

Ein elektrisches Nanoauto mit Vierradantrieb

E. Charles H. Sykes*

Einzmolekülsysteme · Gerichtete Bewegung ·
Molekulare Motoren · Nanoautos

Die Natur kennt viele wunderbare Beispiele für molekulare Maschinen. Man denke etwa an die Motorproteine, die unterschiedlichste Aufgaben erfüllen, z.B. Chromosomensegregation, Zelltransport und Lokomotion. Dagegen ist unsere moderne Technologie noch weit davon entfernt, die Bewegung von Molekülen auf Nanoebene nutzen zu können (mit Ausnahme der Flüssigkristalle). Diese Diskrepanz röhrt teilweise aus einem noch ungenügenden Verständnis dessen her, wie Energie in die molekularen Freiheitsgrade hineinfließt und dort umgesetzt wird. Dass solche Systeme aber generell möglich sind, belegen die seit einem Jahrzehnt hergestellten molekularen Maschinen, die durch Licht oder chemische und elektrochemische Reaktionen angetrieben werden. Eine elektrische Steuerung solcher Molekülbewegungen ließ jedoch noch auf sich warten.^[1] Der Energiefluss von Elektronen in elektronisch oder schwingungsangeregte Zustände ist sehr komplex und für größere Moleküle nur schwer theoretisch zu modellieren. Dies gilt noch verstärkt für Moleküle auf Oberflächen, die sich aber wiederum ausgezeichnet von der Spitze einer Rasterelektronenmikroskopsonde elektrisch anregen lassen. Die Herausforderung ist es also, ein System zu entwerfen, dessen Komplexität ein bestimmtes gewünschtes Verhalten ermöglicht, andererseits aber präparativ zugänglich ist und eine vollständig quantifizierbare gerichtete Bewegung ausführen kann.

Knapp nach unserer Entdeckung eines Einzmolekülelektromotors^[2] beschrieben die Arbeitsgruppen von Feringa und Ernst ein Einzmolekül-Nanoauto, das, angetrieben von der Spitze eines Rastertunnelmikroskops (STM), eine unidirektionale Bewegung über eine Metallocberfläche ausführen kann.^[3] Das erste Nanoauto wurde 2005 von der Gruppe um Tour gebaut und durch ein von Kelly geleitetes Team zum Fahren gebracht.^[4] Die Moleküle besaßen ein dem Feringa-Auto ähnliches Chassis, waren aber mit symmetrischen C₆₀-Rädern ausgestattet. Obwohl sie thermisch eigentlich zweidimensional angeregt wurden, verlief ihre Translationsbewegung senkrecht zu ihrer Achse.^[4] Dies veranschaulicht die Möglichkeit, durch die chemische Struktur die Richtung der molekularen Bewegung auf einer Oberfläche vorzugeben.^[5] Gemäß den Gesetzen der Thermodynamik kann jedoch eine echte Vorwärtsbewegung nur aus einem Rückstoß resultie-

ren, und dies ist mit einem System im thermischen Gleichgewicht nicht gut machbar.^[6]

Von diesem thermodynamischen Zwang entkoppelten Feringa und Ernst ihr Nanoauto, indem sie den Tunnelstrom einer STM-Spitze als Energiequelle nutzten. In einer sehr sorgsamen Konstruktion statteten sie ihr Nanoauto mit vier, an den gegenüberliegenden Seiten unterschiedlich chiralen Rädern aus und erhielten somit die notwendige Asymmetrie für eine echte Vorwärtsbewegung. Hier muss betont werden, dass sowohl die Herstellung des Nanoautos mit exakter chiraler Anordnung als auch dessen saubere, zerstörungsfreie Positionierung auf einer Oberfläche eine immense Herausforderung sind. Die Autoren verknüpften ihre elegante Synthese mit sorgfältigen STM-Messungen und erhielten somit einen Satz von Molekülen, an denen sie je nach Chiralität der einzelnen Antriebsräder entweder eine lineare oder eine Zufallsbewegung demonstrierten.

In Abbildung 1 sind die chemische Ausstattung des Nanoautos sowie seine Bewegung durch Positionierung der STM-Spitze oberhalb des Moleküls und Anlegen eines Tunnelstroms dargestellt. Ein spannungsabhängiger Aufbau wurde verwendet, bei dem Tunnelelektronen unterschiedlicher Energie das Molekül anregen, und jeweils vor und nach der Bewegung wurden STM-Aufnahmen gemacht. Im Ergebnis rückten die Motoren vorwärts und zogen ihren Antrieb aus einer Abfolge von Helixinversionen geringerer Energie (ca. 20 kJ mol⁻¹), die aus Schwingungsanregungen resultierten, und C=C-Isomerisierungen höherer Energie (ca. 50 kJ mol⁻¹), die auf einen elektronisch angeregten Zustand folgten.

Nur Moleküle, deren Räder die korrekte Chiralität aufwiesen, bewegten sich in eine Richtung (nahezu geradeaus). Dagegen führten Moleküle, deren Räder sich auf den gegenüberliegenden Seiten des Chassis unterschiedlich drehten, Zufallsbewegungen aus und rotierten unkontrolliert. Dieses Ergebnis bestätigte, dass der gerichtete Transport aus dem spezifischen Moleküldesign resultierte und kein Artefakt der Messung war.

Obwohl die Arbeitstemperatur dieses Nanoautos bei weitem nicht dafür geeignet ist, um es in Bauteilen praktisch einzusetzen, vermittelte diese Studie doch einen Einblick in die Prozesse, wie Energie auf Einzmolekülebene in Bewegung übersetzt wird. Es wird nunmehr leichter fallen, die Mechanik von Systemen nachzuvollziehen, die entweder durch Licht, chemisch oder elektrochemisch angetrieben werden, und diese Mechanik auch nutzbar zu machen. So baute unlängst die Gruppe von Feringa ihre lichtgetriebenen

[*] Prof. E. C. H. Sykes

Department of Chemistry, Tufts University
62 Talbot Ave, Medford, MA 02155 (USA)
E-Mail: charles.sykes@tufts.edu
Homepage: <http://ase.tufts.edu/chemistry/sykes/frameSet.html>

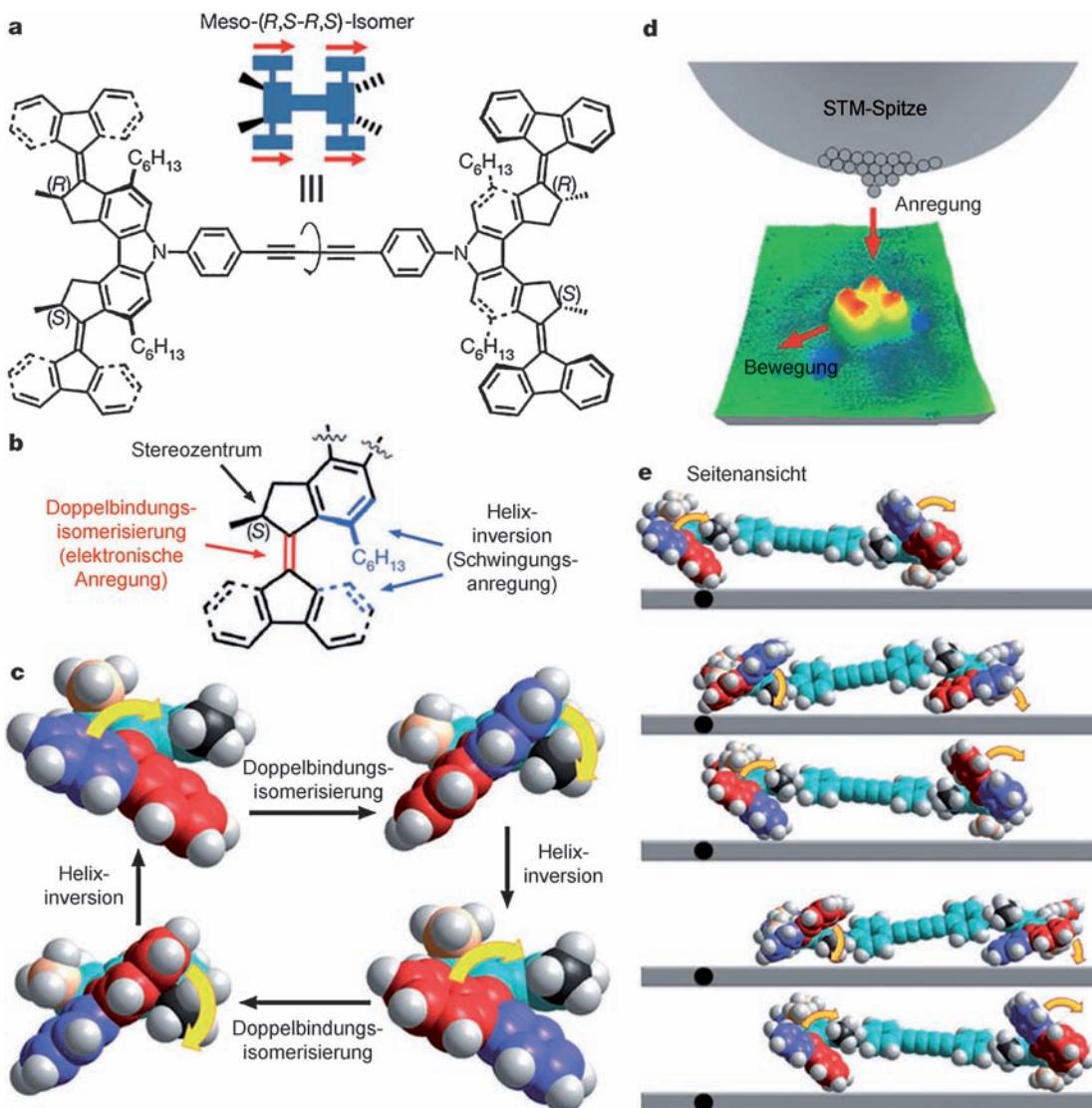


Abbildung 1. Struktur und Bewegung des Nanoautos auf der Metalloberfläche: a) Chemische Struktur des Nanoautos mit der jeweiligen Chiralität seiner vier Räder. Rote Pfeile deuten die Trajektorie nach der Elektroanregung auf der Oberfläche an. b) Struktur eines der Antriebsräder. c) Momentaufnahme der 360° -Rotation des Drehmotors, für die zweimal eine Doppelbindung isomerisiert und zweimal eine Helix invertiert wird. d) Anregung des Nanoautos durch Elektronen aus der STM-Spitze. e) Molekülmodell der Konfiguration des Nanoautos während der verschiedenen Bewegungszustände. Abdruck mit Genehmigung von Macmillan Publishers Ltd: Nature,^[3] Copyright 2011.

molekularen Motoren in eine flüssigkristalline Folie ein und brachte dann auf deren Oberfläche mikrometergroße Glas-kügelchen kontrolliert zur Rotation.^[7] Auf längere Sicht liegen die Vorteile von synthetischen molekularen Motoren mit Elektroantrieb jedoch darin, dass sich einzelne Moleküle oder kleine Molekülgruppen eben leichter elektrisch als mit chemischem Kraftstoff oder Licht anregen lassen. Weil man inzwischen mit kommerziellen Lithographietechniken routinemäßig Metallteile in Zehntelnanometergrößen anfertigen kann, sind auch Anwendungen denkbar, bei denen elektroangetriebene molekulare Motoren einzeln oder gruppenweise mit Siliciumchip-Bauteilen gekoppelt werden.

Eingegangen am 13. Dezember 2011
Online veröffentlicht am 28. Februar 2012

- [1] a) N. Koumura, R. W. J. Zijlstra, R. A. van Delden, N. Harada, B. L. Feringa, *Nature* **1999**, *401*, 152; b) T. R. Kelly, H. De Silva, R. A. Silva, *Nature* **1999**, *401*, 150; c) R. A. Bissell, E. Cordova, A. E. Kaifer, J. F. Stoddart, *Nature* **1994**, *369*, 133.
- [2] H. L. Tierney, C. J. Murphy, A. D. Jewell, A. E. Baber, E. V. Iski, H. Y. Khodaverdian, A. F. McGuire, N. Klebanov, E. C. H. Sykes, *Nat. Nanotechnol.* **2011**, *6*, 625.
- [3] T. Kudernac, N. Ruangsupapichat, M. Parschau, B. Maciá, N. Katsonis, S. R. Harutyunyan, K.-H. Ernst, B. L. Feringa, *Nature* **2011**, *479*, 208.
- [4] Y. Shirai, A. J. Osgood, Y. M. Zhao, K. F. Kelly, J. M. Tour, *Nano Lett.* **2005**, *5*, 2330.
- [5] K.-Y. Kwon, K. L. Wong, G. Pawin, L. Bartels, S. Stolbov, T. S. Rahman, *Phys. Rev. Lett.* **2005**, *95*, 166101.
- [6] R. D. Astumian, *Science* **1997**, *276*, 917.
- [7] R. Eelkema, M. M. Pollard, J. Vicario, N. Katsonis, B. S. Ramon, C. W. M. Bastiaansen, D. J. Broer, B. L. Feringa, *Nature* **2006**, *440*, 163.