

Mechanisch verzahnte Moleküle (MIMs) für die Welt von morgen

J. Fraser Stoddart*



J. Fraser Stoddart
Board of Trustees Professor
Northwestern University

Das goldene Jubiläum der Einführung der zur damaligen Zeit neuesten (starken) chemischen Bindung im Jahr 1964 durch Gottfried Schill und Arthur Lüttringhaus wird in diesem Jahr just zu einer Zeit begangen, in der sich die mechanische Bindung inmitten des Übergangs von ihrer Jugend in das Erwachsenenalter befindet. Moleküle mit mechanischen Bindungen, als deren archetypische Beispiele Catenane und Rotaxane zu nennen sind, haben sich im Laufe ihres 50-jährigen Daseins – nach einer nahezu zwei Jahrzehnte dauernden Induktionsperiode – immer öfter von rein intellektuellen Kuriositäten, die lediglich von einer kleinen und esoterischen Ansammlung akademischer Außenseiter und freier und ungebundener Forscher in den zukunftsorientierten Laboren der chemischen Industrie beachtet wurden, zu einem der Eckpfeiler der molekularen Nanotechnologie gemausert.

Die mechanische Verknüpfung findet sich in nahezu allen Bereichen des menschlichen Alltags wieder und ist dabei nicht nur in einem künstlerischen oder technischen Kontext weit verbreitet, sondern gerade auch wegen ihrer einzigartigen Eigenschaften auf der Molekülebene relevant, die sie für eine ganze Palette an möglichen Anwendungen für die Gesellschaft von heute prädestinieren. Eine der überzeugendsten Eigenarten ist dabei die Fähigkeit, Molekülbewegungen in Mehrzustandsystemen, seien sie integriert oder nicht,

zu inszenieren – und das in einer Welt, die üblicherweise durch die Brownsche Bewegung definiert wird –, die in Größenordnungen unterhalb der nm-Skala ablaufen und durch externe Energiezufuhr in Form von physikalischen, chemischen, elektrochemischen oder photochemischen Impulsen ausgelöst werden können.

Vor dem Erscheinen der bahnbrechenden Zuschrift von Schill und Lüttringhaus (*Angew. Chem.* **1964**, *76*, 567) über die „Gezielte Synthese von Catenaverbindungen“ hatten die Chemiker ihre Hoffnungen weitestgehend auf statistische Ansätze gesetzt, nur um immer wieder festzustellen, dass sie damit auf verlorenem Posten standen. Die kristalline Schlüsselverbindung **1** – die von den Freiburger Chemikern nach 14 linearen Stufen auf dem Weg zu einer gezielten Synthese des [2]Catenans **2**

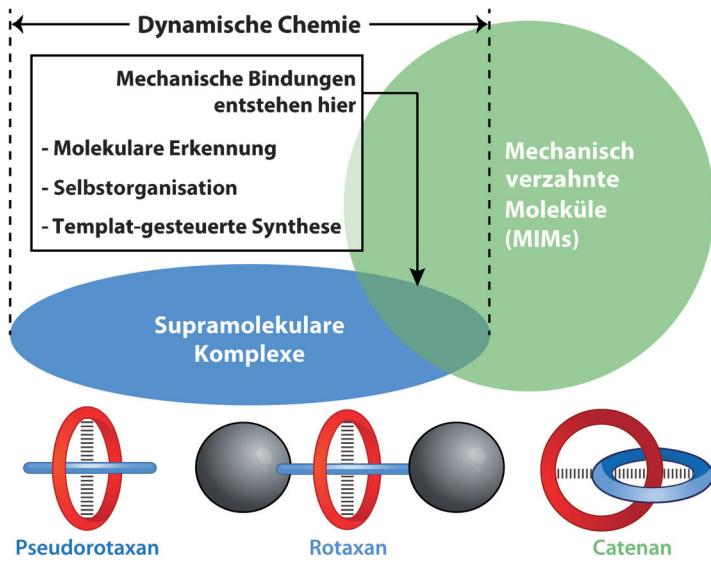
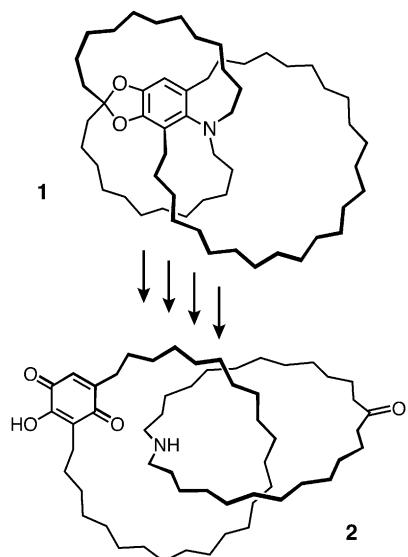


Abbildung 1. Supramolekulare Komplexe als Schnittstellen zwischen einer traditionellen und einer zeitgenössischen molekularen Welt. Die schraffierten Linien in Pseudorotaxan, Rotaxan und Catenan symbolisieren schwache Wechselwirkungen.

[*] Prof. J. F. Stoddart
Department of Chemistry
Northwestern University
2145 Sheridan Road
Evanston, IL 60208-3113 (USA)
E-Mail: stoddart@northwestern.edu

erhalten wurde – ist dabei, um in den Worten der Autoren zu sprechen, ein „intraanular verknüpftes Molekül“, bei dem die Ketten des doppelhelikalen Ansasystems auf verschiedenen Seiten des Benzolkerns liegen.“ Sie machten damit auf die Tatsache aufmerksam, dass die Kette in der Vorstufe zu **1**, die durch ein cyclisches Acetal an den Benzolring gebunden war, aufgrund der tetraedrischen Konfiguration am aliphatischen (Acetal-)Kohlenstoffatom in einem rechten Winkel zur Ringebene fixiert war und dadurch (sowie zusätzlich bedingt durch die kurzen Kettenlängen) die Bildung des Isomers mit extraanularer Verknüpfung der Ringe ausgeschlossen werden konnte. Infolge dieser sorgfältigen Analyse der Struktur von **1** und der daraus gezogenen Schlüsse spielte die gezielte Synthese des [2]Catenans für Schill und Lüttringhaus keine große Rolle mehr; sie schrieben, dass „die (letzten vier) Umsetzungen von **1** zu **2** [...] nahezu quantitativ (verlaufen).“

Gottfried Schill entwickelte dieses bahnbrechende Konzept zur Synthese von mechanisch verzahnten Molekülen (mechanically interlocked molecules, MIMs) als unabhängiger Forscher über viele Jahre hinweg weiter. Dabei erhielt er unter anderem die ersten vollständig synthetischen [3]Catenane und mehrere [2]Rotaxane, knüpfte beinahe den ersten molekularen Kleeblattknoten und prägte bereits damals, in weiser Voraussicht auf alles, was die MIMs in Zukunft an stereochemischen Besonderheiten bereithalten sollten, den Begriff der Translationsisomerie. Schills 1971 bei Academic Press erschienene und gefeierte Monographie *Catenanes, Rotaxanes, and Knots* macht ihn in Verbindung mit seiner eigenständigen Forschung in den beiden darauf folgenden Jahrzehnten, zumindest in meinen Augen, zum wahren Vater der mechanischen Bindung, der im Rückblick seinen Zeitgenossen um Jahrzehnte voraus war.

Doch obwohl die auf einer kovalenten Fixierung basierende gezielte Synthese von Schill die mechanische Bindung erstmals auf eine solide experimentelle Basis stellte, hat sie einen entscheidenden Nachteil: das Fehlen jeglicher si-

gnifikanter intramolekularer Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Komponenten nach Abspaltung des kovalenten Templat. Glücklicherweise zeichnete sich jedoch bereits eine Lösung für dieses Dilemma ab. Denn zur selben Zeit, als die mechanische Bindung noch mit ihren Anfangsschwierigkeiten kämpfte, erlebte die Chemie als Folge von Charles Petersens zufälliger Entdeckung der Kronenether in den 1960er Jahren eine grundlegende Zeitenwende. In Windeseile zeigten Jean-Marie Lehn und Donald Cram die fundamentale Bedeutung von molekularer

Erkennung und Selbstorganisation für ein neues Feld der Chemie auf, das sich rasch als supramolekulare (Wirt-Gast-)Chemie etablierte und den Grundstein für eine gezielte Synthese von hochkomplexen MIMs mithilfe koordinativer und nichtkovalerter (aktiver) Template legte (Abbildung 1). Wie die Zeitachse in Abbildung 2 veranschaulicht, haben Chemiker aus den unterschiedlichsten Fachrichtungen in kürzester Zeit eine Vielzahl an Vorschriften erarbeitet, welche die Synthese von MIMs durch Reaktionen unter sowohl thermodynamischer als auch kinetischer

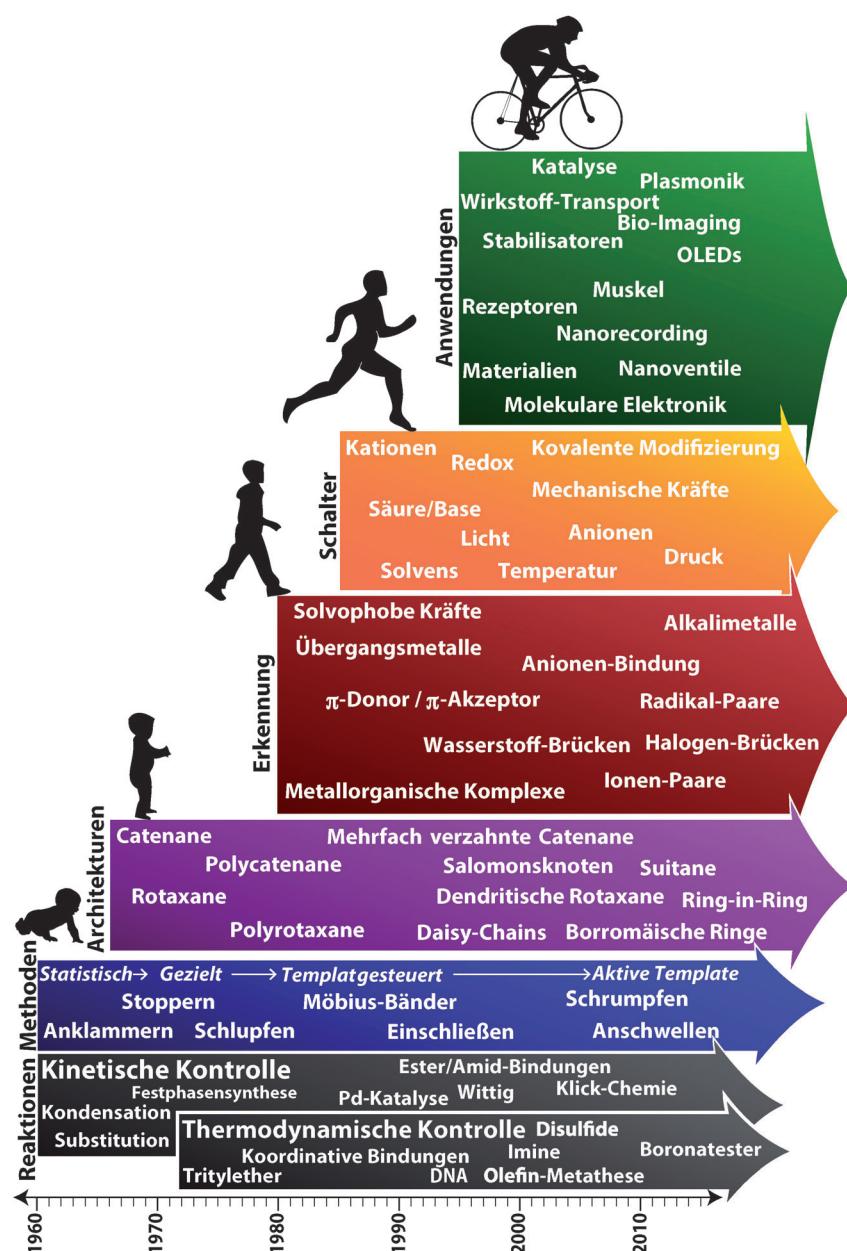


Abbildung 2. Zeitliche Entwicklung der Forschungsaktivitäten zur mechanischen Bindung.

Kontrolle ermöglichten, und dabei Erkennungsmotive genutzt, die nahezu alle denkbaren intermolekularen Wechselwirkungen für die Templatur einsetzen, was zur Bildung von MIMs mit einer oder mehreren mechanischen Bindungen und den unterschiedlichsten Architekturen geführt hat. An dieser Stelle soll der Hinweis genügen, dass der Fortschritt im letzten Vierteljahrhundert rasant war, was zum Teil auch mit dem einzigartigen Potenzial der MIMs begründet werden kann, viele der durch supramolekulare Prinzipien hervorgerufenen Phänomene in der Komfortzone einer definierten molekularen Umgebung untersuchen zu können.

MIMs macht dabei besonders die Tatsache attraktiv, dass sie recht einfach

bistabil konfiguriert werden können und deshalb durch ein Ausspielen von mehreren Bindungsstellen gegeneinander in schaltbare Systeme überführt können, die sowohl durch elektrochemische als auch durch chemische oder photochemische Stimuli hin und her geschaltet werden können. Nachdem in den letzten zwanzig Jahren bistabile MIMs quasi als Dutzendware entwickelt wurden und sowohl in Lösung als auch auf Oberflächen fixiert geschaltet werden konnten, ist es nun an der Zeit für die Chemie – in Zusammenarbeit mit den Material- und Ingenieurwissenschaften – die grundlegenden Erkenntnisse über und praktischen Erfahrungen mit der mechanischen Bindung verstärkt für eine Entwicklung von tatsächlichen Anwendungen von MIMs einzusetzen. Basierend auf unserem umfangreichen Wissen

über die Funktionsweise von Schaltern und Maschinen, die in der Welt von heute unsere Bauteile und Motoren steuern, sollten molekulare elektronische Bauteile (molecular electronic devices, MEDs) oder künstliche molekulare Maschinen (artificial molecular machines, AMMs), die in einer Welt von morgen durch elektrochemische Energie betrieben werden könnten, nicht jenseits unseres geistigen Horizonts und Verstandes liegen. Und nichts sollte uns davon abhalten, mechanisch verzahnte Moleküle dafür einzusetzen. Lasst uns den MIMs mit 50 Jahren neues Leben einhauchen! Wie könnte man den Pionier Gottfried Schill anlässlich des goldenen Jubiläums der mechanischen Bindung besser ehren?