

## Molekulare Logik mit Speicherfunktion\*\*

Uwe Pischel\*

Molekulare Datenverarbeitung · Molekulare Funktions-einheiten · Sequenzielle Logik · Speicherelemente · Tastaturschlösser

Der stetig wachsende Bedarf an immer leistungsfähigeren Komponenten für die Informationsverarbeitung ist durch das Gesetz von Moore beschrieben, das alle 18–24 Monate eine Verdopplung der Transistordichte in einem elektronischen Schaltkreis vorhersagt. Gegenwärtig genutzte lithographische Techniken für die Produktion von Mikrochips haben Grenzen bezüglich ihrer räumlichen Auflösung. Daher hat die Suche nach Alternativen ein erhöhtes Interesse an Bottom-up-Strategien, d.h. der Konstruktion von funktionellen (datenverarbeitenden) Einheiten aus molekularen Bausteinen, hervorgerufen. In Anbetracht der zentralen Rolle von logischen Funktionseinheiten in der Informationstechnologie hat die Entwicklung molekularer Systeme für logische Operationen spezielle Beachtung gefunden. Im Jahr 1993 haben de Silva und Mitarbeiter den prinzipiellen Nachweis geliefert, dass der universelle Charakter des Logikkonzepts dessen Umsetzung in bistabilen molekularen Systemen mit nicht-elektrischen Inputs und Outputs erlaubt.<sup>[1]</sup> Seither wurde molekulare Logik in viele Richtungen erweitert, was unter anderem funktionelle Integration, logische Rekonfiguration, reversible Logik, Resetting, volloptische Operationen und Signalkommunikation einschließt. Was mit einfachen Logikgattern wie AND, OR, INH, XOR usw. anfing, hat mittlerweile einen hohen Grad an Komplexität gewonnen und stellt molekulare Pendants für Addierer-Subtrahierer,<sup>[2]</sup> Enkoder-Dekoder<sup>[3]</sup> und Multiplexer-Demultiplexer bereit.<sup>[4]</sup>

Diese logischen Operationen haben gemeinsam, dass sie kombinatorischer Natur sind. Das heißt, dass zeitlich vorhergehende Applikationen von Inputs keinen Einfluss auf die Funktion der Komponente haben. Dagegen ist sequenzielle Logik eine Funktion von vorhergehenden Inputs, dem momentanen Zustand des Systems und den aktuellen Inputs. Sequenzielle Logik impliziert somit die Existenz einer Speicherfunktion. Diese Eigenschaft erfordert die Einführung von Rückkopplungsschleifen, die einen Ausgang eines Logikgatters mit einem seiner Eingänge verbinden (Abbildung 1).

dung 1). In der konventionellen Elektronik findet sequenzielle Logik Anwendung in Speicherelementen wie Flip-Flops, Latches und Registern. Eines der ersten Beispiele von noch

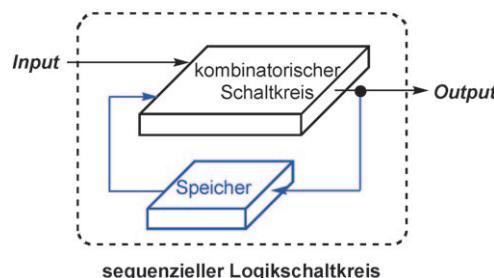


Abbildung 1. Allgemeine Darstellung eines sequenziellen Logikschaltkreises.

immer selten berichteter molekularer sequenzieller Logik ist ein von Raymo et al. beschriebenes OR-Gatter mit einer Rückkopplung. Dafür wurde eine Kombination aus zwei molekularen Schaltern benutzt: einem photochromen Spiropyran/Merocyanin-System und einem 4,4'-Pyridylpyridiniumderivat mit einem elektroaktiven protonierten Zustand.<sup>[5]</sup> Protonentransfer ermöglichte die Kommunikationen zwischen den Schaltern, und das gespeicherte Bit war für etwa 11 Stunden stabil. Kürzlich erzielte die Gruppe um van der Boom Fortschritte bei der Entwicklung höherer molekularer sequenzieller Logik, die die grundlegende Funktion eines molekularen Random-Access-Speichers (RAM) und eine Rekonfiguration zwischen kombinatorischer und sequenzieller Logik einschließt.<sup>[6]</sup> Die Resultate dieser Arbeiten werden später in diesem Highlight diskutiert.

Ein Tastaturschloss, wie es z.B. zur Nutzeridentifikation bei Geldautomaten verwendet wird, kann mit sequenzieller Logik realisiert werden. Im Jahr 2007 präsentierte die Gruppe um Shanzer das erste molekulare Tastaturschloss, das auf einer Pyren-Fluorescein-Diade mit einer Siderophorbrücke als Fe<sup>3+</sup>-Rezeptor basierte.<sup>[7]</sup> Die Fluoreszenzantwort des Systems beruht auf der Balance von Energietransfer zwischen beiden Chromophoren, pH-abhängiger Fluorescein-Emission und Fe<sup>3+</sup>-induzierter Fluoreszenzlösung. Durch die geschickte Ausnutzung eines pH-abhängigen kinetischen Effekts auf die Fe<sup>3+</sup>-Extraktion mit EDTA (Ethylenediaminetetraacetat) als konkurrierendem Liganden können Inputsequenzen (EDTA und Natriumacetat) mittels zugehörigem

[\*] Dr. U. Pischel

Department of Chemical Engineering, Physical Chemistry, and Organic Chemistry, University of Huelva  
Campus de El Carmen, s/n, 21071 Huelva (Spanien)  
Fax: (+ 34) 959-219-983  
E-Mail: uwe.pischel@diq.uhu.es

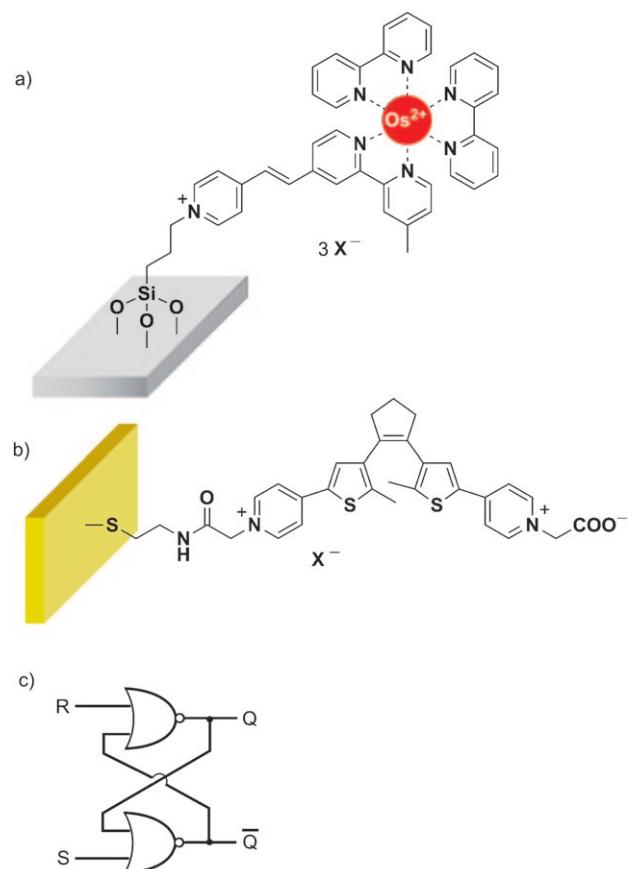
[\*\*] Diese Arbeit wurde durch das Spanische Ministerium für Wissenschaft und Innovation (CTQ2008-06777-C02-02/BQU) und die Andalusische Lokalregierung (FQM-3685) finanziell unterstützt.

Output in Form einer Fluorescein-Emission differenziert werden. Wenn die Lichtanregung des Pyren-Energiedonors als dritter Input definiert wird, erhält man eine dreistellige Identifikationsnummer. Von Nachteil ist, dass der kinetische Effekt bestimmte Zeitgrenzen für eine zweifelsfreie Differenzierung von Inputsequenzen bedingt.

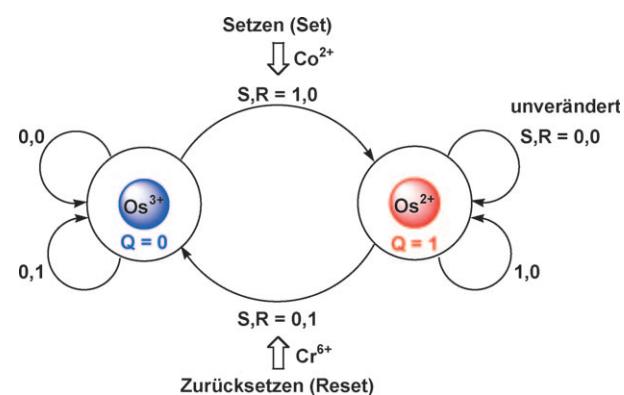
Eine volloptische Version eines molekularen Tastaturschlosses mit Resetfunktion wurde von den Gruppen um Gust und Andréasson präsentiert.<sup>[8]</sup> Die exklusive Anwendung von optischen Inputs und Outputs ermöglicht Fernoperation und ein sauberes Reset ohne Akkumulierung von chemischen Nebenprodukten. Zur Implementierung dieser Eigenschaft wurde eine Triade konzipiert, die sich aus Photochromen vom Fulgimid- (FG) und Dithienylethentyp (DTE) zusammensetzt, die mit einem zentralen fluoreszierenden Tetraarylporphyrin (P) verbunden sind. Verschiedene Wellenlängen, die die Isomerisierung der Photochrome initiieren, können als optische Inputs genutzt werden. Die Energietransferprozesse, an denen das Porphyrin beteiligt ist, werden durch den Zustand der photochromen Einheiten, d.h. offen (o) oder geschlossen (g), geschaltet, was zur Modulation des Fluoreszenzsignals führt. Es wurde gefunden, dass die Triade in der Konfiguration FG<sub>g</sub>-P-DTE<sub>o</sub> die stärkste P-Fluoreszenz zeigt. Ausgehend von FG<sub>o</sub>-P-DTE<sub>o</sub> wird diese Konfiguration nur gebildet, wenn sequenziell mit UV-Licht und dann rotem Licht bestrahlt wird. Grünes Breitbandlicht setzt das System in seinen Ausgangszustand zurück. Es ist erwähnenswert, dass Tastaturschlösser auch als AND-Prioritätslogikgatter (PAND) beschrieben werden können.

Die Gruppe um van der Boom präsentierte unlängst einen oberflächenimmobilisierten Os<sup>2+</sup>-Polypyridylkomplex (Schema 1 a), der als logisch aktive Monoschicht fungiert.<sup>[9]</sup> Das redoxaktive Metallzentrum kann bequem durch oxidierende und reduzierende Reagentien als Inputs angesprochen werden. Der Output wird als Änderung im Absorptionsspektrum registriert, was entweder bei Umwandlung von Os<sup>2+</sup> zu Os<sup>3+</sup> oder umgekehrt beobachtet wird. Mit dieser extrem vielseitigen Plattform können verschiedene Logikgatter (z.B. AND, NAND, OR, NOR, XOR, INHIBIT) und Schaltkreise realisiert werden. Während diese Funktionen kombinatorischer Logik entsprechen, waren die Autoren mit der gleichen Plattform nun auch in der Lage, sequenzielle Logikfunktionseinheiten zu implementieren.<sup>[6]</sup> Eine dieser Einheiten ist ein S-R-Latch, der zwei kreuzgekoppelte NOR-Gatter integriert (Schema 1 c) und das Basislement von statischen RAM-Speichern darstellt.

Im konkreten System ist der 1-Zustand ( $Q=1$ ) als hohe Absorption bei 496 nm definiert (Oxidationsstufe Os<sup>3+</sup>), während der 0-Zustand ( $Q=0$ ) dem Os<sup>3+</sup>-Komplex mit einer signifikant schwächeren Absorption bei dieser Wellenlänge entspricht. Die Inputs werden durch Co<sup>2+</sup> und Cr<sup>6+</sup> (pH < 1) für Set (S) und Reset (R) konstituiert. Wann immer der Set-Input aktiviert ist ( $S=1$ ), schreibt und speichert das System den binären 1-Zustand (Abbildung 2). Auf der anderen Seite wird dieser Zustand gelöscht und der 0-Zustand geschrieben und gespeichert, wenn der Reset-Input aktiviert ist ( $R=1$ ). Ein niedriges Signal für S und R führt zur Beibehaltung des momentanen Zustands ( $Q=0$  oder 1). Die Funktionseinheit speichert den Zustand wenigstens 10 Minuten, was weiterhin



**Schema 1.** a) Struktur eines oberflächenimmobilisierten Os<sup>2+</sup>-Polypyridylkomplexes (z.B. auf Glas). b) Goldelektrode, modifiziert mit einem DTE-Photoelektroschalter. c) Elektronisches Schema eines S-R-Latches.



**Abbildung 2.** Illustration der drei verschiedenen S,R-Inputs in Kombination mit den zwei möglichen momentanen Zuständen Q=0 und 1 der Os<sup>2+</sup>-Polypyridyl-Funktionseinheit. Man beachte, dass S,R=1,1 nicht erlaubt ist.

durch die Abwesenheit von Wasser verbessert werden könnte. Es konnte gezeigt werden, dass durch alternierende Aktivierung der S- und R-Inputs wenigstens 10 Schaltzyklen ohne wesentlichen Verlust der Funktionalität wiederholt werden können. Die konzeptuelle Flexibilität des Systems wurde weiterhin für die Realisierung von sequenzieller Logik mit drei Inputs ausgenutzt. Zu diesem Zweck wurde Ir<sup>3+</sup> als

zusätzlicher Input einbezogen. Überschneidungen zwischen kombinatorischer und sequenzieller Logik wurden durch logische Rekonfiguration der Monoschicht in Abhängigkeit vom statischen oder dynamischen Charakter des momentanen Systemzustands demonstriert.

Willner, Tian und Mitarbeiter beschrieben einen auf einer Goldelektrode immobilisierten elektrochemisch aktiven DTE-Photochrom (Schema 1b), der ebenfalls als S-R-Latch funktioniert.<sup>[10]</sup> Das System basiert auf der Elektrocyclisierung der offenen zur geschlossenen Form des DTE-Schalters ( $E = 0.35$  V; Reset-Input R) und, auf der anderen Seite, auf der photochemischen Rückisomerisierung zur offenen Form mit 570-nm-Licht (Set-Input S). Der Q-Zustand wird als cyclovoltammetrische Antwort des Schalters gelesen, die für die offene und geschlossene Form des Photochroms unterschiedlich ist.

Aufgrund der Bedeutung sequenzieller Logik in der konventionellen Elektronik ist ihr prinzipieller Nachweis auf molekularer Ebene ein wichtiger konzeptueller Fortschritt in Richtung molekularer Informationsverarbeitung. Das schließt Beispiele wie Tastaturschlösser,<sup>[7,8]</sup> S-R-Latches<sup>[6,10]</sup> oder eine von Remacle et al. beschriebene, komplett elektrochemisch gesteuerte Set-Reset-Maschine<sup>[11]</sup> basierend auf einem Kupfer[2]rotaxan ein. Für eventuelle Zukunftsanwendungen im Zusammenhang mit Datenverarbeitung ist es essenziell, dass der Übergang von Demonstrationen in Lösung zu Grenzflächen realisiert wird. Hier diskutierte oberflächenimmobilisierte Systeme (Schema 1a und b) gehen in die richtige Richtung, aber es warten weitere Herausforderungen wie die Verkettung (Kommunikation) verschiedener sequenzieller logischer Schichten. Das Zurücksetzen

(Resetting) sollte auch die Akkumulierung chemischer Nebenprodukte verhindern, was eventuell ein Problem für den stabilen Langzeitbetrieb von Funktionseinheiten darstellt. Dieses Problem könnte z. B. mit volloptischen Operationen<sup>[8]</sup> oder Photoelektroschaltern,<sup>[10]</sup> die chemische Inputs vermeiden, angegangen werden.

Eingegangen am 27. November 2009  
Online veröffentlicht am 25. Januar 2010

- 
- [1] A. P. de Silva, H. Q. N. Gunaratne, C. P. McCoy, *Nature* **1993**, *364*, 42.
  - [2] U. Pischel, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 4100; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 4026.
  - [3] J. Andréasson, S. D. Straight, T. A. Moore, A. L. Moore, D. Gust, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 11122.
  - [4] M. Amelia, M. Baroncini, A. Credi, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 6336; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 6240.
  - [5] F. M. Raymo, R. J. Alvarado, S. Giordani, M. A. Cejas, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 2361.
  - [6] G. de Ruiter, E. Tartakovsky, N. Oded, M. E. van der Boom, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 173; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 169.
  - [7] D. Margulies, C. E. Felder, G. Melman, A. Shanzer, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 347.
  - [8] J. Andréasson, S. D. Straight, T. A. Moore, A. L. Moore, D. Gust, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 3936.
  - [9] T. Gupta, M. E. van der Boom, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 5402; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 5322.
  - [10] R. Baron, A. Onopriyenko, E. Katz, O. Lioubashevski, I. Willner, S. Wang, H. Tian, *Chem. Commun.* **2006**, 2147.
  - [11] G. Periyasamy, J.-P. Collin, J.-P. Sauvage, R. D. Levine, F. Remacle, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 1310.