

Datenverarbeitung mit einzelnen Molekülen**

He Tian*

Datenverarbeitung · Logikgatter · Molekulare Funktionseinheiten · Molekulare Elektronik

In lebenden Systemen werden Informationen auf molekularer oder supramolekularer Ebene durch Moleküle oder ionische Substrate^[1] verarbeitet, transportiert, gespeichert oder abgerufen. Die Informationsverarbeitung auf molekularer Ebene ist potenziell dazu geeignet, molekulare Computer zu entwickeln, die wesentlich kleiner und leistungsfähiger sind als heutige Computer.^[2] Diese „Bottom-up“-Strategien zur Informationsverarbeitung^[2,3] haben Wissenschaftler veranlasst, molekulare Systeme zu entwickeln,^[4–10] welche die von Festkörperhalbleiterschaltungen ausgeführten Logikfunktionen nachahmen. Bislang wurden gewöhnliche Boolesche Funktionen mithilfe von molekularen Systemen implementiert.^[4–10] Um jedoch die Komplexität der Datenverarbeitung auf molekularer Ebene zu erhöhen, ist es notwendig, die üblichen molekularen Logikelemente zu verknüpfen, um komplexe Schaltkreise hervorzubringen.^[4–19] Dies ist durch ein rationales Design neuer molekularer Systeme^[11,17] oder die Anwendung neuer Konzepte auf bekannte Moleküle zu erreichen.^[16,18]

Eine wichtige Funktion in der Informationstechnologie ist die Signalkodierung/-dekodierung. Bei Computern entspricht die Kodierung dem Vorgang der Konvertierung einer Zeichenfolge in ein spezielles Format zur effizienten Übertragung oder Speicherung. Die Dekodierung ist der entgegengesetzte Vorgang – die Umformung eines kodierten Formats zurück in die ursprüngliche Zeichenfolge. Kodierung und Dekodierung werden bei der Datenübertragung, -vernetzung und -speicherung eingesetzt; also Funktionen, die besonders für drahtlose Kommunikationssysteme geeignet sind. Die Bedeutung der Kodierung/Dekodierung hat die Forschung zu chemischen Systemen vorangetrieben, die Multiplexing-/Demultiplexing-Funktionen imitieren^[15,16] und auch bei Kodierungs-/Dekodierungsoperationen einsetzbar sind. Neueste Veröffentlichungen über molekulare Ausführungen des 4-zu-2-Encoders und des 2-zu-4-Decoders,^[17,18] die über Anwen-

dungspotenzial in Erfassung, Kennzeichnung und Bearbeitung von Daten verfügen, brachten die molekulare Logik einen Schritt vorwärts zu einer Datenverarbeitung auf molekularer Ebene. Ein 4-zu-2-Encoder wandelt bei der Datenverarbeitung vier Input-Bits in zwei Output-Bits um. Ein 2-zu-4-Decoder überführt zwei kodierte Inputs in vier lesbare Outputs. Die Wahrheitstabellen für einen 4-zu-2-Encoder und einen 2-zu-4-Decoder zeigt Abbildung 1.

| a) | In ₀ | In ₁ | In ₂ | In ₃ | Out ₀ | Out ₁ | b) | In ₀ | In ₁ | Out ₀ | Out ₁ | Out ₂ | Out ₃ |
|----|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|------------------|------------------|----|-----------------|-----------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | | 0 | 0 | 1 | 0 | 0 | 0 |
| | 0 | 1 | 0 | 0 | 0 | 1 | | 1 | 0 | 0 | 1 | 0 | 0 |
| | 0 | 0 | 1 | 0 | 1 | 0 | | 0 | 1 | 0 | 0 | 1 | 0 |
| | 0 | 0 | 0 | 1 | 1 | 1 | | 1 | 1 | 0 | 0 | 0 | 1 |

Abbildung 1. a) Wahrheitstabelle für einen 4-zu-2-Encoder. b) Wahrheitstabelle für einen 2-zu-4-Decoder.

Man kann die Bedeutung ermesen, welche die Verknüpfung der Funktionen von Encoder und Decoder in einzelnen Molekülen bei der Datenübertragung und Informationsverarbeitung hat. Molekulare Logikschaltungen wurden auf einfache Weise mithilfe eines rationalen Strukturdesigns hergestellt, wobei auf ein aufwendiges physikalisches Verbinden mehrerer einfacher Gatter verzichtet werden kann.^[2,8] Moleküle sind darüber hinaus leicht auf Elektroden zu immobilisieren und in eine Schaltung einzugliedern.

2008 zeigten Gust und Mitarbeiter,^[17] dass die molekulare Triade **1** (Abbildung 2), in der eine photochrome Dithienylethen(DTE)-Einheit kovalent an zwei photochrome Fulgimid(FG)-Gruppen gebunden ist, als 4-zu-2-Encoder und 2-zu-4-Decoder wirken kann. Entscheidend ist dabei die Tatsache, dass die beiden Photochrom-Typen in **1** unabhängig und reversibel durch Bestrahlung mit Licht von unterschiedlicher Wellenlänge zwischen ihren Formen mit geschlossenem und offenem Ring isomerisiert werden können, die Absorptionsmaxima bei verschiedenen Wellenlängen für den jeweiligen Zustand aufweisen.

Die Bestrahlung einer Lösung von **1** in 2-Methyltetrahydrofuran mit grünem Licht ($\lambda = 460\text{--}590\text{ nm}$) erzeugt die Triade mit allen drei Photochromen in den offenen Formen (FG_o-DTE_o) und Absorptionsmaxima bei 286, 331 und 387 nm. Bestrahlung der Lösung mit $\lambda = 302\text{ nm}$ isomerisiert selektiv die DTE-Gruppe und liefert eine vorwiegend mit FG_o-DTE_c angereicherte Lösung (offene Form von FG und geschlossene Form von DTE), die Absorptionsmaxima bei 362 und 604 nm aufweist. Bestrahlung von FG_o-DTE_o bei $\lambda =$

[*] H. Tian
Key Laboratory for Advanced Materials and
Institute of Fine Chemicals
East China University of Science & Technology
Shanghai 200237 (China)
Fax: (+86) 21-6425-2288
E-Mail: tianhe@ecust.edu.cn

[**] H.T. dankt der NSFC/China (20972053) und dem National Basic Research 973 Program (2006CB806200) für Unterstützung. Weiterer Dank gilt Prof. V. Balzani, Dr. D.-H. Qu und den Gutachtern für hilfreiche Diskussionen und wertvolle Anmerkungen; einige Sätze des Texts beruhen auf ihren Kommentaren und Vorschlägen.

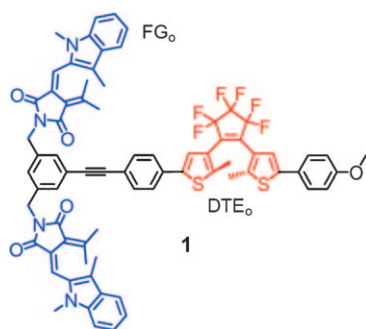


Abbildung 2. Chemische Struktur der Triade **1** mit sämtlichen Photochromen in der offenen Form. Die Fulgimid (FG)- und Dithienylethen- (DTE)-Gruppen sind blau bzw. rot gekennzeichnet.

397 nm erzeugt $\text{FG}_c\text{-DTE}_o$; die Mischung zeigt Absorptionsmaxima bei 270, 324 und 511 nm sowie eine Emission bei 630 nm, die der geschlossenen Form der FG-Gruppe zugeschrieben wird. Bestrahlung von $\text{FG}_o\text{-DTE}_o$ mit sowohl $\lambda = 302$ nm als auch $\lambda = 397$ nm (oder alternativ mit einer einzelnen Wellenlänge bei $\lambda = 366$ nm) erzeugt vorwiegend die $\text{FG}_c\text{-DTE}_c$ -Spezies, in der sowohl die FG- als auch die DTE-Gruppe in ihrer geschlossenen Form vorliegen. $\text{FG}_c\text{-DTE}_c$ hat Absorptionsmaxima bei 266, 357, 535 und 598 nm und zeigt keine Emission bei 630 nm infolge der intramolekularen Fluoreszenzlöschung zwischen der geschlossenen FG- und der geschlossenen DTE-Gruppe.

Die von **1** ausgeübte 4-zu-2-Encoderfunktion hat vier Inputs und zwei Outputs. Die vier photonischen Inputs, In_0 bis In_3 , entsprechen der Einstrahlung bei 460–590, 397, 302 bzw. 366 nm. Die beiden photonischen Outputs, Out_0 und Out_1 , sind Absorptionen bei 475 bzw. 625 nm. Der 2-zu-4-Decoder verwendet zwei photonische Inputs, In_0 und In_1 (Einstrahlung bei 397 bzw. 302 nm), und vier photonische Outputs, Out_0 bis Out_3 (Transmission bei 535 nm, Emission bei 624 nm, Absorption bei 393 nm bzw. Absorption bei 535 nm). Nach geeigneter Auswahl der experimentellen Bedingungen befolgt dieses Molekül die Wahrheitstabellen in Abbildung 1, die für einen molekularen 4-zu-2-Encoder und 2-zu-4-Decoder charakteristisch sind.

Die Besonderheit dieses Systems besteht darin, dass alle Inputs und Outputs photonisch sind; dies bedeutet, dass keine materielle Verbindung zum Logikelement notwendig ist und dass auf der Basis dieses Systems monolithische dreidimensionale Arrays von molekularen Einheiten möglich sind.^[17] Wie aus ähnlichen Untersuchungen bekannt ist, müssen im Fall von photochromen Verbindungen, die für komplizierte Logiksysteme eingesetzt werden, eventuelle Memory-Effekte beseitigt werden, um das System zurücksetzen zu können.^[9] Aus diesem Grund stellt die Anwendung eines photochromen Systems als molekulares Logikelement immer noch eine Herausforderung dar, weil die Funktionsfähigkeit der Logikfunktionen hauptsächlich von der Effizienz der Photoisomerisierung oder anderer lichtinduzierter Prozesse abhängt.^[9]

Wie Balzani und Mitarbeiter^[18] kürzlich gezeigt haben, kann auch der einfache und gut untersuchte Metallkomplex $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ (bpy = Bipyridin; Abbildung 3) durch die entsprechende Kombination von elektronischen und photonischen Inputs und Outputs sehr wichtige und komplexe

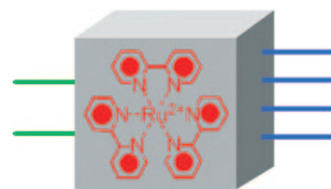


Abbildung 3. Chemische Struktur von $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ sowie eine schematische Darstellung eines molekularen Encoders und Decoders.

Funktionen sowohl als molekulare 4-zu-2-Encoder als auch als 2-zu-4-Decoder ausführen. Dieses Konzept nutzt die spektroskopischen Eigenschaften von $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$, die mithilfe einer Kombination von chemischen, photochemischen und elektronischen Impulsen hervorgerufen werden.

Die von einer $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ -Lösung in Acetonitril ausgeübte 4-zu-2-Encoderfunktion hat vier Inputs und zwei Outputs. Die drei elektronischen Inputs und der photonische Input, In_0 bis In_3 , entsprechen der Oxidation bei +1.4 V, der Anregung bei $\lambda = 450$ nm, der Reduktion bei –1.4 V sowie der Oxidation und anschließenden Reduktion bei wechselnden Potentialen von +1.4 V bzw. –1.4 V. Die beiden Outputs, Out_0 und Out_1 , sind die Absorption bei $\lambda = 530$ nm und die Emission bei $\lambda = 620$ nm. Die Einelektronenoxidation ($\text{In}_0 = 1$) von $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ erzeugt $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{3+}$, das weder eine Absorption bei $\lambda = 530$ nm ($\text{Out}_0 = 0$) noch eine Emission bei $\lambda = 620$ nm ($\text{Out}_1 = 0$) aufweist. Anregung von $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ bei $\lambda = 450$ nm ($\text{In}_1 = 1$) führt zu einem Spin-erlaubten angeregten Zustand $^*[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$, der durch eine schnelle und effiziente strahlungslose Desaktivierung in den Spin-verbotenen, langlebigen angeregten Zustand $^*[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ übergeht, welcher bei $\lambda = 620$ nm ($\text{Out}_1 = 1$) luminesziert. Die Einelektronenreduktion ($\text{In}_2 = 1$) von $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ erzeugt reduziertes $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^+$ mit einer Absorption bei $\lambda = 530$ nm ($\text{Out}_0 = 1$). Die Reaktion zwischen dem oxidierten $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{3+}$ und dem reduzierten $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^+$ kann zur Bildung einer $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ -Spezies im Grundzustand und einer angeregten $^*[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ -Spezies führen. Unter geeigneten experimentellen Bedingungen hat das Vierkomponentengemisch, erzeugt durch Oxidation und nachfolgende Reduktion von $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ mithilfe alternierender Potentiale von +1.4 V und –1.4 V ($\text{In}_3 = 1$), eine Absorption bei $\lambda = 530$ nm, die höher als der festgelegte Grenzwert ist ($\text{Out}_0 = 1$), und eine Emission bei $\lambda = 620$ nm ($\text{Out}_1 = 1$). Demzufolge entsteht eine für einen molekularen 4-zu-2-Encoder charakteristische Wahrheitstabelle wie in Abbildung 1 a.

Der 2-zu-4-Decoder verwendet zwei elektronische Inputs, In_0 und In_1 , die der Oxidation bei +1.4 V bzw. der Reduktion bei –1.4 V entsprechen. Die vier Outputs sind Absorptionen bei $\lambda = 450$ nm (Out_0), $\lambda = 310$ nm (Out_1) und $\lambda = 530$ nm (Out_2) sowie eine Emission bei $\lambda = 620$ nm (Out_3). Vor der Anwendung irgendeines Inputs ($\text{In}_0 = 0$, $\text{In}_1 = 0$) liegt der Anfangszustand $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ vor, der eine Absorptionsbande bei $\lambda = 450$ nm ($\text{Out}_0 = 1$) zeigt. Bei $\text{In}_0 = 1$ und $\text{In}_1 = 0$ ist das System im oxidierten Zustand $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{3+}$, der eine Absorptionsbande bei $\lambda = 310$ nm oberhalb des festgelegten Grenzwerts aufweist ($\text{Out}_1 = 1$). Bei $\text{In}_0 = 0$ und $\text{In}_1 = 1$ befindet sich das System im reduzierten Zustand $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^+$ mit einer Absorptionsbande bei $\lambda = 530$ nm oberhalb des

Grenzwerts ($\text{Out}_2 = 1$). Mit $\text{In}_0 = 1$ und $\text{In}_1 = 1$ ist das System im elektrostatischen Zustand, der, wie zuvor erwähnt, über vier Spezies verfügt. Unter entsprechend gewählten experimentellen Bedingungen hat das System eine Emission bei $\lambda = 620 \text{ nm}$ ($\text{Out}_3 = 1$) und Absorptionen des elektrostatischen Zustands bei $\lambda = 450, 310$ und 530 nm , die unterhalb der Grenzwerte der drei Outputs geregelt werden können. Die beiden elektronischen Inputs, In_0 und In_1 , werden in vier photonische Outputs, Out_0 bis Out_3 , umgewandelt, wie es für einen 2-zu-4-Decoder charakteristisch ist.

Werden sämtliche Prozesse miteinander verbunden, kann $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ durch die Kombination der elektronischen und photonischen Inputs und Outputs sowohl als 4-zu-2-Encoder als auch als 2-zu-4-Decoder fungieren. Vor jeder Input-Operation wird das System auf den Ausgangszustand zurückgesetzt. Da die Oxidations- und Reduktionsvorgänge reversibel und äußerst effizient sind, arbeitet der molekulare 4-zu-2-Encoder und 2-zu-4-Decoder mit entsprechend guter Reversibilität und Effizienz. Die Eleganz dieses Ansatzes beruht auf seiner Einfachheit und Kreativität sowie auf der eindeutigen Interpretation der Logikfunktion.

Es sollte betont werden, dass keine chemischen Reagenzien an den Abläufen der oben angeführten molekularen Logikeinheiten beteiligt sind.^[17,18] Diese Forschungsarbeiten eröffnen beträchtliche Möglichkeiten für zukünftige Anwendungen, die auf einer komplexeren Datenverarbeitung mithilfe einzelner funktioneller Moleküle beruhen. Obwohl der Aufbau eines molekülbasierten Computers gegenwärtig unrealistisch und auch auf längere Sicht äußerst gewagt erscheint, könnten einfache Datenverarbeitungsaufgaben tatsächlich von molekularen Systemen durchgeführt werden. Zu einigen speziellen Problemen, die herkömmliche elektronische Schaltungen nicht lösen können, gehören zum Beispiel die Markierung und Verfolgung nano- und mikroskopischer Objekte^[20] und die Beobachtung und Steuerung biologischer Prozesse.^[21] Die Möglichkeiten der molekularen Logik für weitere Anwendungen könnten in einer molekularen Tastaturverriegelung verwirklicht werden.^[13,14] Mögliche Anwendungen von molekularen Encodern und Decodern zur Markierung und zum Erfassen nano- und mikroskopischer Objekte sowie zur Datenverarbeitung sind ebenfalls vorstellbar.

Obwohl viele Hindernisse auf dem Gebiet der molekularen Logik zu überwinden sind, bevor eine molekulare Datenverarbeitung oder Rechneinheiten, die auf chemischen Systemen beruhen, mit herkömmlichen Halbleiterprozessoren konkurrieren können, ist das Konzept eines „molekularen Computers“ und die Forschung auf diesem Gebiet von großer Bedeutung. Prinzipiell gibt es zwei verschiedene Methoden zum Aufbau von „molekularen Computern“.^[2] Die erste ist der Einsatz von Molekülen als nanoskalige Komponenten in miniaturisierten elektrischen Schaltkreisen, wobei es hauptsächlich auf die Schaltkreisarchitektur ankommt. Hätte dies Erfolg, wären hochdichte molekulare Schaltungen möglich, was enorme Auswirkungen auf die Informationsverarbeitung und die Informatik hätte.^[22] Die zweite Methode orientiert sich an der Informationsverarbeitung in lebenden Organismen und beruht auf dem „intelligenten“ Verhalten der entwickelten molekularen Systeme, deren Funktion in Lösung durch die Kombination von chemischen, photochemischen

und elektronischen Input- und Output-Signalen bestimmt ist; diese Strategie liegt den in diesem Highlight beschriebenen Forschungsarbeiten zugrunde. Gegenwärtig ist schwer zu sagen, welche Methode aussichtsreicher ist. Die zweite Strategie fällt mehr in das Fachgebiet der Chemiker, die jetzt nachgewiesen haben, dass die Integration komplexer Logikfunktionen auf Molekülebene verwirklicht werden kann. Die herausragenden Leistungen auf diesem Fachgebiet belegen, dass auch Forscher, die „Bottom-up“-Ansätze in Informatik und Nanotechnologie verfolgen, noch Inspiration aus der klassischen Chemie schöpfen können.^[2,18]

Eingegangen am 4. Dezember 2009,
veränderte Fassung am 5. Januar 2010
Online veröffentlicht am 11. Juni 2010

- [1] a) D. S. Goodsell, *Bionanotechnology: Lessons from Nature*, Wiley, Hoboken, **2004**; b) R. A. L. Jones, *Soft Machines: Nanotechnology and Life*, Oxford University Press, New York, **2004**.
- [2] V. Balzani, A. Credi, M. Venturi, *Molecular Devices and Machines—Concepts and Perspectives for the Nanoworld*, Wiley-VCH, Weinheim, **2008**, Kap. 9, zit. Lit.
- [3] J. F. Stoddart, *Nat. Chem.* **2009**, *1*, 14–15.
- [4] F. M. Raymo, M. Tomasulo, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 3186–3193.
- [5] D. Gust, T. A. Moore, A. L. Moore, *Chem. Commun.* **2006**, 1169–1178.
- [6] H. Tian, Q. C. Wang, *Chem. Soc. Rev.* **2006**, *35*, 361–374.
- [7] U. Pischel, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 4100–4115; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 4026–4040.
- [8] A. P. de Silva, S. Uchiyama, *Nat. Nanotechnol.* **2007**, *2*, 399–410.
- [9] A. Credi, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 5568–5572; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 5472–5475.
- [10] K. Szacilowski, *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 3481–3548.
- [11] a) D. H. Qu, Q. C. Wang, H. Tian, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 5430–5433; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 5296–5299; b) D. H. Qu, F.-Y. Ji, Q.-C. Wang, H. Tian, *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 2035–2038.
- [12] J. Andréasson, S. D. Straight, G. Kodis, C.-D. Park, M. Ham-bourger, M. Gervald, B. Albinsson, T. A. Moore, A. L. Moore, D. Gust, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 16259–16265.
- [13] D. Margulies, C. E. Felder, G. Melman, A. Shanzer, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 347–354.
- [14] Z. Guo, W. Zhu, L. Shen, H. Tian, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 5645–5649; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 5549–5553.
- [15] J. Andréasson, S. D. Straight, S. Bandyopadhyay, R. H. Mitchell, T. A. Moore, A. L. Moore, D. Gust, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 976–979; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 958–961.
- [16] M. Amelia, M. Baroncini, A. Credi, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 6336–6339; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 6240–6243.
- [17] J. Andréasson, S. D. Straight, T. A. Moore, A. L. Moore, D. Gust, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 11122–11128.
- [18] P. Ceroni, G. Bergamini, V. Balzani, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 8668–8670; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 8516–8518.
- [19] C. Giansante, P. Ceroni, M. Venturi, J. Sakamoto, A. D. Schlüter, *ChemPhysChem* **2009**, *10*, 495–498.
- [20] A. P. de Silva, M. R. James, B. O. F. McKinney, D. A. Pears, S. M. Weir, *Nat. Mater.* **2006**, *5*, 787–789.
- [21] a) Y. Benenson, T. Paz-Elizur, R. Adar, E. Keinan, E. Shapiro, *Nature* **2001**, *414*, 430–434; b) Y. Benenson, B. Gil, U. Ben-Dor, R. Adar, E. Shapiro, *Nature* **2004**, *429*, 423–429.
- [22] J. E. Green, J. W. Choi, A. Boukai, Y. Bunimovich, E. Johnston-Halperin, E. DeIonno, Y. Luo, B. A. Sherif, K. Xu, Y. S. Shin, H.-R. Tseng, J.-F. Stoddart, J. R. Heath, *Nature* **2007**, *445*, 414–417.