



Electrochemistry of Functional Supramolecular Systems

Dank bahnbrechender Entwicklungen bei Analysenverfahren und Molekülspektroskopie hat sich die supramolekulare Chemie seit Mitte der 1980er Jahre stetig weiterentwickelt. Ihre wichtigsten Konzepte, allen voran das „Schlüssel-Schloss-Prinzip“ von Emil Fischer, sind aber dieselben geblieben, die Jean-Marie Lehn in seiner klassischen Abhandlung^[1] im Jahr 1985 herausgestellt hat. Die supramolekulare Chemie befasst sich mit komplizierten Systemen, die durch vergleichsweise schwache Wechselwirkungen zusammengehalten werden. Eine Stärke dieses multidisziplinären Forschungsgebiets liegt darin, dass es sich in alle Felder der Molekülwissenschaften erstreckt, bis hin zu Biologie und Biochemie, wobei es stets darum geht, molekulare Eigenschaften im Rahmen von lokaler Topologie und Organisation zu sehen.

Von Beginn an stand bei der supramolekularen Chemie auch die Funktion im Blickpunkt. So wurde wiederholt auf elegante Weise ein kooperatives Verhalten von Untereinheiten in nichtkovalent verknüpften Aggregaten beobachtet. Um Kosten und Probleme durch Wartung und Regeneration bei neuartigen chemischen Systemen für großskalige Anwendungen wie auch auf molekularer Ebene gering zu halten, könnte man diese auf der Grundlage supramolekularer Konzepte entwerfen. Darunter fallen etwa selektive Katalysen, Sonnenenergie-Umwandlung, molekulare Erkennung und Netze nach biologischem Vorbild. Zur funktionellen Analyse supramolekularer Einheiten wurden zahlreiche neue Spektroskopieverfahren entwickelt. Auch moderne elektrochemische Methoden haben sich als sehr nützlich für die Charakterisierung der Wechselwirkungen zwischen einzelnen Untereinheiten erwiesen. Das vorgestellte Buch fügt diesem Wissensschatz auf knapp 600 Seiten nun noch einiges weitere hinzu, wobei der Schwerpunkt auf den Funktionen von Aggregaten liegt, die sich auf elektrochemischem Weg sondieren lassen.

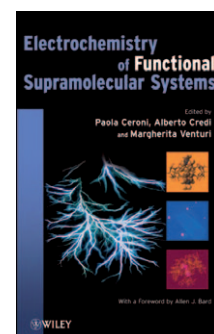
Das Werk umfasst 17 eigenständige Kapitel von unterschiedlichen Forschergruppen, die sich inhaltlich kaum oder gar nicht überschneiden. Eine Einführung wird nicht gegeben, sodass seitens des Lesers ein Grundwissen über elektrochemische Methoden und über die wichtigsten Prinzipien der supramolekularen Chemie vorausgesetzt wird. Als Teil der *Wiley Series on Electrocatalysis and Electrochemistry* konzentriert sich das Buch auf die besonderen Merkmale der Elektrochemie von molekularen Mehrkomponentensystemen. Als wichtigste Analysenmethode tritt dabei die Cyclovoltammetrie in den Vordergrund.

Kapitel 1 gibt einen kurzen Überblick zur Elektrochemie wasserstoffverbrückter Aggregate (einschließlich zahlreicher Wirt-Gast-Komplexe) und illustriert, welche Veränderungen solche Bindung während elektrochemischer Schritte durchlaufen können. In Kapitel 2 werden zahlreiche Beispiele dafür betrachtet, wie ein elektrochemischer Reiz die Translationsbewegung einer Untereinheit anstoßen kann. Das Ziel ist dabei die Entwicklung molekularer Maschinen. Das Gegenteil – das Einfangen redoxaktiver Gastspezies in einem geeigneten Wirt – wird in Kapitel 3 versucht. Hierbei werden unterschiedliche Komplexierungsmuster der Gastspezies in Abhängigkeit vom Oxidationszustand genutzt. Hier knüpft Kapitel 4 an, das die Anwendung von Dendrimern zur Verkapselung redoxaktiver Einheiten aus Lösungen beschreibt. Dieses Kapitel gefällt durch sorgfältige Literaturverweise sowie durch einige Denkanstöße, wie komplizierte Prozesse in nicht-natürlichen Polymeren elektrochemisch betrachtet werden könnten.

Dendrimere finden sich auch in Kapitel 5, allerdings werden dort zusätzlich Metall-Poly(pyridin)-Komplexe angehängt. Solche Materialien verfügen über eine facettenreiche Elektrochromie, die mit dem Aufbau der Dendrimermoleküle in Verbindung gebracht werden kann. Prinzipiell sollten Dendrimere redoxaktive Polymere in elektronischen Ladungsspeichern ersetzen können, was in Kapitel 6 ausgeführt wird. Verschiedenartige Dendrimere werden auf ihre Eignung für Ladungstransfersequenzen verglichen, die in der Ansammlung von Ladung in einem recht kleinen Volumen resultieren. Sowohl organische als auch anorganische Materialien kommen zur Sprache, und auch die Herstellung von Geräten mit Dendrimern als Speichermedium wird thematisiert.

Kapitel 7 beschreibt Fortschritte bei der Elektrochemie selbstorganisierter Monoschichten mit Thiolverknüpfungen. Kohlenstoff-Nanopartikel und besonders dotierte Fullerene und die komplizierten Voltammogramme ihrer Mehrelektronenreduktion stehen in Kapitel 8 im Blickpunkt. Passend dazu liefert Kapitel 9 eine aktuelle Übersicht zu Kohlenstoff-Nanoröhren mit eingeschlossenen Spezies. Auf diesem schnell wachsenden Feld sind bereits einige faszinierende molekulare Architekturen synthetisiert worden, wobei oft auch Porphyrin-Chromophore zum Einsatz kamen.

Kapitel 10 lenkt die Aufmerksamkeit dann auf elektrochemisch aktive Biomoleküle einschließlich Peptiden und Nucleobasen. Viele der beschriebenen Systeme sind mit einer kovalent angeknüpften redoxaktiven Ferroceneinheit versehen. In Kapitel 11 wird ausgeführt, dass funktionelle Nanopartikel bestimmte Prozesse katalysieren können. Goldnanopartikel, die redoxaktive Cluster tragen, lassen sich an makroskopische Elektroden anbin-



Electrochemistry of Functional Supramolecular Systems

Herausgegeben von Paola Ceroni, Alberto Credi und Margherita Venturi. John Wiley & Sons, Hoboken 2010. 598 S., geb., 132.00 €, ISBN 978-0470255575

den. Durch Kombination mit redoxaktiven Einheiten erhält man multifunktionelle Cluster mit interessantem elektrochemischem Verhalten.

Einige der späteren Kapitel beschreiben supramolekulare Systeme, auf deren Grundlage sich molekulare Funktionseinheiten aufbauen lassen könnten. Kapitel 12 gibt einen ausführlichen Überblick zu elektrochemisch steuerbaren Biohybridsystemen. Für analytische Anwendungen kann eine Vielfalt an redoxaktiven Materialien an Elektrodenoberflächen angebracht werden. Dieses eindrucksvolle Kapitel legt das gesamte Teilgebiet überzeugend dar, wobei lediglich die Qualität einiger Abbildungen zu bemängeln ist. Die Kapitel 13 und 14 beschreiben verschiedene Aspekte der Elektrochemie von Rotaxanen und Catenanen als Prototypen für molekulare Maschinen. Die Bedeutung der supramolekularen Chemie für die molekulare Elektronik wird in Kapitel 15 im Zusammenhang mit molekularen Redoxschaltern weiter bekräftigt. Die abschließenden Kapitel behandeln die aktuellen Gebiete der Elektrochemilumineszenz und der elektrochemischen Eigenschaften von Farbstoff-Solarzellen.

Die Herausgeber, drei anerkannte Spezialisten von der Universität Bologna, einer Hochburg auf

dem Gebiet der funktionellen supramolekularen Chemie, haben insgesamt 41 Autoren für ihr Buchprojekt gewinnen können. Die Präsentation ist durchweg gelungen, und das Register ist befriedigend, wenn auch nicht überragend. Die meisten Kapitel stehen auf sicherem wissenschaftlichem Fundament, und sie liefern reichlich Literaturverweise und informative Abbildungen sowie eine Zusammenfassung der behandelten Materie an ihrem Ende. Das Buch ist seinen Preis alles in allem wert und sollte dazu anregen, elektrochemische Techniken auf komplizierte molekulare Aggregate anzuwenden. Somit ist es allen Forschern auf dem Gebiet zu empfehlen.

Anthony Harriman

Molecular Photonics Laboratory
School of Chemistry, Newcastle University
(Großbritannien)

DOI: 10.1002/ange.201005968

[1] J.-M. Lehn, *Supramolecular Chemistry. Concepts and Perspectives*, VCH, Weinheim, **1995**.