

Ein Anlasser für den molekularen Wankelmotor

Gabriel Merino* und Thomas Heine*

Aromatizität · Borräder · Dichtefunktionalrechnungen ·

Lichtgetriebene Rotation · Molekulare Motoren

Das Übertragen von makroskopischen Dingen, selbst von solch komplexen wie Maschinen, auf die molekulare Ebene ist kennzeichnend für das ultimative Ziel der Miniaturisierung. In der Chemie kennen wir viele solche Analogien, z.B. molekulare Behälter, Molekularsiebe und molekulare Schalter. Der offenbar sehr attraktive Begriff „molekularer Motor“ wird in der Regel von Biophysikern verwendet, um biologische molekulare Maschinen zu bezeichnen, die für die Bewegungsabläufe in den Zellen verantwortlich sind. Diese biologischen Molekularmotoren sind typischerweise komplexe Proteinanordnungen^[1] und beziehen sich daher auf eine sehr großzügige Interpretation des Begriffs „molekular“.

Die Arbeitsgruppen von Wang und Boldyrev entdeckten 2010, dass eine schöne Ringstruktur mit zwei verschachtelten, ebenen, aromatischen π -Systemen die stabilste Form von B_{19}^- ist.^[2] Das innere Fragment ist eine pentagonale, sich zwei π -Elektronen teilende, sechsatomige Gruppe, die von einem Ring aus dreizehn Boratomen, die sich weitere zehn π -Elektronen teilen, umgeben ist (Abbildung 1). 2010 berichteten Jiménez-Halla et al., dass sich B_{19}^- wie ein „molekularer Wankelmotor“ verhält.^[3] Die Struktur des Doppelrings ermöglicht die nahezu barrierefreie gegenläufige Rotation von innerem zu äußerem Ring. Eine ähnliche Rotation von zwei Ringsystemen in einer Ebene war schon von Erhardt et al. entdeckt worden,^[4] allerdings waren die untersuchten Systeme keine globalen Minima gewesen.^[5]

1988 entdeckten Anderson und Mitarbeiter, dass die Massenverteilung von B_n^+ -Clustern, die bei Laserverdampfung erhalten wird, einige „magische Zahlen“ mit $n = 1-20$ enthält. Insbesondere wiesen Kollisions-induzierte Dissoziationsexperimente auf die Gegenwart von zwei „magischen“ Clustern hin: B_5^+ und B_{13}^+ .^[6] Zunächst postulierten Anderson und Mitarbeiter, dass es sich bei B_{13}^+ um eine gefüllte Ikosaederstruktur handle. Erst 1996 entdeckten Ricca und Bauschlicher die ebene C_{2v} -Struktur und klassifizierten sie als Grundzustand von B_{13}^+ , in der ein inneres Dreieck von einem zehnatomigen Ring eingeschlossen ist.^[7] 1998 bestätigten

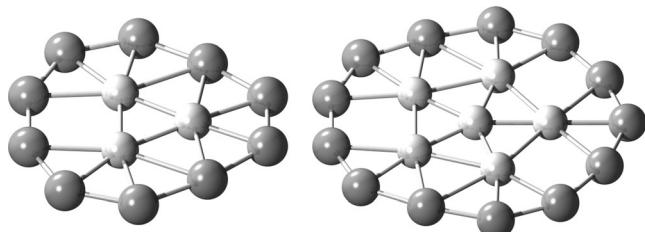


Abbildung 1. Globale Minimumstrukturen von B_{13}^+ (links) und B_{19}^- (rechts). Es sind ausschließlich Boratome dargestellt, verschiedene Graustufen wurden verwendet, um innere und äußere Ringe zu unterscheiden.

Schleyer und Mitarbeiter die Arbeit von Ricca und Bauschlicher, indem sie zahlreiche mögliche B_{13}^+ -Strukturen untersuchten; sie sagten als erste das fluxionale Verhalten des globalen Minimums der C_{2v} -symmetrischen B_{13}^+ -Struktur voraus.^[8] Fowler und Ugalde kamen 2000 zu dem Schluss, dass die B_{13}^+ -Struktur eine ebene C_{2v} -Geometrie mit einem inneren Dreieck und einer außerordentlichen π -Aromatizität aufweist.^[9] Das fluxionale Verhalten von B_{13}^+ wurde von Martinez-Guajardo et al. als quasi freie Rotation der inneren B_3 -Struktureinheit innerhalb des äußeren B_{10} -Rings beschrieben.^[10] Es ist daher naheliegend, B_{13}^+ als molekularen Wankelmotor zu bezeichnen. Trotz ihrer fluxionalen Eigenschaften können B_{19}^- oder B_{13}^+ nicht mit biologischen molekularen Motoren verglichen werden, da es nicht offensichtlich ist, wie man ein solches System zum Laufen bringen kann. Die grundsätzliche Frage, die hierzu beantwortet werden muss, ist: Wie kann man die Rotation solch eines Systems anstoßen? Oder: Was ist der Anlasser eines molekularen Wankelmotors?

Zhang und Mitarbeiter schlugen eine einleuchtende Lösung für dieses Problem vor: Sie beabsichtigen, die entgegengesetzte Rotation der beiden Ringe des B_{13}^+ durch ein äußeres Laserfeld anzustoßen.^[11] Ohne äußeres Feld beträgt die Rotationsbarriere im B_{13}^+ -System $0.25 \text{ kcal mol}^{-1}$, und aufgrund der Symmetrie kann die Rotation mit gleicher Wahrscheinlichkeit in beide Richtungen erfolgen. Wird ein elektrisches Feld in der Molekülebene rechtwinklig zur C_2 -Achse angelegt, wird die Symmetrie gebrochen, und das System bevorzugt eine gerichtete Rotation: Eine Richtung ist im Grunde barrierefrei, wogegen die entgegengesetzte Richtung durch eine erhöhte Barriere behindert wird; im Falle eines äußeren Magnetfelds von $2.6 \times 10^9 \text{ V m}^{-1}$ beträgt diese Barriere bei tiefen Temperaturen quasi unpassierbare $0.81 \text{ kcal mol}^{-1}$.^[11] Eine konstante Bewegung könnte nun

[*] Prof. Dr. G. Merino

Departamento de Física Aplicada, Centro de Investigación y Estudios Avanzados Unidad Mérida
Km 6 Antigua carretera a Progreso Apdo, Postal 73, Cordemex,
97310, Mérida, Yuc. (Mexiko)
E-Mail: gmerino@mda.cinvestav.mx

Prof. Dr. T. Heine
School of Engineering and Science, Jacobs University Bremen
28759 Bremen (Deutschland)
E-Mail: t.heine@jacobs-university.de

durch das Anlegen von circular polarisiertem Licht mit einer angemessenen Frequenz erzeugt werden.

Um diese wichtige Entdeckung für ein freies Molekül in der Gasphase zu nutzen, benötigt man einen weiteren Impuls: Das starre Molekül würde sich einfach selbst im äußeren Feld ausrichten, sodass seine Dipolachse mit dem äußeren elektrischen Feld zusammenfällt, und es wäre keine entgegengesetzte Rotation seiner Ringe möglich. Zhang et al. fanden auch für dieses Problem eine ansprechende Lösung: Die Frequenz des polarisierten Lichts muss so gewählt werden, dass die Rotation des äußeren Rings in B_{13}^+ in Resonanz ist, d.h., dass der äußere Ring schneller rotiert als sich das Molekül reorientieren kann, um sein Dipolmoment im Feld auszurichten.

Mit diesen Erkenntnissen einer sorgfältigen theoretischen Analyse können wir die experimentelle Realisierung des kleinsten molekularen Motors, der zurzeit bekannt ist, erwarten. Es bleibt zu erforschen, ob diese Entdeckungen für freie Borcluster auch auf andere reale Systeme übertragen werden können, beispielsweise auf eingebettete Mehrfach-Ringsysteme in zweidimensionale Materialien wie Graphen. Da Fluxionalität nicht auf B_{13}^+ und B_{19}^- beschränkt ist, könnte der vorgeschlagene elektromagnetische Anlasser für den B_{13}^+ -Wankelmotor auch die Zündung für die Untersuchung dieser faszinierenden Phänomene in nanotechnologischen Systemen darstellen. Zum Schluss möchten wir anmerken, dass der hier beschriebene „Anlasser“ einzigartig auf

dem Gebiet der Molekularmotoren ist: Er benötigt keine elektronischen Anregungen und arbeitet daher völlig adiabatisch, was Energieverlusten vorbeugt.

Eingegangen am 2. August 2012
Online veröffentlicht am 11. September 2012

-
- [1] W. Junge, D. J. Muller, *Science* **2011**, *333*, 704.
 - [2] W. Huang, A. P. Sergeeva, H.-J. Zhai, B. B. Averkiev, L.-S. Wang, A. I. Boldyrev, *Nat. Chem.* **2010**, *2*, 202.
 - [3] J. O. C. Jiménez-Halla, R. Islas, T. Heine, G. Merino, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 5803; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 5668.
 - [4] S. Erhardt, G. Frenking, Z. F. Chen, P. von R. Schleyer, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 1102; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 1078.
 - [5] L. M. Wang, W. Huang, B. B. Averkiev, A. I. Boldyrev, L. S. Wang, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 4634; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 4550.
 - [6] L. Hanley, J. L. Whitten, S. L. Anderson, *J. Phys. Chem.* **1988**, *92*, 5803.
 - [7] A. Ricca, C. W. Bauschlicher, *Chem. Phys.* **1996**, *208*, 233.
 - [8] F. L. Gu, X. M. Yang, A. C. Tang, H. J. Jiao, P. von R. Schleyer, *J. Comput. Chem.* **1998**, *19*, 203.
 - [9] J. E. Fowler, J. M. Ugalde, *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 397.
 - [10] G. Martínez-Guajardo, A. P. Sergeeva, A. I. Boldyrev, T. Heine, J. M. Ugalde, G. Merino, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 6242.
 - [11] J. Zhang, A. P. Sergeeva, M. Sparta, A. N. Alexandrova, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 8640; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 8512.
-