



# Anordnungen funktioneller Materialien\*\*

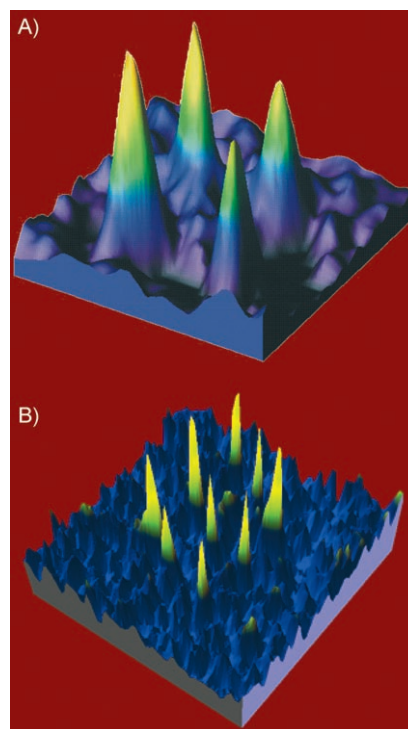
Jim A. Thomas\*

Im letzten Jahrzehnt hat die Nanotechnologie ihren Weg aus der Science-Fiction-Literatur ins Forschungslabor gefunden. Dies hat nicht zuletzt dazu geführt, dass molekulare „Designer-Materialien“ zunehmend an Bedeutung gewinnen. Konstruktion und Verständnis dieser Systeme erfordern Ansätze, die nicht selten die gesamte Chemie, bis hin zur Physik, Biologie oder Materialkunde, umfassen. Das Organisationskomitee der RSC interpretierte das Thema „Anordnungen funktioneller Materialien“ der Tagung „Dalton Discussion 9“ daher auch sehr weit, und dementsprechend vielfältig war das Teilnehmerfeld. Die Tagung war in vier Themen eingeteilt, in die jeweils von einem führenden Forscher des jeweiligen Gebiets eingeführt wurde. Ungewöhnlich war die angesetzte Diskussionszeit von bis zu 45 Minuten.

Der erste Teil der Tagung handelte von Oberflächenchemie, und die Themen reichten vom Gebrauch von Rotaxan-Farbstoffen als photographischen Tinten bis hin zur Synthese von Dendrimer-umhüllten Quantenpunkten. Ein Highlight war der Vortrag von Bart Jan Ravoo (Arbeitsgruppe Reinhoudt, Universität Twente), der die Verwendung einer „molekularen Druck-Platine“ für die präzise zweidimensionale Positionierung von Molekülen vorstellte.<sup>[1]</sup> Zum „Drucken“ von

Molekülen nutzte die Gruppe dabei als Substrat Cyclodextrine, die auf einer Oberfläche immobilisiert waren. Multivalente, nichtkovalente Wechselwirkungen führten zu einer stabilen Positionierung von Gastmolekülen, z. B. von Dendrimern mit Ferrocen-Enden. Ravoo erklärte, wie diese Methode genutzt wird, um Bausteine wie Feldefekttransistoren zu konstruieren.

Während der anschließenden Diskussion kam die Frage auf, wann nichtkovalente Wechselwirkungen zwischen Molekülen innerhalb der Phase werden. Eine weitere Fragestellung war das Problem des Lesens und Schreibens in molekularen Größeneinheiten. Seit der berühmten Rede „there's plenty of room at the bottom“ von Richard P. Feynman<sup>[2]</sup> ist dies eine große Herausforderung auf dem Gebiet der funktionellen Nanotechnologie geblieben. Ein Beitrag skizzierte einen Ansatz zur Bewältigung dieser Aufgabe: Mario Ruben (Institut für Nanotechnologie des Forschungszentrums Karlsruhe) diskutierte die Synthese von Koordinationskomplex-basierten Nanoarchitekturen und zeigte, dass Current Imaging Tunneling Spectroscopy (CITS) es ermöglicht, individuelle Metallzentren in  $\text{Co}^{\text{II}}$ -basierten  $2 \times 2$ -Gittern abzubilden (Abbildung 1a). Während des zweiten Teils der Tagung mit dem Thema magnetische Materialien präsentierte Laurie Thompson (Memorial University of Newfoundland) Bilder eines  $\text{Mn}^{\text{II}}$ -basierten  $3 \times 3$ -Gitters, die durch dieselbe Technik erhalten wurden. Er diskutierte auch Studien, die belegen, dass individuelle Redoxzustände im Gitter umschaltbar sind, wodurch sich die magnetischen Eigenschaften des Gitters ändern. Außerdem beschrieben beide Forscher eine Strategie zur Erzeugung ausgedehnter strukturierter Anordnungen. Nach diesen Beobachtungen sind Speichermedien mit hoher Dichte auf der Basis von Einzelmolekülen in der Tat möglich.



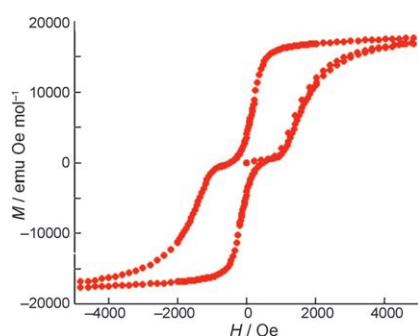
**Abbildung 1.** A) Ein  $2 \times 2$ - $\text{Co}^{\text{II}}$ -Gitter und B) ein  $3 \times 3$ - $\text{Mn}^{\text{II}}$ -Gitter, aufgenommen mit CITS. Aus Lit. [3] und [4] mit Genehmigung der Royal Society of Chemistry.

Mehrere Beiträge während des zweiten Tagungsteils handelten von mehrkernigen Metallkomplexen und ihrer möglichen Anwendung in molekülbasierten Einheiten, beispielsweise als Kandidaten für Quanten-Bits in Quantencomputern. Während seines Vortrags wies Joel Miller (University of Utah) darauf hin, dass diese Systeme häufig als Einzelmolekülmagneten bezeichnet werden, obwohl sie nur eine schwache Fernkopplung aufweisen und daher keine wahren (Bulk-)Magnete sind. Miller erläuterte, wie molekülbasierte, wahre Magnete entwickelt werden können und warum solche Materialien oft auffallend andere Eigenschaften haben als traditionelle, atom-basierte Magnete. Dieser Punkt soll anhand eines der vorgestellten Systeme näher erläutert werden: Magnete auf der Basis von Komplexen der zweiten

[\*] Dr. J. A. Thomas  
Department of Chemistry  
University of Sheffield  
Brook Hill, Sheffield S3 7HF  
(Großbritannien)  
Fax: (+44) 114-273-8673  
E-mail: james.thomas@sheffield.ac.uk

[\*\*] „Dalton Discussion 9: Functional Molecular Assemblies“ vom 19. bis 21. April 2006 in Manchester (Großbritannien)

Übergangsmetallperiode sind vergleichsweise selten; daher haben Miller und seine Kollegen Strukturen untersucht, die „Paddelräder“ auf der Basis von  $[\text{Ru}_2(\text{O}_2\text{CMe})_4]^+$ -Einheiten enthalten. Mit  $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$  als zweiter Einheit zum Ladungsausgleich wurde eine dreidimensionale Struktur von sich gegenseitig durchdringenden, kubischen Gittern erhalten. Dieses System richtet sich unterhalb von 100 K magnetisch aus und weist magnetische Hysterese auf. Interessanterweise hat die Hystereseschleife eine ungewöhnlich eingeschränkte Form (Abbildung 2), und magnetische Sättigung tritt bei 30% höheren Magnetfeldstärken auf als bei der sich nicht gegenseitig durchdringenden Struktur.



**Abbildung 2.** Eingeschränkte magnetische Hysterese  $M(H)$  für  $[\text{Ru}_2(\text{O}_2\text{CMe})_4]_3[\text{Cr}(\text{CN})_6]$ . Aus Lit. [5] mit Genehmigung der Royal Society of Chemistry.

Der dritte Tagungsteil mit dem Thema Selbstorganisation wurde durch Makoto Fujita von der Universität Tokio eingeleitet. Fujita erklärte, wie quadratisch-planare Metallzentren als Templat für die Selbstorganisation einer ganzen Reihe von Architekturen mit hydrophoben Hohlräumen wirken können. Diese „Nanoräume“ ermöglichen die Beobachtung einiger ungewöhnlicher Phänomene. Zum Beispiel können gemischtvalente Tetrathiafulvalen-Dimere erzeugt und untersucht werden, gebräuchliche Reaktionen wie die Diels-Alder-Cyclisierung ergeben völlig neue Produkte, und normalerweise kurzlebige Intermediate bei photochemischen Reaktionen von Metallcarbonylkomplexen konnten kristallographisch charakterisiert werden.

Anschließend beschrieb Markus Albrecht (RWTH Aachen) die Selbstorganisation großer tetraedrischer

$[\text{Ti}_4\text{L}_4]^{8+}$ -Käfige, und Rolf W. Saalfrank (Universität Erlangen-Nürnberg) schilderte, wie die Wechselwirkungen einfacher Liganden mit  $\text{Fe}^{\text{III}}$ , die normalerweise zu Metallacoronanden führen,<sup>[6]</sup> vierkernige „Sterne“ ergeben können. Danach zeigten zwei weitere Vorträge, wie man sich zusätzliche Wechselwirkungen für den Selbstorganisationsprozess zunutze machen kann.

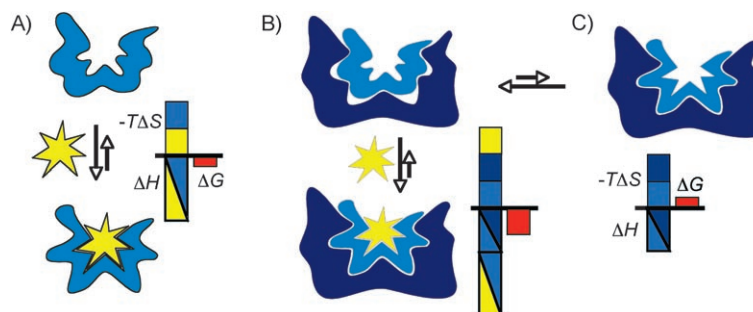
Lee Cronin (University of Glasgow) beschrieb dreiseitige Isopolyoxowolfram-Analoga von Kronenethern und postulierte, dass die Selbstorganisation dieser Strukturen ein Resultat des Symmetrietransfers von Triethanolamin-Kationen sei, die bei der Präparation verwendet wurden. Ed Constable von der Universität Basel diskutierte die durch  $\pi$ -Stapelung angetriebene Selbstorganisation von Metallkomplexen in der Volumenphase und an Oberflächen. Diese Studie stützt Beobachtungen von Mario Ruben, nach denen die Selbstorganisation an Oberflächen die Symmetrie verringert und neue, schwache Wechselwirkungen einführt, woraus sich neue, in Kristallen so nicht gefundene Strukturen ergeben.

Sijbren Otto (University of Cambridge) präsentierte ein interessantes Konzept, dem zufolge sekundäre Wechselwirkungen *innerhalb* eines Rezeptors die Substratbindung verstärken. Man nehme an, die Bindung eines Substrates durch ein Protein wäre enthalpisch begünstigt, bedingt durch den Verlust an Freiheitsgraden in der endgültigen Struktur entropisch aber ungünstig (Abbildung 3a). Wird die Substratbindung von der Entstehung einiger Wechselwirkungen innerhalb des Rezeptors begleitet, die sich nur bilden, wenn der Wirt-Gast-Komplex (Abbil-

dung 3b und c) zusammengesetzt ist, dann werden die „Entropiekosten“ für die Bildung von zwei günstigen Wechselwirkungen nur *einmal* bezahlt. Anschließend umriss Otto, wie dieser Effekt in synthetischen Rezeptoren genutzt werden könnte.

Das abschließende Thema waren photoaktive Materialien. Beiträge von David Parker und Stephen Faulkner handelten von den markanten Lumineszenzeigenschaften von Lanthanoidkomplexen. Parker (University of Durham) stellte die Arbeit seiner Gruppe über Komplexe vor, die bestimmte Ionen und Biomoleküle erkennen können. Die anschließende Diskussion zeigte klar, dass die allgemeine Annahme, dass geladene Spezies nur für In-vitro-Studien angemessen sind, falsch ist. Parker beschrieb, wie trikationische Komplexe, die Citrat oder B-DNA in vitro erkennen können, in Zellkernen lokalisiert sind. Überraschenderweise zeigen neutrale und anionische Analoga eines dieser Komplexe fast keine zelluläre Aufnahme. Faulkner skizzierte anschließend, wie Lanthanoidzentren durch die Koordination passender Chromophore photosensibilisiert werden können. Er zeigte, dass Komplexe mit Phosphonatliganden keinem Ligandenaustausch unterliegen – sogar in der Gegenwart von konkurrierendem Phosphat. Raymond Ziessel (Université Louis Pasteur Strasbourg) stellte daraufhin fluoreszierende Bor-Dipyrromethan-Systeme vor, die sich für vielfältige Anwendungen eignen, einschließlich Hybridmaterialien wie lumineszente Zeolithe.

Die beiden letzten Beiträge befassten sich mit Selbstorganisation und optischen Studien. Zunächst demonstrier-



**Abbildung 3.** Thermodynamik der Bindung eines Liganden an ein Protein. A) Ligandbindung ohne Wechselwirkungen innerhalb des Rezeptors. B) Ligandbindung mit Wechselwirkungen innerhalb des Rezeptors. C) Wechselwirkungen innerhalb des Rezeptors, die sich nicht ohne Bindung bilden können. Aus Lit. [7] mit Genehmigung der Royal Society of Chemistry.

te Rainer Glaser (University of Missouri-Columbia), wie hoch anisotrope Materialien mit ideal polarer Ordnung und Schichtstapelung durch relativ einfache, aromatische Azin-Baueinheiten konstruiert werden können. Diese Materialien haben eine starke nichtlineare, optische Reaktion, bei denen die zweite Harmonische so effizient ist, dass man sie mit dem bloßen Auge beobachten kann. Jim Thomas (University of Sheffield) beschrieb den allgemeinen Aufbau kinetisch stabiler, gemischtvalenter, molekularer Schüsseln, die aus Rutheniumzentren und gehinderten Nucleobasen konstruiert wurden.

Zum Schluss dankte Richard Winpenny den Vortragenden für ihre Bereitschaft, noch nicht abgeschlossene

und vielleicht auch noch nicht ganz verstandene Arbeiten zu präsentieren. Winpenny und sein Mitorganisator Faulkner betonten, dass gerade dies den Zündstoff für anregende Konversationen geliefert habe. Alle Tagungsbeiträge werden in einer Sonderausgabe von *Dalton Transactions* enthalten sein.

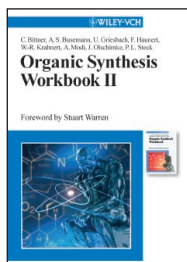
- [1] T. Auletta, B. Dordi, A. Mulder, A. Santori, S. Onclin, C. M. Bruinink, M. Péter, C. A. Nijhuis, H. Beijleveld, H. Schönherr, G. J. Vancso, A. Casnati, R. Ungaro, B. J. Ravoo, J. Huskens, D. N. Reinhoudt, *Angew. Chem.* **2004**, 116, 373; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 369.
- [2] „There's plenty of room at the bottom“: R. P. Feynman in *Miniaturization* (Hrsg.:

H. D. Hilbert), Reinhold, New York, **1961**, S. 282.

- [3] N. Lin, S. Stepanow, F. Vidal, K. Kern, M. S. Alam, S. Strömsdörfer, V. Dremov, P. Müller, A. Landa, M. Ruben, *Dalton Trans.* **2006**, 2794.
- [4] V. A. Milway, S. M. T. Abedin, V. Niel, T. L. Kelly, L. N. Dawe, S. K. Dey, D. W. Thompson, D. O. Miller, M. S. Alam, P. Müller, L. K. Thompson, *Dalton Trans.* **2006**, 2835.
- [5] J. S. Miller, *Dalton Trans.* **2006**, 2742.
- [6] Siehe z. B.: R. W. Saalfrank, C. Deucher, H. Maid, A. M. Ako, S. Dperner, T. Nakajima, W. Bauer, F. Hampel, B. A. Heß, N. J. R. van Eikema Hommes, R. Puchta, F. W. Heiemann, *Chem. Eur. J.* **2004**, 10, 1899.
- [7] S. Otto, *Dalton Trans.* **2006**, 2861.

DOI: 10.1002/ange.200602068

## Durchblick mit Wiley-VCH Lehrbüchern Organische Synthese



### BITTNER, C. et al. Organic Synthesis Workbook II

2001. XI, 291 S. Broschur.  
€ 39,90/sFr 64,-.  
ISBN-13: 978-3-527-30415-8  
ISBN-10: 3-527-30415-0

Mit diesem Wissen sind Sie  
bestens auf Diplomprüfung oder  
Rigorosum vorbereitet.

### GEWERT, J.-A. et al. Organic Synthesis Workbook

2000. XII, 274 S., 284 Abb.  
Broschur. € 39,90/sFr 64,-.  
ISBN-13: 978-3-527-30187-4  
ISBN-10: 3-527-30187-9

Folgen Sie mit diesem Buch  
einer erfolgreichen Methode, Ihr  
Wissen um Synthesestrategien  
und Reaktivitäten zu festigen.  
Lösen Sie bekannte Total-  
synthesen bekannter Naturstoffe  
und erarbeiten Sie sich damit  
Schritt für Schritt und Synthese-  
stufe für Synthesestufe das  
Wissen, das Sie für Diplom-  
prüfung oder Rigorosum macht.

### HOPF, H. Classics in Hydrocarbon Chemistry

Syntheses,  
Concepts,  
Perspectives

2000. XIII, 547 S.,  
434 Abb.  
Broschur.  
€ 69,-/sFr 110,-.  
ISBN-13: 978-3-527-29606-4  
ISBN-10: 3-527-29606-9

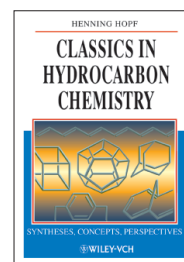
#### Rezensionen:

„Jedem, der sich für die Synthese  
organischer Verbindungen interessiert,  
ist dieses Buch zu empfehlen...“  
*Chemistry in Britain*

„...Diese schier unerschöpfliche  
Informationsquelle, gleichermaßen für  
Forschende und Lehrende, kann ich  
wärmstens empfehlen...“  
*Journal of the Chemical Society*

Besuchen Sie unsere Homepage:

[www.wiley-vch.de](http://www.wiley-vch.de)



Wiley-VCH · Postfach 10 11 61 · D-69451 Weinheim ·  
Tel: +49 (0) 62 01-606 400 · Fax: +49 (0) 62 01-606 184  
E-mail: [service@wiley-vch.de](mailto:service@wiley-vch.de)

**WILEY-VCH**