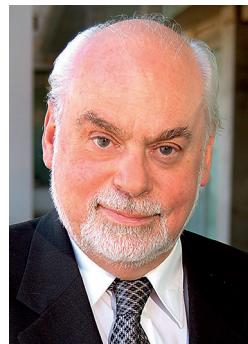


# Von der supramolekularen zur Systemchemie: vom Einfachen zum Komplexen

J. Fraser Stoddart\*



Am 1. März 1967 verließ ich die Edinburgh University mit meiner Doktorurkunde in Händen in Richtung Kanada, um drei Jahre an der Queen's University als Postdoc bei Professor (JKN) Jones zu verbringen. Während dieses Flugs – meines ersten – klangen mir die Abschiedsworte meines Doktorvaters, Sir Edmund Hirst, noch in den Ohren: „Was immer Sie anfangen, Stoddart, stellen Sie sicher, dass Sie ein ‚großes Problem‘ in der Chemie anpacken“.

Bei meiner Ankunft in Kingston erfuhr ich, dass JKN gleich zu einem Sabbatical nach Brasilien aufbrechen würde. Zum Abschied drückte er mir noch etwas harzartigen Stoff in die Hand, der bei der Gummose von Zitronenbäumen entsteht („lemon gum“), dessen Primärstruktur ich aufklären sollte; doch ich merkte recht schnell, dass ich das in meiner Freizeit schaffen würde, sodass mir jede Menge Zeit für die Suche nach dem „großen Problem“ blieb. Und schon bald wurde ich fündig – in einer Communication, die Charles Pedersen im Frühjahr 1967 im *Journal of the American Chemical Society* veröffentlicht hatte. Er beschrieb dort, dass er relativ einfach eine große Ringverbindung, die später als Dibenzo[18]krone-6 bekannt werden sollte, in für die damalige Zeit sehr akzeptabler Ausbeute von 44–48 % synthetisiert hat, weil Kaliumionen in der Reaktionsmischung eine Templatfunktion ausübten.

Der Rest ist Geschichte und findet sich äußerst adäquat in einem ausgezeichneten Editorial von François Diederich mit dem Titel „40 Jahre supramolekulare Chemie“ zusammengefasst (*Angew. Chem.* **2007**, *119*, 68–70). Alles was ich anlässlich des silbernen Jubiläums der Verleihung des Chemie-Nobelpreises an Charles Pedersen, Donald Cram und Jean-Marie Lehn ergänzen möchte, ist, dass die supramolekulare Chemie geholfen hat, ein neues Zeitalter der „Schönheit in der Chemie“ einzuleiten, dessen Geschichte großartig in einem von Luigi Fabrizzi vor wenigen Monaten herausgegebenen Buch mit genau diesem Titel eingefangen wurde. Als die Chemie in den Bereich jenseits der Moleküle aufbrach, fand sich Schönheit nicht länger nur in der Form von Kristallen oder der Farbe von Pigmenten, sondern sie begann auch ganz anders aufzutreten, z.B. als die architektonische Schönheit, die das Ergebnis einer Komplexbildung ist, oder in der nicht-trivialen Molekültopologie von Catennen und Knoten. Die Supramolekularchemiker sahen in ihren Molekülverbänden schnell Analogien zu Werken der Kunst und Architektur sowie zu Alltagsgegenständen.

Diese Entwicklungen waren von einer tiefgreifenden Veränderung in der Art der Präsentation begleitet, denn die Darstellung der supramolekularen Strukturen brachte die Notwendigkeit mit sich, immer größere und komplexe Überstrukturen so wiederzugeben, dass ihre oft noch vorhandene Einfachheit und Eleganz sichtbar wurde. Graphische Darstellungen wurden immer häufiger, und Farbe ersetzte langsam, aber sicher die strenge Schwarzweißwelt

früherer Zeiten, doch nicht ohne energetische anfängliche Widerstände.

Die Kreativität der ersten Generation an Supramolekularchemikern bei der Formelpräsentation führte dazu, dass man beim Durchblättern einer Zeitschrift einen Busch oder Cram, einen Gutsche oder Rebek, einen de Mendoza oder Ungaro, einen Cramer oder eine Etter, einen Balzani oder Vögtle, einen Desiraju oder Raymond, einen Fujita oder Sessler, einen Echegoyen oder He Tian oder auch einen Lindoy oder Stang, ohne einen Blick auf die Autorenzeile der Arbeit zu werfen, sofort erkannte. Es gab keine Nachahmer, nur Erfinder und Pioniere in bester Chemietradition, und ich meine die Chemie in ihrer ganzen Breite, denn die Wiedervereinigung der Chemie sollte unter dem supramolekularen Banner beginnen. Wie François Diederich so schön schrieb, haben Supramolekularchemiker – sei es Tabushi oder Reinhoudt, Nolte oder Sanders, Shinkai oder Atwood, Hamilton oder Stupp, A. P. de Silva oder Kimoon Kim oder auch Whitesides oder Lehn – viel dazu beigetragen, die Teilbereiche der Chemie zu vereinen, und sind dabei über deren diffuse Grenzen in die Bereiche Mathematik, Physik, Biologie, Material- und Ingenieurwissenschaften sowie Nanotechnologie vorgedrungen, um nur ein paar der Schlüsseldisziplinen zu nennen, die dem Zauber einer Chemie jenseits des Moleküls erlegen sind. Die supramolekulare Chemie hat es außerdem auf den unterschiedlichsten Wegen geschafft, den intellektuellen Reiz dieser Wissenschaft zu erhöhen und einige der klügsten jungen Köpfe unserer Zeit in ihre Mitte zu locken.

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

Doch die Zeit bleibt nicht stehen. Die Chemiker müssen das nächste „große Problem“ identifizieren und anpacken. Das passiert leichter, wenn Studenten nicht davor zurückschrecken, die alten Forschungsansätze ihrer Betreuer und Mentoren zugunsten neuer Ideen zu verwerfen, genau so wie ich „lemon gum“ für die Kronenether aufgegeben hatte! Ich gebe nicht vor, das nächste „große Problem“ erkannt zu haben, denn dann würde ich nicht darüber schreiben, sondern genau jetzt in meinem Labor daran arbeiten. Meine Empfehlung ist jedoch, einfache Systeme zugunsten größerer Komplexität aufzugeben, auch wenn das bedeuten mag, dass viele von uns die komfortablen Bereiche einer Chemie in fester oder Lösungsphase gegen die Herausforderungen eintauschen, die weiche Materie oder Prozesse an Ober- und Grenzflächen mit sich bringen. Wir müssen unser Augenmerk noch mehr auf Funktionen und Anwendungen richten, z.B. auf robuste Hybridmaterialien und kompartimentalisierte Mehrkomponentensysteme. Hier besteht eine große Chance für neue und unerwartete Eigenschaften, die für eine Kommerzialisierung wichtig sind.

Der Weg ins Supramolekulare führte zu neuen Themen in der Chemie wie molekulare Erkennung und Selbstorganisation samt Selbstsortierung und Selbstreplikation – alles wesentliche Bestandteile der Biologie. Auf die Entwicklung templatgesteuerter Synthesen folgte die Erkenntnis einer neuen chemischen Bindung, der mechanischen Bindung – aus präparativer Sicht von Jean-Pierre Sauvage vorangetrieben –, die das Design und die Konstruktion hunderter künstlicher molekularer Schalter ermöglichte. Ihr Einbau in integrierte Systeme hat einige Hoffnungen in der molekularen Elektronik geweckt, doch der Mangel an Robustheit beeinträchtigt immer noch die Leistungsfähigkeit.

Die Erwähnung künstlicher molekularer Schalter führt zur nächsten Frage: Verdienen sie es, als künstliche molekulare Maschinen/Motoren beschrieben zu werden? Genau genommen nein, solange sie nicht so entworfen und konstruiert sind, dass sie einen Treib-

stoff verbrauchen und Arbeit an ihrer Umgebung in der Art leisten, wie es theoretisch von Dean Astumian formuliert, praktisch von Ben Feringa gezeigt und in einem grundlegenden Aufsatz von David Leigh behandelt wurde (*Angew. Chem.* **2007**, *119*, 72–196). Wir müssen lernen, das Prinzip der mikroskopischen Reversibilität zu verletzen, und uns den fundamentalen Fragen zuwenden, die Prozesse weit weg vom Gleichgewicht und die Energiedissipation aufwerfen.

Als ob diese Herausforderungen noch nicht genug wären, muss noch eine weitere große Aufgabe für die Welt von morgen angegangen werden: die Notwendigkeit, die räumliche Anordnung molekularer Komponenten im ein-, zwei- und dreidimensionalen Raum so steuern zu können, dass Eigenschaften und Funktionen auf einer Größenskala, die proportional zu der von nano-, mikro- und makroskopischen Objekten ist, kohärent wiedergegeben werden können. Unsere schnellen Fortschritte dabei, einerseits supramolekulare Polymere und andererseits die ausgedehnten Strukturen von kovalenten und Metallorganischen Gerüsten zu gestalten und mit Funktionen zu versehen – und das zunehmend in einer kooperativen Weise, wie Bert Meijer zeigte –, sind Grund für Optimismus. Chemiker müssen auch lernen, mit aperiodischen oder vollkommen zufälligen Netzwerken umzugehen. Zurzeit sind Werkzeuge für die Untersuchung solch ausgedehnter Strukturen einfach nicht verfügbar. Wie oft in der Geschichte der Chemie ist es aber vorgekommen, dass eine neue Technik gerade im richtigen Moment verfügbar wurde und die Wissenschaft auf ein völlig neues Niveau gehoben hat?

Komplexe Netzwerke sind allgegenwärtig: Man denke nur an das Internet, die Aktienmärkte, den Vogelflug oder die Antwort unterschiedlicher Ökosysteme auf den Klimawandel. In dem Überorganismus, den bestimmte Ameisenkolonien bilden, agieren die Ameisen als Ganzheit: Ihre kollektive Zusammenarbeit unterstützt die Kolonie. Forschung zu komplexen Netzwerken ist in der Mathematik, Physik und Biologie, ebenso wie in den Computer-,

Wirtschafts- und Ingenieurwissenschaften absolut üblich, dagegen schrecken Chemiker aufgrund ihrer Ausbildung und ihrer Erfahrungen davor zurück, komplexe Netzwerke zu erzeugen und zu verstehen. Wir haben eine Abneigung gegen Molekülmischungen; dabei ist diese Komplexität längst kein unlösbares Problem mehr, dank des rasch wachsenden Zugangs zu modernen Analysenmethoden, durch die sie im Rahmen dessen, was als (dynamische) kombinatorische Chemie bekannt geworden ist, untersucht und verstanden werden können.

Die Zeit ist gekommen, dass wir Komplexität begrüßen – auch wenn jeder sie anders definiert – und uns vermehrt dem Studium komplexer Mischungen aus wechselwirkenden Molekülen widmen. Ein ausgezeichneter Grund für eine positive Reaktion auf die intellektuelle Herausforderung der Systemchemie ist, dass Komplexität sehr häufig die Emergenz von Eigenschaften zur Folge hat, die in den Komponenten der komplexen Mischung nicht vorkommen, sondern *nur* als Ergebnis der Wechselwirkung von Molekülen. Ein Beispiel für Emergenz aus einem Ausflug meiner Gruppe in das Gebiet der supramolekularen Systeme ist eine neue Klasse von organischen Materialien, die mit einer sehr attraktiven, aber etwas schwer fassbaren Eigenschaft, der Raumtemperaturferroelektrizität, auftrumpfen. Während das Verhalten des Materials unerwartet war, ist seine molekulare Basis einfach, und die Überstruktur führt direkt zur Komplexität sobald die Selbstorganisation abgeschlossen ist. Dabei entsteht ein Material mit Eigenschaften, die seine einzelnen Komponenten nicht aufweisen. Auch wenn eine Schwalbe noch keinen Sommer macht, weist das doch auf eine helle Zukunft für die Systemchemie hin, zumindest in meinen Augen.

Sollten Sie ein Chemiker Mitte 20 sein und eine akademische Karriere anstreben, habe ich nur einen Rat für Sie: „Packen Sie ein ‚großes Problem‘ in der Chemie an!“ Ihr Weg wird unvorhersehbar und voller Überraschungen sein, aber die Erfahrungen und der Erkenntnisgewinn werden sich auf jeden Fall lohnen.