

Supramolekulare organische Chemie – Wege zu neuen Materialien

Klaus Müllen

Wir leben in einer stofflichen Welt, und Stoffe bestehen aus Molekülen, die durch chemische Bindungen mit Elektronen als „Bindemittel“ zusammengehalten werden. Eine besonders große Strukturvielfalt kommt durch Bindungen zwischen Kohlenstoffatomen, also in organischen Verbindungen, zustande. Da man den Bindungen eine charakteristische Bindungsenergie zuweisen kann, läßt sich in einer Art Bilanz feststellen, was an Reaktionen zwischen Molekülen, d. h. bei Lösen und Neubilden von einzelnen Bindungen, möglich ist und was nicht. So weit, so gut, und doch so unvollständig. Denn über diese starken, man sagt auch kovalenten, Bindungen in Molekülen hinaus gibt es *zwischen* den Molekülen Kräfte, die energetisch betrachtet zwar schwächer sind, aber die kollektiv wirken können und Stoffeigenschaften maßgeblich bestimmen. Aufgrund supramolekularer Wechselwirkungen gelangen wir durch definierte Ordnungen von Molekülverbänden in Größenordnungen von mehreren 100 Mikrometern. Diese Wechselwirkungen und die daraus resultierenden Anordnungen von Molekülen bestimmen die für Anwendungen relevanten makroskopischen Materialeigenschaften.

Um diese nicht-kovalenten Bindungen und damit eine supramolekulare Chemie, also eine Chemie über die kovalente Bindung hinaus, geht es hier. Dabei ist das „Zusammenhalten“ von Molekülen leicht anschaulich zu machen und greift vielfach in unsere Alltagswirklichkeit ein.

Supramolekulare Bindungen und ihre Folgen

Fragen wir zuerst, welche Kräfte supramolekularen Wechselwirkungen zugrunde liegen und woran wir sie merken.

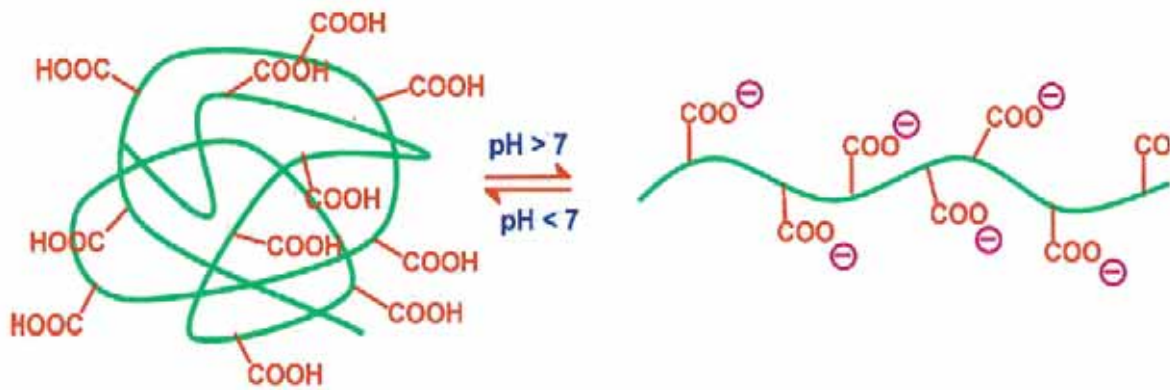
- 1) Die Elektronen in Molekülen können auch zu einer schwachen Anziehung *zwischen* den Molekülen führen; kettenförmige Wachsmoleküle z. B. lagern sich deshalb zu parallelen Packungsmustern zusammen. Der Zusammenhalt der Wachsmoleküle kann durch

Temperaturzufuhr gestört werden, das Wachs schmilzt. Der Schmelzpunkt wird um so höher liegen, je besser und dichter die Packung ist. Sehr lange wachsähnliche Molekülketten, etwa die Polyethylene der Einkaufstüten, können bei ihrer Parallelpackung eine kristallähnliche Ordnung einnehmen – oder aber in einen ungeordneten Zustand mit komplizierten Verschlaufungen zwischen den Ketten übergehen. Die mechanischen Eigenschaften von Materialien wie Elastizität oder das Bruchverhalten hängen von solchen supramolekularen Zuständen ab. Das Innere von Zellmembranen weist ebenfalls eine dichte Packung von Wachsmolekülen auf.



Abb. 1
Mizelle und Liposom
aus amphiphilen
Molekülen (Seifen)

- 2) Moleküle, die natürliche Membranen aufbauen, haben zudem eine Doppelnatur: sie besitzen eine lange, wachsähnliche *unpolare* Kette und einen wasserfreundlichen, *polaren* Kopf. Membranen bestehen deshalb aus einer Doppelschicht von Molekülen, in denen die polaren Köpfe nach außen, also in Richtung auf das Wasser weisen. Bekannte Beispiele solcher Moleküle mit Doppelnatur sind Seifen, die in Wasser Mizellen oder Liposome, natürlich mit dem polaren Kopf nach außen, bilden (Abb.1). Im Innern der Mizelle können z.B. fettartige Verunreinigungen eingekapselt und so beim Waschen ausgeschwemmt werden. Eine Mizelle kann in Wasser auch als



Minicontainer für Reaktionen dienen; unpolare kleine Moleküle wie Styrol sammeln sich dort und reagieren zu Makromolekülen wie Polystyrol ab, die dann in Wasser „dispergiert“ vorliegen und weiterverarbeitet werden können.

- 3) Der supramolekulare Zusammenhalt von Molekülen ist am leichtesten zu verstehen, wenn sie Ladungen (Pole) oder elektrische Dipole enthalten, denn es kommen elektrostatische Bindungen hinzu, wie wir sie von Salzen her kennen. Natürlich erfordert das Prinzip der Elektroneutralität an diesen Stellen die Gegenwart entgegengesetzt geladener Ionen, sogenannter Gegenionen, so daß die supramolekularen Effekte von Gegenioneneffekten überlagert werden.

Durch abwechselnde Adsorption von Polyanionen und Polykationen auf Oberflächen lassen sich hochgeordnete Multischichten erzeugen. Je nach dem pH-Wert der Umgebung können Polyelektrolyte als unlösliche Substanzen, als poröse Gele oder auch als gelöste Ketten vorliegen (Abb.2). Polyelektrolyte werden deshalb zur Umhüllung von Arzneimitteln eingesetzt, weil sie erst bei bestimmten pH-Werten im Organismus einen Wirkstoff freisetzen. Polyelektrolyte dienen aber auch als Superabsorber in Windeln, da sie Wasser in großen Mengen durch Gel-Bildung aufnehmen können.

Viele natürliche Makromoleküle wie DNA oder Proteine besitzen Ladungen, sei es als Teil einer Hauptkette oder als aus den Ketten herausragende Seitengruppen.

- 4) Wasserstoffe können als Brücken zwischen separaten Molekülen dienen. Diese Brückenbindung kann so stark sein, daß beim Verdampfen Pärchen von Molekülen gemeinsam in den Dampfraum übertreten. Wasserstoffbindungen zwischen weiter entfernten Stellen im Molekül bestimmen dessen Gestalt, zum Beispiel die Helix eines Proteins (Abb. 3a), bewirken aber auch bestimmte Packungen zwischen Molekülen, so etwa das Faltblatt ei-

nes Proteins (Abb.3b). Ein DNA-Makromolekül kommt dadurch zustande, daß zwei separate Stränge durch spezifische Wasserstoffbrücken zwischen komplementären Basen eine Doppelhelix bilden. Künstliche Makromoleküle können so gebaut werden, daß sie eine große Zahl von Wasserstoffbrücken zulassen und dabei besonders stabile Netzwerke bilden. Das wiederum bewirkt eine hohe mechanische Stabilität bei geringem Gewicht, eine Eigenschaftskombination, die man z. B. bei

Abb. 2
Molekülformen von
Polyelektrolyten

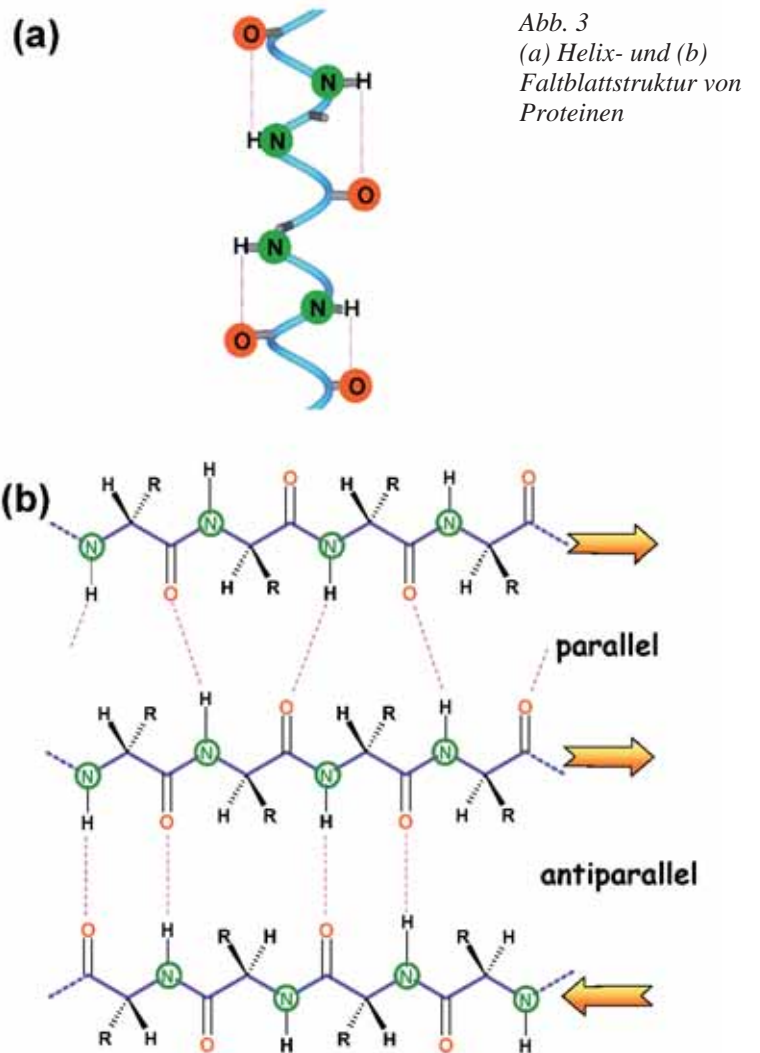


Abb. 3
(a) Helix- und (b)
Faltblattstruktur von
Proteinen

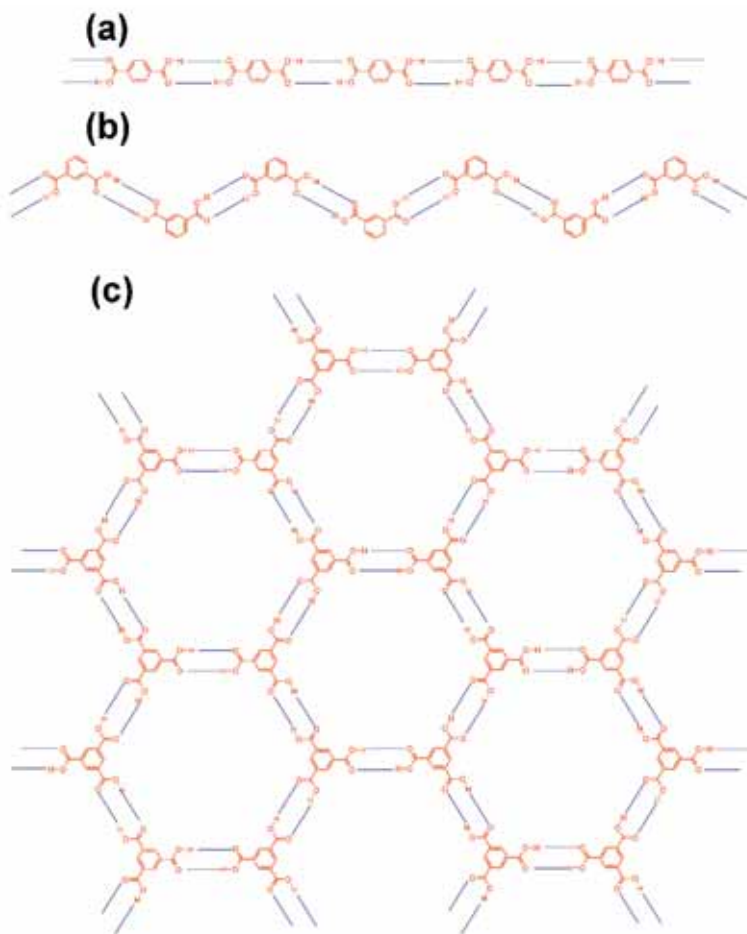


Abb. 4
Musterbildung durch
Wasserstoffbindungen aus (a) Isophthalsäure, (b) Terephthalsäure und (c) Trimesinsäure

Schutzwesten anstrebt. Andererseits wirken Wasserstoffbrücken nicht wie Ladungen in den Raum, sondern nur in bestimmte Richtungen. Je nach dem, wie wir dann Wasserstoffbrücken in kleine Moleküle einbauen, entstehen unterschiedliche Packungsmuster bei der Bildung der verbrückten Netzwerke (Abb. 4). Praktische Anwendung findet dieses Ordnungsprinzip in Polyurethanschaumstoffen, die in Matratzen, aber auch in Isoliermaterialien im Kühlschrank eingesetzt werden. Diese Polyurethanschaumstoffe bestehen aus sehr flexiblen Polyethersegmenten, die über kurze Polyurethane miteinander ver-

knüpft sind. Letztere bilden über Wasserstoffbrücken Vernetzungspunkte aus. Hierbei bewirken die Vernetzungen die Formstabilität, die Polyether hingegen die Elastizität einer Matratze. Durch Einstellung der Verhältnisse von flexiblen und steifen Anteilen kann die Härte eines Schaumstoffs auf einfache Weise eingestellt werden.

π -Elektronen und ihre Sonderrolle

Kommen wir zurück zu Molekülen und ihrem inneren Zusammenhalt durch kovalente Bindungen. Man kann hier zwei Sorten von Elektronen unterscheiden: Solche Elektronen, die für die Bindung zwischen zwei Atomen verantwortlich sind, die also der Anziehung durch die Atomkerne stark ausgesetzt sind und sich auch mehr oder weniger im Zwischenraum zwischen den Atomen aufhalten; und solche Elektronen, die zwar auch zur Bindung zwischen Atomen beitragen, aber von den Kernen weiter entfernt und dadurch gegen die Kernanziehung abgeschirmt sind. Diese letztere Sorte von Elektronen, wir sagen π -Elektronen, sind z. B. unter dem Einfluß elektrischer Felder leichter verschiebbar. Bei der Wechselwirkung mit sichtbarem Licht gehen diese Elektronen in neue Energiezustände über, und durch die Lichtabsorption entsteht Farbe. Andererseits können diese Elektronen leicht zwischen Molekülen ausgetauscht werden. Schon ein relativ kleines Molekül kann Träger von Farbe oder von Ladungen werden, wenn es solche beweglichen π -Elektronen besitzt. Der Bereich der π -Elektronen kann sich aber auch über ein ganzes Makromolekül erstrecken. In beiden Fällen vermögen die Moleküle Aufgaben als Halbleiterkomponenten in elektronischen oder optoelektronischen Bauelementen zu übernehmen. Diese Feststellung leitet zu einem neuen Feld der supramolekularen Chemie über.

Elektronische und optoelektronische Bauelemente

Der Elektronenaustausch zwischen zwei Molekülen, bei denen eines als Donor (D) und eines als Akzeptor (A) fungiert, kann unter bestimmten Voraussetzungen auch durch Licht ausgelöst werden. Wenn dann die positiven und negativen Ladungen zu entsprechenden Elektroden abgeleitet werden können, baut sich eine Spannung auf. Es wandelt sich also optische in elektrische Energie um; das ist der photovoltaische Effekt, den es in einer Solarzelle auszunutzen gilt (Abb. 5). Aber auch der entgegengesetzte Effekt ist möglich: man bringt einen dünnen Film von organischen Halbleitern zwischen zwei Elektroden und injiziert durch eine Spannung positive und negative Ladungen. Wenn diese sich bei ihrer Wanderung durch den Film treffen, neutralisier-

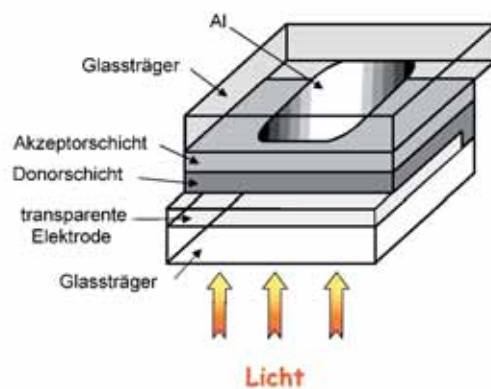


Abb. 5
Solarzelle

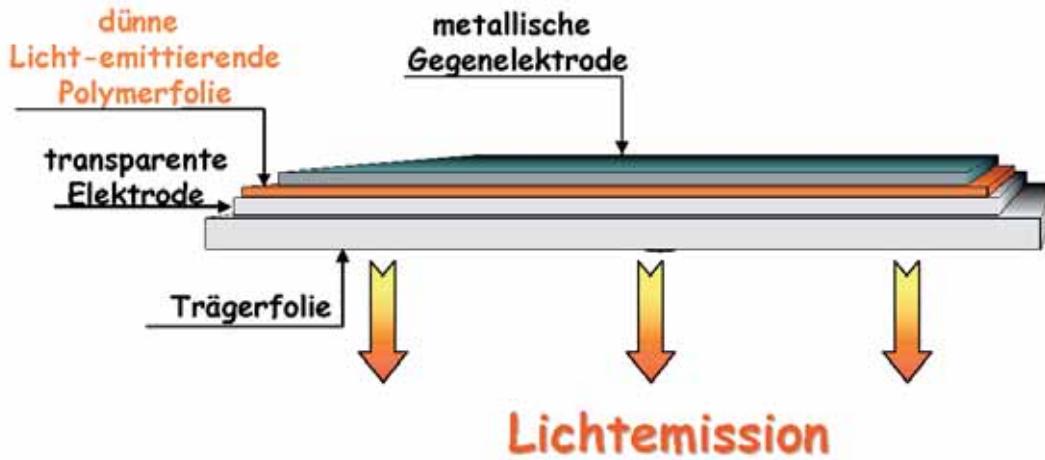


Abb. 6
Leuchtdiode

ren sie sich gegenseitig, strahlen aber die bei der Kombination frei werdende Energie als Licht ab; bei diesem Elektrolumineszenz-Effekt wird elektrische in optische Energie umgewandelt (Abb. 6). Ein weiteres Beispiel für die Entstehung und Wanderung von Ladungen in organischen Molekülen ist der Feldeffekttransistor. Auch dabei werden Ladungen zwischen Elektronen durch eine organische Halbleiterschicht transportiert, aber man versucht, diesen Strom durch eine dritte Elektrode, die von der Halbleiterschicht durch einen Isolator getrennt ist, zu steuern (Abb. 7).

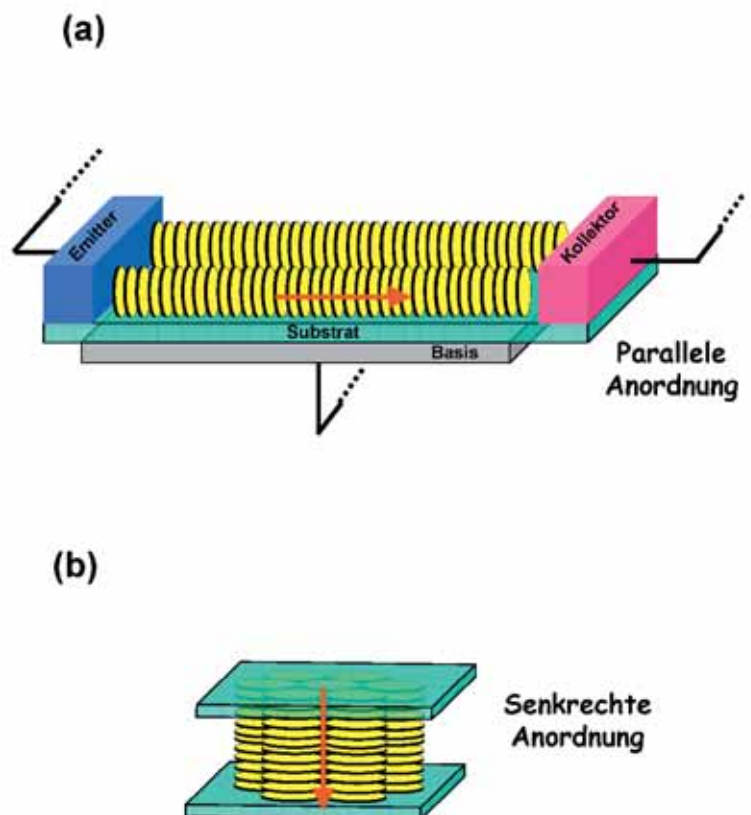
Funktion durch Ordnung

Es ist offensichtlich, daß alle diese Phänomene der Elektronik und Optoelektronik organischer Materialien große technische Bedeutung haben. Die Rolle der Solarenergieumwandlung versteht sich angesichts des Energiehungers unserer Gesellschaft von selbst, Leuchtdioden aus elektrolumineszenten Materialien dienen als Anzeigen, und organische Feldeffekttransistoren werden für eine Billigelektronik wie etwa Streifencodes benötigt. Es liegt aber auch auf der Hand, daß die elektrischen Ströme gesteuert werden müssen. Da die elektrische Leitfähigkeit in einem Halbleiter mit der Zahl der Ladungen und ihrer Beweglichkeit anwächst, müssen wir uns fragen, wie wir Ladungen in einem Halbleiter möglichst beweglich machen können. Die Antwort ist einfach: durch eine reguläre Packung der einzelnen Moleküle, also durch supramolekulare Ordnung, denn Unordnung erzeugt Störstellen.

Als erstes wird man an den Zustand perfekter Ordnung von Kristallen denken, denn Kristalle haben die höchste elektrische Leitfähigkeit. Stellen wir uns vor, daß wir ein Elektronendonator (D)- und ein Elektronenakzeptor (A)-Molekül gemeinsam kristallisieren lassen und beide eine scheibenförmige Gestalt haben, dann sind für die elektrische Leitfähigkeit eine Anordnung mit getrennten D- und A-Stapeln und ein bestimmtes Maß der Ladungsübertragung zwischen beiden Stapeln besonders günstig (Abb. 8).

Kristalle erscheinen für den Ladungstransport ideal, haben unter Anwendungsaspekten aber auch Nachteile. Ihre Züchtung ist aufwendig, nicht immer entsteht die benötigte Kristallpackung, und z. B. Makromoleküle erweisen uns nicht den Gefallen zu kristallisieren. Also benötigen wir alternative Verfahren zur Verarbeitung von Halbleitermolekülen. Diese Verarbeitung, also die Herstellung des gewünschten makroskopischen Zustandes von Stoffen, kann durch Abscheiden aus der Gasphase geschehen, wenn die Moleküle klein genug sind, um umgesetzt zu verdampfen. Einfacher ist das Abscheiden der aktiven Moleküle aus Lösung. Die gewünschte Ordnung werden wir durch Nutzung supramolekularer Effekte einzustellen versuchen. Teilen wir die Moleküle, ob groß oder klein, einmal nach ihrer Form ein, so wird bei Ketten (1-dimensional) de-

Abb. 7
Steuerung des kollumaren Ladungstransports zwischen Anode und Kathode in Bauelementen



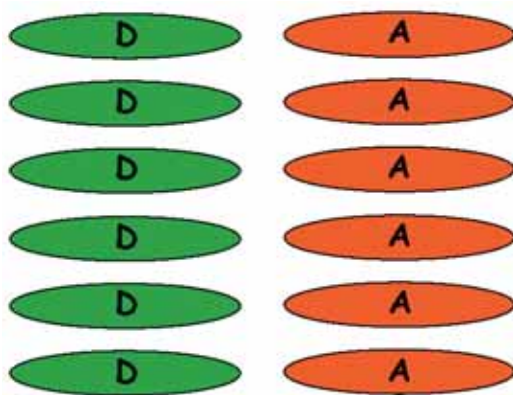


Abb. 8
Struktur eines elektrisch leitfähigen D-A-Komplexes mit getrennten D- und A-Stapeln

ren lamellenartige Parallelanordnung und bei Scheiben (2-dimensional) deren kolumnenartige Parallelanordnung für den ungestörten Ladungstransport besonders geeignet sein. Bei diesem einfachen Bild (Abb. 7), wird auch deutlich, daß der Ladungstransport richtungsabhängig ist, also im Falle des Stapels besonders gut nur in Richtung der Stapelachse erfolgt.

Daß Kettenmoleküle oder Scheibenmoleküle mit beweglichen Elektronen sich durch „Selbstorganisation“ nebeneinander bzw. übereinander lagern, wissen wir bereits aus Experimenten in Lösung; im Festkörper sind aber auch andere Packungsformen möglich. Wie steuern wir nun die gewünschte supramolekulare Ordnung im Festkörper? Eine Möglichkeit liegt darin, die starren Segmente mit beweglichen wachsartigen Ketten zu dekorieren; diese verbessern nicht nur die Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln und die Schmelzbarkeit, wichtig für die Verarbeitung aus der Lösung oder Schmelze, sondern helfen aufgrund ihrer eigenen Selbstordnungstendenz auch, die Halbleiterkomponenten zu ordnen. Im Falle der Lamellen von Ketten durchdringen sich die Wachsketten an der Seite, im Falle der Geldrollen – ähnlichen Stapel von Scheiben umhüllen sie den Ladungstransportkanal. Weil die Wachsmoleküle eher isolierenden Charakter für den Strom haben, kann man bei dieser Anordnung sogar von einer Art Koaxialkabel sprechen.

Die Erzeugung solcher supramolekularen Strukturen allein stellt die Funktion eines Bauelements nicht sicher, denn wir müssen die Lamellen oder Kolumnen noch mit den Elektroden kontaktieren, wodurch die Überstrukturbildung noch anspruchsvoller wird. Einen Stapel als Ladungstransportkanal müssen wir bei einer Solarzelle *zwischen* die Elektroden stellen; ähnlich ist es bei einem Feldeffekttransistor, wo die Einzelscheiben zugleich ihre Anordnung senkrecht auf der Isolatoroberfläche beibehalten müssen. Das wiederum kann durch supramolekulare Kräfte unterstützt werden: Da die Isolatoroberfläche polare Gruppen enthält, wird der Synthetiker polare Gruppen in die Kanten der Molekülscheiben einführen, welche dann als Andockstellen dienen.

Der Bau einer Solarzelle verlangt uns aber noch eine weitere Stufe in der Verfeinerung supramolekularer Strukturen ab: Zwar wird ein Stapel zu einem effizienten Ladungstransport führen, wir benötigen aber zwei unterschiedliche Stapel, den aus Elektronendonoren und den aus Elektronenakzeptoren, die ja positive und negative Ladungen transportieren sollen. Deshalb muß es bei der Verfilmung einer gemeinsamen Lösung von A und D zu einer spontanen räumlichen Trennung, wir sagen einer Phasentrennung, kommen.

Schluß: wie die Chemie Eigenschaften „synthetisiert“

Es gibt viele Stoffeigenschaften, die sich molekular, d.h. auf Basis der kovalenten Bindung, erklären lassen; dazu gehören Farbe oder die Fähigkeit, zusätzliche Elektronen aufzunehmen. Systematische Beziehungen zwischen solchen Eigenschaften und den Molekülstrukturen aufzufinden, ist ein zentrales Konzept der Chemie und erklärt zugleich ihren Erfolg, gezielt auf synthetischem Wege Moleküle mit einem bestimmten Eigenschaftsspektrum herzustellen. Andererseits zeigt sich daran, daß viele Stoffeigenschaften nicht allein vom Verhalten einzelner Moleküle in verdünnter Lösung abhängen. Im Organismus ist die Zusammenlagerung gelöster Moleküle wichtig, die sich auf Grund supramolekularer Effekte, ähnlich einem Schlüssel-Schloß-Prinzip, „erkennen“. Das Zusammentreffen gelöster Moleküle kann aber auch als Initialphase der Kristallisation oder der Abscheidung an Oberflächen betrachtet werden. Schließlich ist die Halbleiterwirkung organischer Moleküle an den festen Zustand gebunden, und hier wiederum entstehen bestimmte Funktionen erst durch supramolekulare Ordnung. Vor allem am Beispiel der Bauelemente zeigt sich, daß, ausgehend von den Molekülen, eine komplexe Hierarchie von Überstrukturen aufgebaut werden muß. Da wir aber bei der Suche nach neuen Materialien mit der Molekülsynthese beginnen, lautet die Forderung, nicht nur die molekularen, sondern auch die supramolekularen Eigenschaften zu kontrollieren. Dieses Ziel kann erreicht werden, indem wir die oben geschilderten nicht-kovalenten Bindungsformen 1 – 4 gleichsam als Code für die Überstrukturen in die Moleküle mit einbauen. Die Herausforderung an die chemische Synthese wird dadurch noch spannender. Merke: In einer stofflichen Welt wird es keinen technologischen Fortschritt ohne neue Stoffe geben. Die aber müssen gemacht werden, molekular und supramolekular.

Anschrift des Verfassers:

Prof. Dr. Klaus Müllen
Max-Planck-Institut für Polymerforschung
Ackermannweg 10
55128 Mainz