
- [53] X. Guo, D. Zhang, Y. Zhou, D. Zhu, *Chem. Phys. Lett.* **2003**, *375*, 484.
- [54] a) J. Matsui, M. Mitsuishi, A. Aoki, T. Miyashita, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 2374; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 2272; b) S. Giordani, F. M. Raymo, *Org. Lett.* **2003**, *5*, 3559; c) A. P. de Silva, M. R. James, B. O. F. McKinney, D. A. Pears, S. M. Weir, *Nat. Mater.* **2006**, *5*, 787.
- [55] C. P. Collier, E. W. Wong, M. Belohradský, F. M. Raymo, J. F. Stoddart, P. J. Kuekes, R. S. Williams, J. R. Heath, *Science* **1999**, *285*, 391.
- [56] A. R. Pease, J. O. Jeppesen, J. F. Stoddart, Y. Luo, C. P. Collier, J. R. Heath, *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 433.
- [57] 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.
- [58] R. Gill, F. Patolsky, E. Katz, I. Willner, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 4630; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 4554.
- [59] A. S. Lukas, P. J. Bushard, M. R. Wasielewski, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 2440.
- [60] a) C. Zhou, M. R. Deshpande, M. A. Reed, L. Jones II, J. M. Tour, *Appl. Phys. Lett.* **1997**, *71*, 611; b) R. M. Metzger, B. Chen, U. Höpfner, M. V. Lakshmikantham, D. Vuillaume, T. Kawai, X. Wu, H. Tachibana, T. V. Hughes, H. Sakurai, J. W. Baldwin, C. Hosch, M. P. Cava, L. Brehmer, G. J. Ashwell, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 10455; c) R. M. Metzger, *Acc. Chem. Res.* **1999**, *32*, 950.
- [61] M. Elbing, R. Ochs, M. Koentopp, M. Fischer, C. von Hänisch, F. Weigend, F. Evers, H. B. Weber, M. Mayor, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2005**, *102*, 8815.
- [62] J. M. Tour, *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 791.
- [63] S. A. Getty, C. Engtrakul, L. Wang, R. Liu, S.-H. Ke, H. U. Baranger, W. Yang, M. S. Fuhrer, L. R. Sita, *Phys. Rev. B* **2005**, *71*, 241401.
- [64] J. M. Tour, M. Kozaki, J. M. Seminario, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 8486.
- [65] J. C. Ellenbogen, J. C. Love, *Proc. IEEE* **2000**, *88*, 386.
- [66] A. Aviram, M. A. Ratner, *Chem. Phys. Lett.* **1974**, *29*, 277.
- [67] a) L. A. Bumm, J. J. Arnold, M. T. Cygan, T. D. Dunbar, T. P. Burgin, L. Jones II, D. L. Allara, J. M. Tour, P. S. Weiss, *Science* **1996**, *271*, 1705; b) S. Ami, M. Hliwa, C. Joachim, *Chem. Phys. Lett.* **2003**, *367*, 662.
- [68] M. T. Cygan, T. D. Dunbar, J. J. Arnold, L. A. Bumm, N. F. Shedlock, T. P. Burgin, L. Jones II, D. L. Allara, J. M. Tour, P. S. Weiss, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 2721.
- [69] a) M. D. Ward, *Chem. Soc. Rev.* **1997**, *26*, 365; b) J. M. Haider, Z. Pikramenou, *Chem. Soc. Rev.* **2005**, *34*, 120.
- [70] a) S. Serroni, S. Campagna, R. Pistone Nascone, G. S. Hanan, G. J. E. Davidson, J.-M. Lehn, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 3523; b) N. Armaroli, J.-F. Eckert, J.-F. Nierengarten, *Chem. Commun.* **2000**, 2105; c) S. Abad, M. Kluciar, M. A. Miranda, U. Pischel, *J. Org.*

- Chem.* **2005**, *70*, 10565; d) A. C. Benniston, *Chem. Soc. Rev.* **2004**, *33*, 573.
- [71] M. Ruben, J. Rojo, F. J. Romero-Salguero, L. H. Uppadine, J.-M. Lehn, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 3728; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 3644.
- [72] M. S. Alam, S. Strömsdörfer, V. Dremov, P. Müller, J. Kortus, M. Ruben, J.-M. Lehn, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 8109; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 7896.
- [73] W. E. Moerner, M. Orrit, *Science* **1999**, *283*, 1670.
- [74] K. L. Kompa, R. D. Levine, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2001**, *98*, 410.
- [75] F. Remacle, R. D. Levine, *J. Chem. Phys.* **2001**, *114*, 10239.
- [76] P. Ball, *Nature* **2006**, *440*, 398.

Wiley-VCH BOOK SHOP



T. Mueller / U. Bunz (eds.)
Functional Organic Materials
 Syntheses, Strategies and Applications

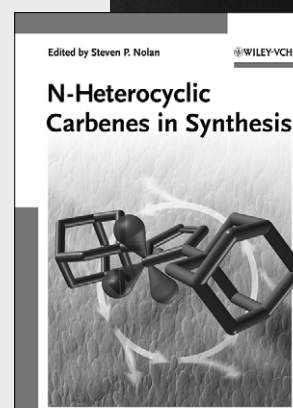
This timely overview focuses on target molecules that have shown interesting properties as materials or models in physics, biology and chemistry -- a unique concept allowing readers to select the right synthetic strategy for success.

approx. 630 pp, cl, € 249.00
 ISBN-10: 3-527-31302-8
 ISBN-13: 978-3-527-31302-0

S. P. Nolan (ed.)
N-Heterocyclic Carbenes in Synthesis

Written by leading international experts, this first handbook to focus solely on the application of NHCs in synthesis covers metathesis, organo-catalysis, oxidation and asymmetric reactions, along with experimental procedures. A valuable and practical source.

319 pp, cl, € 139.00
 ISBN-10: 3-527-31400-8
 ISBN-13: 978-3-527-31400-3



Prices are subject to change without notice.

You can order online via <http://www.wiley-vch.de>

Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA · POB 10 11 61 · D-69451 Weinheim, Germany
 Phone: 49 (0) 6201/606-400 · Fax: 49 (0) 6201/606-184 · E-Mail: service@wiley-vch.de

WILEY-VCH