

Chemie in einer Welt der Materialien

Klaus Müllen*

Die vergangenen Jahrzehnte haben große Fortschritte in den Methoden der organischen Synthese gebracht. Die künftige Entwicklung wird vermehrt auf der kristallographischen Kontrolle verbunden mit der Nutzung von Translationssymmetrien beruhen, wie sie etwa in anorganischen Festkörperphasen üblich ist. Während sich die Aufmerksamkeit von nichtnatürlichen Kohlenwasserstoffmolekülen und ihrer Physik hin zu Naturstoffen und ihrer Biologie verschob, verlor man aber den Blick für die physikalischen Eigenschaften organischer Materie und für die einzigartige Kompetenz des Chemikers, solche Eigenschaften zu „synthetisieren“.

Die Gesellschaft begegnet der Chemie mit Skepsis, definiert aber zugleich einen dringenden Bedarf an künftigen Technologien. Physiker und Ingenieure haben sich beeilt, diese Herausforderung anzunehmen, reichlich Mittel eingeworben und optimistische Versprechungen gemacht. Verdrängt wird dabei, dass viele der eingesetzten Materialien technisch alles andere als perfekt sind. Typische Beispiele findet man bei Lithiumionenbatterien und Brennstoffzellen, wichtigen Stützen einer künftigen Elektromobilität. Der als Anode in solchen Batterien verwendete Graphit hat eine niedrige Ladungsspeicherkapazität. Anorganische Materialien sind ihm überlegen, leiden aber unter morphologischer Instabilität als Folge der großen Volumenänderung bei der Aufnahme und Freisetzung der Ionen. Brennstoffzellen wiederum enthalten Nafion-Membranen, die kaum die Anforderungen hinsichtlich Stabilität, Pro-

tonenleitung und Wasserretention erfüllen, und Platin, das als Katalysator für die Sauerstoffreduktion genutzt wird, ist bei weitem nicht in ausreichenden Mengen auf der Erde vorhanden, um die avisierte Zahl von elektrisch angetriebenen Autos auszurüsten.

Wenn wir zu anspruchsvolleren Funktionen übergehen, so hat sich Silicium als einzigartiger Halbleiter erwiesen, der Elektronik und Photovoltaik für die absehbare Zukunft dominieren wird. Dennoch könnte die weitere Miniaturisierung neue Halbleiter wie Graphen nanostreifen nötig machen. Diese werden von Physikern durch das Aufschneiden von Kohlenstoffnanoröhren erzeugt. Jedoch fehlt den erhaltenen Materialien, wie es angesichts der harschen Herstellungsmethoden nicht überraschend ist, die Strukturperfektion und damit auch die Kontrolle über die Bandstrukturen, selbst wenn die Forscher von „smooth edges“ reden. Könnten all diese ungelösten wissenschaftlichen und technischen Herausforderungen dem Chemiker nicht Motivation genug sein, seine überragende Fähigkeit zur Synthese ins Spiel zu bringen und sich verstärkt der Materialforschung zu öffnen?

Der Übergang von einer organischen Verbindung zu einem Material schließt die Erzeugung eines definierten makroskopischen Zustands der Materie ein. Dies kann ein dünner Film, eine Faser, eine geordnete Mesophase oder eine nanostrukturierte Morphologie sein. Synthese und Verarbeitung müssen also kombiniert eingesetzt werden, und diese Integration schließt oft supramolekulare Ordnung ein. Konjugierte organische Makromoleküle als typischer Fall sind durch ihre Lichtemission und den Ladungsträgertransport gekennzeichnet. Für elektronische Bauele-



Klaus Müllen
Direktor am Max-Planck-Institut für Polymerforschung

mente werden diese Polymere aus Lösung in dünne Filme gegossen, und was Polymere einzigartig macht, ist ihre Fähigkeit, bei der Legierungsbildung definierte Nanostrukturen zu bilden. Donor-Akzeptor-Polymere mit alternierender Anordnung von elektronenreichen und elektronenarmen Bausteinen spielen eine zentrale Rolle als Lichtabsorber mit enger Bandlücke in der Photovoltaik und als Halbleiter mit ho-

Eine Neuausrichtung der Chemie auf Materialien und deren Eigenschaften würde eine verstärkte Sensibilität für strukturelle Komplexität erfordern

her Ladungsträgerbeweglichkeit in Feldeffekttransistoren. Nicht nur wäre ihre Synthese unmöglich ohne die modernen Methoden der übergangsmetallkatalysierten Kohlenstoff-Kohlenstoff-Kupplung, sondern sie definieren auch strenge Anforderungen an die Synthesepfektion wie Vermeidung von Strukturdefekten, Kontrolle über das Molekulargewicht und die Molekulargewichtsverteilung sowie gewissenhafte Entfernung von Katalysatorresten. Zusätzlich besteht enormer Bedarf an kreativen Strukturmodifikationen und mechanistischen Studien zum Polymerwachstum.

Was kaum befriedigend entwickelt ist, ist der kontrollierte Übergang von diesen Makromolekülen zu erwünschten Formen ihrer Packung im Festkörper.

[*] Prof. Dr. K. Müllen
Max-Planck-Institut für Polymerforschung
Ackermannweg 10
55128 Mainz (Deutschland)
E-Mail: muellen@mpip-mainz.mpg.de

Ehe wir diese Herausforderung ins Auge fassen, seien die Besonderheiten der Synthese anorganischer fester Materialien betrachtet, wobei das Schwergewicht auf heterogenen Katalysatoren wie Metallen, Metalloxiden und intermetallischen Verbindungen liegen soll. Die Herangehensweise unterscheidet sich hier von der in der organischen Synthese, weil die verschiedenen Phasenstabilitäten und -breiten von binären, ternären oder noch komplexeren Zusammensetzungen oft zu Inhomogenitäten in der Stöchiometrie und Mikrostruktur führen. Diese Vielfalt, die besonders problematisch in Mehrkomponentengleichgewichten ist, limitiert die Voraussagbarkeit der anorganischen Materialsynthese erheblich.

Zurück zu den supramolekularen Aspekten organischer Materialien: Hier stellt sich die Frage, wie eine erwünschte lamellenartige Packung konjugierter Ketten und ihre Organisation in Bezug auf die Substratoberfläche zu erzwingen wären. Natürlich lässt sich die Morphologie durch die Wahl der Bausteine und deren Alkylsubstitution beeinflussen, aber die Abscheidung konjugierter Polymerfilme ist ein komplexer Prozess, der Keim- und Phasenbildung, Be- und Entnetzung usw. einschließt. Ebenso kann man kinetisch in ungünstigen Konformationen und Packungsformen entfernt vom Gleichgewichtszustand gefangen bleiben.

Lassen Sie uns nicht nur organische eindimensionale Polymere, sondern auch ihre zweidimensionalen Analoga wie Graphen ins Auge fassen. Graphen hat aufregende physikalische Eigenschaften, ob es aber das Potenzial für künftige Technologien besitzt, steht dahin, unabhängig von der enormen Förderung, der sich dieses Feld erfreut. Methoden der Graphenerzeugung rücken daher in den Mittelpunkt. Graphen kann durch mechanisch oder elektrochemisch unterstütztes „Abpellen“ einzelner Lagen aus dem Graphitgitter oder durch Reduktion von Graphenoxid dispersionen erhalten werden, beides „Top-down-Methoden“. Eine alternative Möglichkeit ist die „Bottom-up-Synthese“ von Graphen, indem man polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe größer und größer, schließlich

bis in den Mikrometerbereich, macht. Beide Ansätze unterscheiden sich im experimentellen Aufwand sowie in der Strukturperfektion und Verarbeitbarkeit der Produkte, aber sie könnten – sinnvoll kombiniert – sehr wohl unschätzbare Synergien erzeugen.

Chemiker müssen keine Amateurphysiker werden, aber sie müssen die Probleme diskutieren können

Im Hinblick auf alternative Energietechnologien ließen sich die vielen angesprochenen Probleme vor allem durch neue Materialien lösen. Hybridmaterialien, in denen anorganische Nanoteilchen von Graphenschalen umhüllt werden, verbinden hohe Ladungsspeicherkapazität mit morphologischer Stabilität, nutzen also das Beste zweier Welten für Batterien der nächsten Generation. In Brennstoffzellen können stickstoffdotierte Graphenschichten Platin als Katalysatoren ablösen, wenn bei ihrer Herstellung Ort und elektronische Natur der Stickstoffzentren sowie die Porosität für den Massentransport optimiert werden. Nanostrukturierte Metalloxide sind geeignete Katalysatoren für eine nachhaltige Wasserstoffherzeugung durch photokatalytische Wasserspaltung, doch ihr rationales Design wird, wie eben geschildert, oft durch die mangelnde Kontrolle über die komplexe Zusammensetzung beeinträchtigt. Eine Fülle von Charakteristika wie die Anordnung der Bandkanten, die Energetik der Oberflächen und die optische Absorption muss dabei gezielt eingestellt werden. Nicht zuletzt können diese Materialien eine Steuerung der Synthese außerhalb des thermodynamischen Bereichs erfordern, eine Situation, die bereits bei der Abscheidung konjugierter Polymere aus Lösung auf Oberflächen angesprochen worden ist.

Es wird somit klar, dass Chemie und Materialwissenschaften von einer engeren Verzahnung massiv profitieren könnten, wenn einige Voraussetzungen erfüllt wären: 1) Die Chemiker sollten Strukturphantasie, Struktur-Eigenchafts-Beziehungen, experimentelles

Geschick und theoretischen Hintergrund nutzen, aber diese Methoden und Prinzipien auch auf Materialien und deren Eigenschaften richten. 2) Eine solche Neuausrichtung würde eine verstärkte Sensibilität für strukturelle Komplexität erfordern, in der Volumeneigenschaften von Festkörpern und nicht nur von Molekülen in Lösung betrachtet werden. Grenzflächen würden oft eine entscheidende Rolle spielen. 3) Dabei müssen Chemiker keineswegs zu Amateurphysikern werden, aber sie müssen die Probleme diskutieren und die Methoden für einen interdisziplinären Ansatz beurteilen können. 4) Die Funktion eines Materials erschließt sich letztendlich nur in einem Bauelement. Dieses ist ein komplexes System aus vielen Komponenten, bei dem das schwächste Glied oft die Effizienz des Gesamtsystems limitiert. 5) Auf institutioneller Ebene sollte die akademische Forschung die Grenzen zwischen den Disziplinen sowohl innerhalb als auch außerhalb der Chemie abbauen und multidisziplinär denkende Wissenschaftler heranbilden.

Chemiker stehen zunehmend unter Druck, ihr Tun einer breiteren Öffentlichkeit zu erklären. Das könnte eigentlich einfach sein, weil keine neue Technologie ohne verbesserte Materialien auskommt, insbesondere in Bereichen großer gesellschaftlicher Bedeutung wie Energie, Gesundheit, Wasser oder Nachhaltigkeit. Diese Materialien müssen hergestellt werden, und es ist der Chemiker, der weiß, wie das geht, woraus sich die führende Rolle der Chemie in künftigen Entwicklungen leicht ableiten lässt. Warum wird die Chemie dennoch auf der Fahrt zu neuen Technologien mehr und mehr auf den Beifahrersitz verbannt? Zunächst einmal ist das Problem mit industrieller Forschung und Entwicklung, dass die Akteure ängstlich ihren Sinn für Innovation verloren haben und sich auf Ingenieurtechnik mehr als auf chemische Phantasie verlassen. Ein weiteres Problem ist, dass Chemiker oft die strukturelle Schönheit eines Moleküls wichtiger nehmen als die Funktion eines Moleküls oder eben eines Materials. Funktion bedeutet nicht unbedingt praktische oder gar kommerzielle Nützlichkeit. Um nicht zu einer reinen

Anwendungswissenschaft zu werden, muss die Chemie ihren eigenen Neuigkeitswert definieren. Einige typische Beispiele bieten sich zur Verdeutlichung an: 1) organische Synthese im festen Zustand, nach Immobilisierung auf Oberflächen oder in Nano/Mikroreaktoren, 2) Kontrolle des supramolekularen Designs und der Morphologie für Transportprozesse, 3) Herstellung von dreidimensional porösen Strukturen mit atomar präzisen Löchern und inneren Oberflächen, 4) Replikation und Selbstheilung organischer Makromoleküle oder 5) ein tieferes Verständnis anorganischer Katalysatormaterialien, das die wirklich aktiven Zentren identifiziert und das Bild statischer Katalysatoren zugunsten der tatsächlichen Dynamik aufgibt. Hier bin ich mir völlig der Tatsache bewusst, dass es weitere, möglicherweise viel attraktivere Beispiele gibt. Sie haben sehr wohl das Potenzial zu großen Herausforderungen für die Chemie mit enormen Konsequenzen, aber sie enthalten alle auch Ansätze aus den Materialwissenschaften. Ihr Kern ist die strukturelle und funktionelle Komplexität über eine große Längenskala von Atomen bis zum makroskopischen Werkstoff sowie über ausgedehnte Zeitskalen.

Warum wird die Chemie auf der Fahrt zu neuen Technologien mehr und mehr auf den Beifahrersitz verbannt?

Hinzufügen muss man, dass diese Definition der Chemie gleichermaßen für Physik und Biologie relevant ist und somit weit entfernt von „nichtnatürlich“. Für biomedizinische Anwendungen stellen sich in analoger Weise sowohl molekulare als auch supramolekulare Herausforderungen. Ein Beispiel für den ersten Fall ist die lichtinduzierte Vernetzung von bioabbaubaren und biokompatiblen Polymeren auf dem Weg zu porösen Netzwerken als Gerüste für das Wachstum von Geweben. Der zweite Fall lässt sich mit der Segmentkontrolle in makromolekularen Architekturen illustrieren, die Selbstorganisationsprozesse, aber auch Faltung, molekulare Erkennung, Bioabbaubarkeit und therapeutische Freisetzung programmierbar macht. Genau wie die Organisation von synthetischen Halbleitermolekülen erfordern Formulierung, Transport und Freisetzung von

Wirkstoffen die Kontrolle über schwache intermolekulare Kräfte und ihre Stimulus-induzierte Veränderung. Andere Beispiele sind die nicht durch Viren vermittelte Aufnahme fremder DNA in Zellen, um ein therapeutisches Protein zu kodieren, wozu eine Komplexbildung zwischen Polyelektrolyten notwendig ist, und die vom Zelltyp abhängige gezielte Freisetzung cytotoxischer Antitumorstoffe. Diese Freisetzung kann durch präzise Wirt-Gast-Wechselwirkungen optimiert werden, bei der Membranproteine gebunden und somit die Aufnahme in die Zelle initiiert wird.

Dieses Editorial, das meine persönliche Sichtweise wiedergibt und daher für Gegenargumente und andere Sichtweisen offen ist, fällt in eine Zeit, in der Chemiker weltweit die Zukunft ihres Fachs diskutieren. Sie benötigen dabei eine kritische Beurteilung des Ist-Zustands ebenso wie eine prinzipielle Offenheit für unerwartete Entwicklungen. Aber Materialien werden ganz bestimmt weiter an Bedeutung zunehmen.

Zitierweise:

Angew. Chem. Int. Ed. **2015**, 54, 10040–10042
Angew. Chem. **2015**, 127, 10178–10180