



Functional Supramolecular Architectures

Mehr als 20 Jahre sind bereits vergangen seitdem Donald Cram, Jean-Marie Lehn und Charles J. Pedersen für die Entwicklung und Anwendung von Molekülen für hochselektive, strukturspezifische Wechselwirkungen der Nobel-Preis in Chemie verliehen wurde. Diese Forschungen waren die Grundlage für ein neues wichtiges Forschungsgebiet, das als supramolekulare Chemie bekannt ist. Der supramolekulare Ansatz umfasst das Design und die Synthese von Molekülen, die durch Selbstorganisation hochkomplexe Systeme bilden können. Im Laufe der letzten 10 Jahre verlagerte sich der Forschungsschwerpunkt in der supramolekularen Chemie von den Strukturen auf die Funktionen, denn der supramolekulare Ansatz ist vor allem eine sehr effektive Strategie, die Beziehungen zwischen Struktur und Funktion von nanoskopischen und makroskopischen Systemen sehr präzise zu ermitteln. Zudem können auf diesem Wege komplexe Materialien mit maßgeschneiderten Eigenschaften erhalten werden, die wiederum für die Herstellung von neuartigen, innovativen Bauteilen dienen können.

Im Jahr 2000 erhielten Alan J. Heeger, Alan G. MacDiarmid und Hideki Shirakawa für die Entdeckung und die Entwicklung leitender Polymere den Nobel-Preis in Chemie. Diese Forschung eröffnet den Weg für die Verwendung von in Lösung prozessierbaren und filmformenden Polymeren in der Herstellung elektronischer und optischer Funktionseinheiten.

Die beiden vorliegenden Bücher verbinden die Welt der supramolekularen Gebilde und der konjugierten Polymere. In mehr als 30 Kapiteln beschreiben Experten wichtige, interessante Forschungen über supramolekulare Herstellungsverfahren für Materialien und Bauteile. Der Leser erhält ein umfassendes aktuelles Bild eines dynamischen Forschungsgebiets.

Das Werk ist in acht Hauptteile gegliedert: „Modelling and Theory“ (3 Kapitel), „Supramolecular Synthetic Chemistry“ (5 Kapitel), „Nanopatterning and Processing“ (4 Kapitel), „Scanning Probe Microscopies“ (4 Kapitel), „Electronic and Optical Properties“ (4 Kapitel), „Field-Effect Transistors“ (4 Kapitel), „Solar Cells“ (4 Kapitel), „LEDs/LECs“ (2 Kapitel).

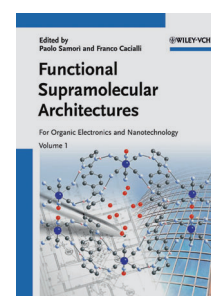
Verschiedene theoretische Ansätze und Rechenmethoden stehen zur Verfügung, um supramolekulare Konzepte auf dem Gebiet der organischen Elektronik anzuwenden. In Kapitel 1 berichten J. L. Brédas, D. Beljonne, J. Cornil, R. Lazzaroni, C. Zannoni et al. über Modelle des La-

dungstransports in organischen Halbleitern. Unter anderem werden Einkristalle von Acenderivaten sowie Strukturen mit Tetrathiafulvalen, Polythiophen und Phthalocyanin beschrieben. Die Bedeutung polymerer Dielektrika wird ebenfalls erörtert. M. A. Ratner et al. analysieren in Kapitel 2 den Phasenübergang und die kooperative Bewegung in Langmuir-Monoschichten mit internen Dipolen mithilfe von Monte-Carlo-Simulationen. In Kapitel 3 behandeln N. Sändig und F. Zerbetto die chemische und physikalische Adsorption von Molekülen an Goldoberflächen, auch unter dem Einfluss eines elektrischen Felds.

Die Synthese komplexer Moleküle, aus denen durch Selbstorganisation Materialien mit interessanten Funktionen entstehen können, ist eine große Herausforderung, die auf vielerlei Weise in Angriff genommen werden kann. In Kapitel 4 gehen M. Levine und T. W. Swager auf das Design, die Synthese und die Verwendung von wasserlöslichen konjugierten Polymeren ein, die vor allem als Sensoren und Detektoren für Proteine, DNA und Bakterien dienen können. Als Signale wirken hier Veränderungen in der Aggregation oder Reaktionen auf eine Temperaturänderung. A. E. Rowan und R. J. M. Nolte beschäftigen sich in Kapitel 5 mit Multichromophor-Anordnungen, deren auf Polyisocyaniden basierendes makromolekulares Gerüst es ermöglicht, die Position von funktionellen Gruppen im Raum zu steuern. Anwendungen solcher Systeme werden erörtert. Elektronisch und optoelektrisch aktive ein-, zwei- und dreidimensionale Polyphenylen-Motive werden von M. Baumgarten und K. Müllen in Kapitel 6 vorgestellt. Dank ihres ausgeprägten konjugierten Systems können sich diese Verbindungen sehr leicht unter π -Stapelung zu n- und p-Systemen zusammenschließen.

Geordnete Netzwerke und Kristalle können unter Anwendung der Prinzipien der molekularen Tektonik hergestellt werden. Beispielsweise mithilfe der ladungsvermittelten Wasserstoffbrückenbildung, wie S. Ferlay und M. W. Hosseini in Kapitel 7 ausführen. D. Bonifazi et al. zeigen im folgenden Kapitel, dass die optoelektrischen Eigenschaften π -konjugierter Materialien auch durch Einführung von Heteroatomen moduliert werden können. Der Ersatz von C-Atomen durch elektronreiche Atome wie Schwefel, Selen und Tellur oder elektronenarme wie Bor führt nicht nur zu ungewöhnlichen Selbstorganisationen, sondern auch zu beeindruckenden photophysikalischen und elektrischen Eigenschaften, die interessante technische Anwendungen erwarten lassen.

Die Selbstorganisation und die Abscheidung von Nanostrukturen auf Ober- und Grenzflächen sind essenziell für jede technische Anwendung molekularer Materialien. Unter diesem Aspekt ist die „räumliche Beschränkung“ ein wichtiges Cha-



Functional Supramolecular Architectures
For Organic Electronics and Nanotechnology. Herausgegeben von Paolo Samori und Franco Cacialli. Wiley-VCH, Weinheim, 2010. 2 Bände, 994 S., geb., 299,00 €. — ISBN 978-3527326112

rakteristikum der Nanowissenschaften. Anorganische, auf Zeolithen basierende Nanobehälter haben sich als vielseitig verwendbare Wirte für funktionelle Systeme erwiesen, indem deren physikalische Eigenschaften, z. B. die Stabilität und die Lumineszenzeigenschaften, beeinflusst werden konnten. In Kapitel 9 beschreiben L. De Cola et al. von ihnen entwickelte Systeme und deren erfolgreichen Einsatz in der Optoelektronik und der Biomedizin. In der Nanostrukturierung werden die Schlüsseleigenschaften wie Fernordnung, Präzision, Reproduzierbarkeit und Lagegenauigkeit typischerweise nicht durch übliche „Bottom-up“-Verfahren erreicht. In Kapitel 10 demonstrieren J. Huskens et al., dass sich mithilfe von Lithographie-Verfahren geordnete Systeme von (Bio)Molekülen und Nanopartikel für vielfältige Anwendungen in der Elektronik, im Zell- und Gewebe-Engineering, in der Sensortechnik und in der Bioanalyse erzeugen lassen. E. Fisslthaler und E. J. W. List berichten in Kapitel 11, dass halbleitende Polymer-Nanokugeln aus fast allen Typen konjugierter Polymere synthetisiert und in der Produktion (opto)elektronischer Bauteile verwendet werden können. Trotz ihrer Größe können Nanokugeln mit schonenden Methoden wie dem Tintenstrahldruck verarbeitet werden. Somit ist der Weg frei für deren Strukturierung im großen Maßstab. Im von C. Ober, G. Malliaras et al. verfassten Kapitel 12 werden Photolithographie-Ansätze für die Ober- und Grenzflächenstrukturierung mit organischen Verbindungen beschrieben.

Rastersondenmikroskopie-Verfahren (SPMs) sind nützlich für die Untersuchung von Strukturen und physikochemischen Eigenschaften supramolekularer Materialien. Die räumliche Auflösung liegt im Nanometerbereich. Die bei Untersuchungen von Fest-flüssig-Grenzflächen angewandte Rastertunnelmikroskopie (STM) bietet einen Einblick in die intermolekularen Wechselwirkungen in Vielkomponentenstrukturen. Sie leistet dadurch im Kristall-Engineering zweidimensionaler funktioneller Systeme ausgezeichnete Dienste, wie P. Samorí et al. in ihrem Beitrag darlegen. Die Rastertunnelmikroskopie ist nicht nur für die Bildgebung wertvoll, sie liefert auch Informationen für die Anwendung supramolekularer Materialien in der Elektronik und Nanotechnologie. Sie kann sowohl zur Nanostrukturierung von Oberflächen, indem sie chemische Reaktionen initiiert und steuert, als auch zur Untersuchung lokaler Eigenschaften wie Spin-Elektron-Wechselwirkungen von an Oberflächen adsorbierten Stoffen dienen. F. Rosei et al. informieren darüber in Kapitel 14. Der folgende Beitrag von M. Surin, R. Lazzaroni, P. Leclère et al. liefert Einblicke in die Erzeugung geordneter Gruppierungen konjugierter Moleküle durch π -Stapelung oder unter Verwendung makro- oder supramolekularer Gerüste. Mit Rasterkraft-

mikroskopie (AFM) und anderen SPM-Techniken können diese Aggregate visualisiert werden. Durch die Steuerung der Strukturordnung im Bereich 1–100 nm können die Materialeigenschaften der für die (Opto)Elektronik relevanten Bauteile beeinflusst werden. In Kapitel 16 beschreiben S. J. Higgins und R. J. Nichols die Bestimmung elektrischer Eigenschaften einzelner (Bio)Moleküle in Metall-Molekül-Metall-Kontakten mit modifizierten STM-Techniken.

Die Bedeutung von Ladungstransfer-Excitonen in supramolekularen Nanostrukturen wird von C. Silva, D. Beljonne et al. in Kapitel 17 diskutiert. Sie veranschaulichen, dass in organischen Halbleitern die supramolekulare Kupplungsenergie den Charakter der primären Photoexcitonen beeinflusst. Im folgenden Bericht von D. Comoretto et al. stehen optische Eigenschaften und elektronische Zustände von anisotropen konjugierten Polymeren im Mittelpunkt. Inter- und intramolekulare Wechselwirkungen werden mithilfe verschiedener Spektroskopiemethoden wie polarisierter Photolumineszenzspektroskopie und Raman-Streuung erforscht. E. Da Como und J. M. Lupton erläutern in Kapitel 19, wie im Rahmen der Einzelmolekülspektroskopie spektroskopische Untersuchungen an sehr kleinen Objekten durchgeführt werden. So liefert die Polarisationsanisotropie Informationen über die Form der konjugierten Kette und die Beziehungen zwischen der räumlichen Struktur und den spektroskopischen Merkmalen einzelner Polymere. G. Heimel und N. Koch schildern in Kapitel 20, wie die Elektronenstruktur von Materialien durch intermolekulare polare Bindungen konstruiert werden kann. Die UV-Photoelektronenspektroskopie leistet bei der Bestimmung energetischer, von der Orientierung der adsorbierten Moleküle abhängiger Eigenschaften von Oberflächen, die für eine optimale Ladungsinjektion und -extraktion von elektronischen Bauteilen wesentlich sind, wertvolle Dienste.

Organische Feldeffekttransistoren (OFETs) sind sowohl wichtige Werkzeuge für die Untersuchung elektrischer Charakteristika von Molekülen und molekularen Anordnungen als auch bedeutende Bausteine für technische Anwendungen, z. B. in der Computer- und Sensortechnik. Die Beziehungen zwischen Struktur und der Leistung von Feldeffekttransistoren in Bauteilen, die Einkristalle, einschließlich Pentacen, TTF und Oligothio-phenen, als elektroaktive Komponente enthalten, werden in Kapitel 21 von M. Mas-Torrent und C. Rovira detailliert erklärt.

Erkennung ist ein wichtiges Schlagwort in der Supramolekularen Chemie. In Kapitel 22 berichten L. Torsi et al. über die Verwendung von OFETs zum Nachweis von Analyten in Dämpfen oder Biomolekülen in komplexen flüssigen Medien, wobei die Detektoren auf Sensoroberflächen im-

mobilisiert sind. Ambipolare OFETs könnten als Basis für organische (zur CMOS-Technik komplementäre) Schaltkreise dienen, indem sie die Entwicklung robuster und rauscharmer elektronischer Bauteile mit geringem Energiebedarf ermöglichen. A. Bonfiglio und P. Cossedu beschreiben in Kapitel 23 die Herstellung ambipolarer OFETs durch die Verwendung von Vielkomponentenstrukturen mit maßgeschneiderten Wechselwirkungen im p-n-Heteroübergang.

Die Prozessierung ist ein wichtiger Bereich der Materialwissenschaften und besonders der organischen Elektronik. Die auf Selbstorganisation beruhenden Verfahren sind preiswert und in der Regel nicht gesundheitsschädlich, und der Produktionsmaßstab kann leicht erhöht werden. Die Reproduzierbarkeit hängt allerdings sehr stark von dem angewandten Verfahren ab. Sowohl die Prozessierung als auch die Nachbehandlung von auf Oberflächen abgeschiedenen Molekülen spielen eine zentrale Rolle, um die Kinetik und die Thermodynamik der sich bildenden Oberflächenstruktur zu kontrollieren. N. Stingelin berichtet in Kapitel 24, dass viele Ansätze der Polymerprozessierung für Polymermischungen mit konjugierten Makromolekülen zur Verfügung stehen, um vielfältige Funktionen in einem Material zu erzeugen.

In einer Zeit, da die Wissenschaft gefordert ist, die vordringlichsten Probleme der Gesellschaft zu lösen, ist die Suche nach alternativen Energiequellen eine große Herausforderung. Supramolekulare Strukturen spielen in diesem Zusammenhang sowohl als Modellsysteme als auch hinsichtlich technischer Anwendungen eine wichtige Rolle. Obwohl primäre Anregungen in organischen Halbleitern und Farbstoffen im Allgemeinen mit Loch-Elektron-Paaren oder Excitonen verbunden sind, ist es mithilfe eines „Typ-II-Heteroübergang“-Ansatzes möglich, Loch und Elektron zu teilen. Dadurch wird ein Effizienzniveau erzielt, das zu einer kommerziellen Nutzung dieser Systeme führen kann. Neben Solarzellen haben organisch-anorganische Hybrid-Photovoltaikdioden ein besonders interessantes Potenzial. Sie bieten den Vorteil des Heteroübergangs, und die derzeit modernsten Ausführungen liefern Effizienzen, die über 10% hinausgehen. Kapitel 25 ist organisch-anorganischen Hybridsolarzellen gewidmet. H. J.

Snaith beschäftigt sich besonders mit der Photoreaktion am Heteroübergang und der Ladungssammlung durch mesostrukturierte Composite. In Kapitel 26 geht L. Schmidt-Mende auf die Verwendung morphologisch kontrollierter, auf anorganischen Metalloxiden basierender Polymermischungen ein. D. Neher erörtert in Kapitel 28 ein aktuelles Problem hinsichtlich organischer Heteroübergänge, nämlich die Kontrolle der Struktur innerhalb der Polymermischung im Nano- und Mikrobereich. Durch die Abstimmung der chemischen Struktur und der Prozesstechniken kann die Transportdynamik der Ladungen und Excitonen verbessert werden. Die gleiche Problematik trifft auch auf eine Mischung von kleinen Molekülen und Polymeren zu. C. J. Brabec, I. McCulloch und J. Nelson stellen in Kapitel 27 Modelle vor, die eine Voraussage der molekularen Packung ermöglichen.

Die Optimierung lichtemittierender Bauteile erfordert ebenfalls eine Kontrolle der Selbstorganisation im Nanometerbereich. Dies trifft beispielsweise auf die ionische Selbstorganisation in lichtemittierenden elektrochemischen Zellen zu, wie L. Erdman in Kapitel 29 zu berichten weiß. In Kapitel 30 legen S. Brovelli und F. Cacialli dar, dass die Modifizierung der intermolekularen Wechselwirkungen durch „Rotaxination“ es ermöglicht, die photophysikalischen Eigenschaften von herkömmlichen Leuchtdioden – zu nennen sind z.B. Lebenszeit und blaue Emission – zu verbessern.

Diese zwei Bände bieten einen ausgezeichneten Überblick über chemische Lösungsansätze für Probleme in der organischen Elektronik und der Nanotechnologie. Zahlreiche, sich ergänzende supramolekulare Ansätze für die Herstellung und Optimierung von Materialien werden beschrieben. Dieses Werk ist für Doktoranden, Postdocs und auch erfahrene Chemiker, Physiker, Biologen und Ingenieure, die auf den Gebieten Material- und Nanowissenschaften tätig sind, eine wertvolle Informationsquelle. Ich bin glücklich, die Bücher zu besitzen.

Marcel Mayor
Department für Chemie
Universität Basel (Schweiz)

DOI: 10.1002/ange.201102231