

Anorganische Materialien mit Doppelhelixstruktur**

Dang Sheng Su*

Helicale Strukturen · Kohlenstoff · Materialwissenschaften · Nanostrukturen · Silicium

Die Helix, eine Raumkurve mit konstanter Steigung, ist ein fantastisches Strukturelement in Natur, Wissenschaft, Kunst und Architektur. Als stellvertretendes Kunstwerk sei die berühmte Skulptur *Der Raub der Sabinerinnen* von Giambologna (1529–1608, Florenz) genannt, ein architektonisches Gegenstück stellt der Treppenaufgang der Vatikanischen Museen dar (Abbildung 1). Die wohl wichtigste (doppel-)helicale Struktur in der Natur ist die Desoxyribonucleinsäure (DNA; Abbildung 2a). Ein DNA-Strang besteht aus zwei Polynucleotidketten, die „antiparallel“ über spezifische Wasserstoffbrücken verbunden sind. Biologische Polymere wie Collagen oder Agar bestehen aus helicalen Strängen mit Abmessungen von wenigen Nanometern bis hin zu Mikrometern. α -Amylose ist ein Makromolekül mit helicaler Struktur und sechs Glucoseeinheiten pro Umdrehung. Auch Peptide können eine α -helicale Struktur annehmen oder größere helicale Anordnungen bilden, so etwa im dreifach helicalen Collagen.

Die faszinierende Morphologie der Helix gab Anlass für zahlreiche Versuche, diese Struktur präparativ nachzubilden. In der Chemie, besonders in der organischen,^[1] können künstliche helicale Strukturen z.B. über Konformationsvorgabe in Makromolekülen,^[2] inter- oder intramolekulare Wasserstoffbrücken^[3,4] oder die Koordination von Metallionen erreicht werden.^[5–7] Metallkomplexe mit mindestens einem mehrzähligen Ligandenstrang und zwei oder mehr Metallzentren werden „Helicate“ genannt.^[8] Helicales Polyacetylen ist über asymmetrische Polymerisation in einer chiralen Flüssigkristallmatrix aus chiralen nematischen Flüssigkristallen zugänglich, obwohl monomeres Acetylen kein chirales Zentrum hat.^[9] Synthetische Polymere können sich aber auch nachträglich in eine bevorzugt gerichtete Einfach- oder Doppelhelix ausrichten, wenn sie in Kontakt mit einem spezifischen chiralen Promotor kommen.^[10] Abbildung 2b zeigt

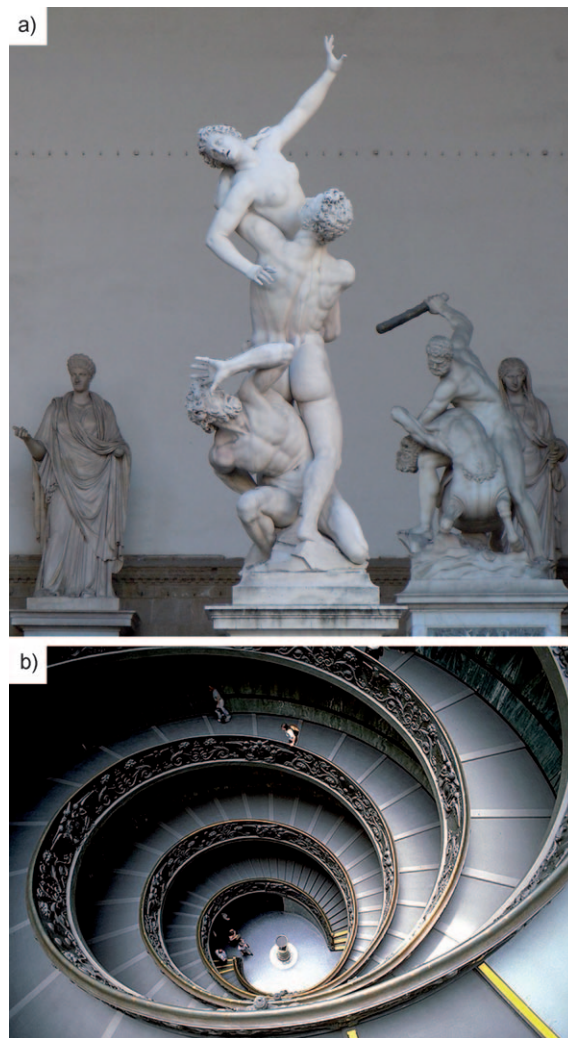


Abbildung 1. a) *Der Raub der Sabinerinnen* (1574–82), Giambologna, Florenz. b) Das Treppenhaus der Vatikanischen Museen (Quelle: <http://en.wikipedia.org/wiki/File:VaticanMuseumStaircase.jpg>).

ein doppelhelicales Oligomer aus zwei komplementären Molekülsträngen, die über Amidinium-Carboxylat-Salzbrücken verbunden sind. Trotz dieser zahlreichen Beispiele bleiben die Aufklärung der Grundprinzipien der molekularen Erkennung und (Selbst-)Organisation, die gezielte Synthese sowie die Erforschung der Anwendungsmöglichkeiten dieser neuen supramolekularen Funktionseinheiten anspruchsvolle Aufgaben.

[*] Dr. D. S. Su
Shenyang National Laboratory of Materials Science,
Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences
72 Wenhua Road, 110016 Shenyang (VR China)
und
Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft
Faradayweg 4–6, 14195 Berlin (Deutschland)
Fax: (+49) 30-8413-4401
E-Mail: dangsheng@fhi-berlin.mpg.de

[**] Ich danke Prof. P. Schattschneider (Wien), Prof. Z. B. Yang (Shanghai) und Prof. R. Schlögl (Berlin) für hilfreiche Diskussionen, Dr. Q. Zhang, Dr. B. S. Zhang und Dr. W. Zhang für technische Unterstützung und Dr. B. Frank für die Übersetzung.

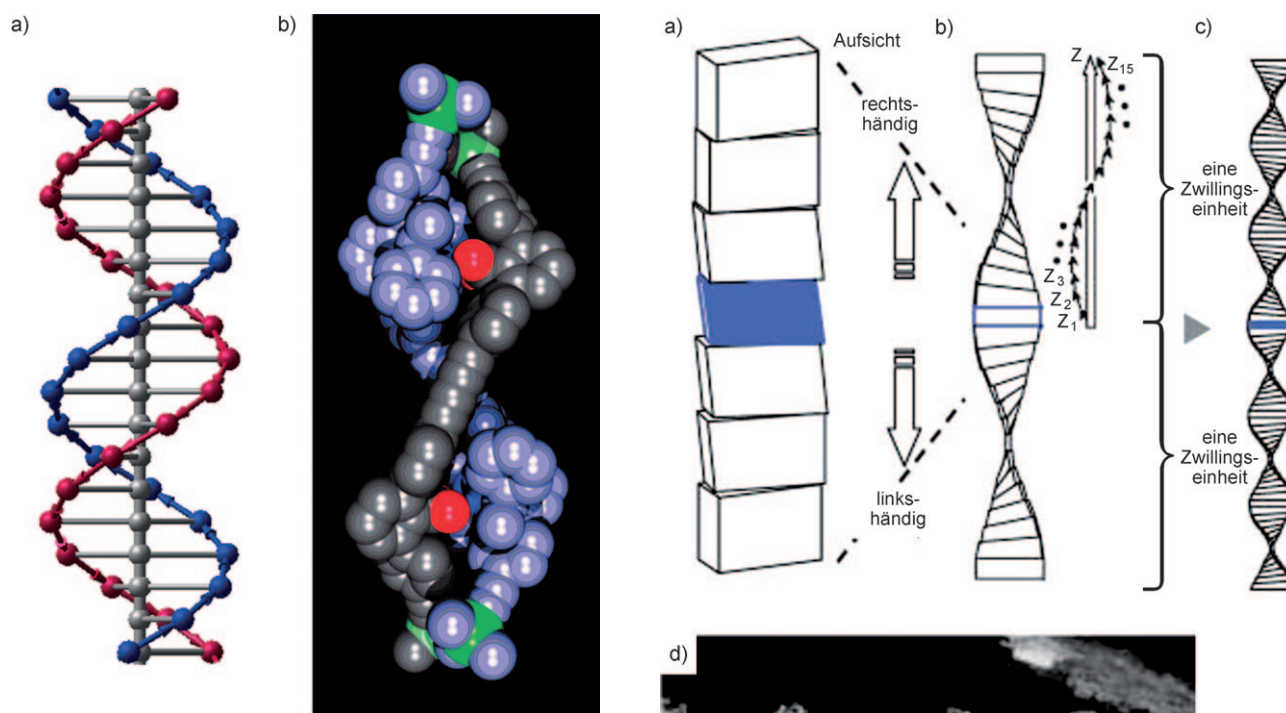


Abbildung 2. a) Strukturmodell der DNA-Doppelhelix; b) Struktur eines doppelsträngigen helicalen Oligomers; grau/blau: C-Gerüste der beiden Stränge, rot: O in Amidinium-Carboxylat-Salzbrücken, grün: Si in Trimethylsilylgruppen. Wiedergabe aus Lit. [10].

In den Materialwissenschaften wurde bereits 1929 von spiralförmigen Formen organischer und anorganischer Kristallsysteme berichtet.^[11] Im Unterschied zu Supramolekülen oder Polymeren mit helicaler Struktur weisen diese makroskopisch helicalen Morphologien anorganischer Materialien allerdings keine mikroskopische Chiralität auf. Mechanismen der molekularen Erkennung oder (Selbst-)Organisation spielen hier demnach keine Rolle. Außerdem gelang die Übertragung der helicalen Struktur organischer Gelfasern auf anorganische Materialien. Ein Beispiel hierfür ist die Synthese links- und rechtshändiger helicaler SiO₂-Strukturen, bei der organische Gelfasern auf Diaminocyclohexanbasis als Template zum Einsatz kamen.^[12]

Außer der Templatmethode führen auch bestimmte Kristallisationsprozesse zur Bildung helicaler Morphologien. Helicale Strukturen aus triklinen Kristallen wurden in verschiedenen Gelmatrices erzeugt.^[13] Das Rückgrat bildet hier ein Zwillingskristall mit konstantem Verdrillungswinkel. Die Entstehung makroskopisch chiraler Morphologien aus achiralen Bauelementen ist durch die verdrehte Anordnung geneigter Untereinheiten begründet, wie in Abbildung 3 gezeigt wird. Helicale Strukturen entstehen durch den Wechsel des Wachstumsverhaltens von einem kinetisch limitierten hin zu einem diffusionsbegrenzten Modus, wobei die Mobilität der Reaktanten in Gegenwart eines Gelbildners stark verringert wird.^[14]

Helicale Morphologien aus kristalliner Asparaginsäure wurden in einer Agargelmatrix hergestellt.^[15] Helicale Fasern sind zudem über Gasphasenabscheidung zugänglich, wenn am Ende der Fasern als Wachstumszentrum Asymmetrie^[16,17]

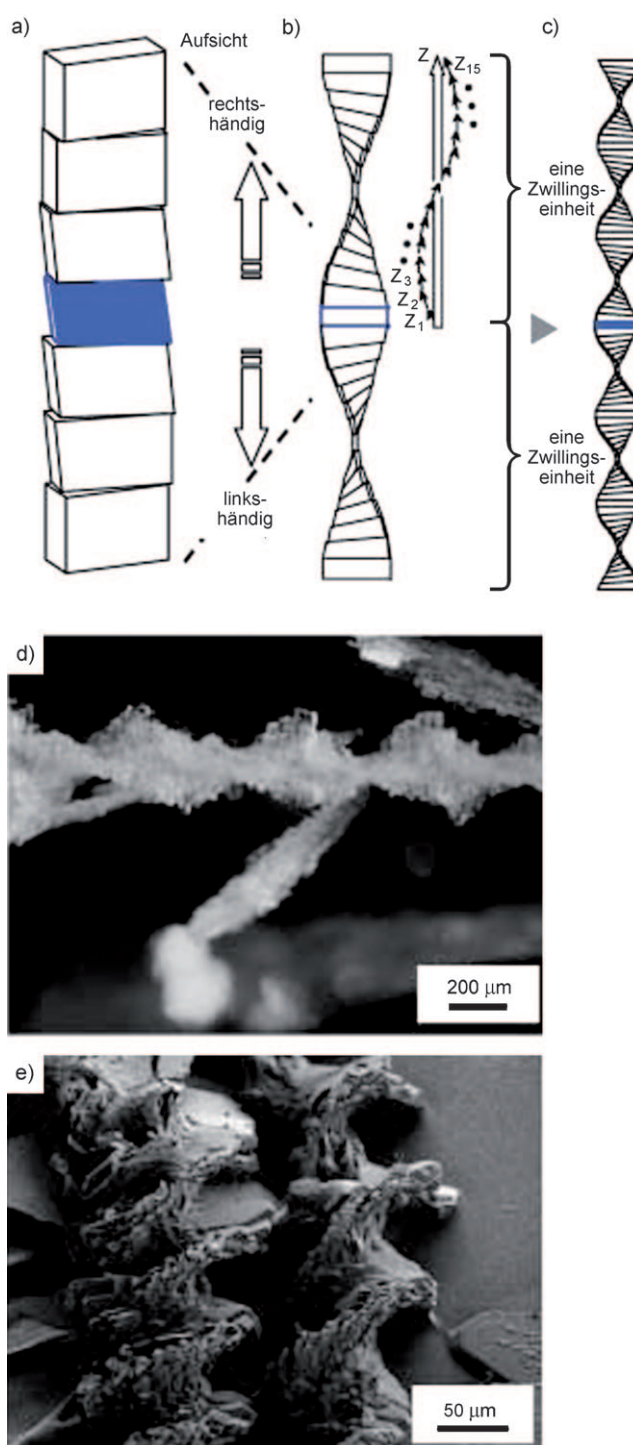


Abbildung 3. Ein dreidimensionales Modell für das Wachstum und den Bildungsmechanismus helicaler Morphologien in einem Diffusionsfeld. a) Die auf- und abwärts gerichtete Agglomeration der Untereinheiten induziert rechts- bzw. linkshändige Verdrehungen. b) Rechts- und linkshändige Zwillings-einheiten werden vom Kristallisationskeim ausgehend gebildet. Die Wachstumsrichtung (Z₁–Z₁₅) reduziert sich zu Z. c) Die Einheiten bilden Helices mit konstanter Drehrichtung. d, e) Helical verdrehte Morphologie trikliner Kristalle. Wiedergabe aus Lit. [13].

oder Fehlstellen der Kristallphase^[18] vorliegen. Es wurde berichtet, dass racemische Block-Copolymere die Bildung von Helices aus achiralen BaCO₃-Nanokristallen induzie-

ren.^[19] BaCO₃-Nanofasern mit doppelsträngiger und zylindrischer Helixmorphologie wurden durch einen Mineralisationsprozess unter Verwendung eines Block-Copolymers mit Phosphonsäureresten erzeugt.^[20]

Während es zahlreiche Berichte über einfach helicale anorganische Materialien gibt, ist die erfolgreiche Synthese der doppelhelicalen Gegenstücke selten. Kürzlich gelang nun die Herstellung doppelhelicaler Silicium-Mikroröhren und doppelhelicaler Bündel aus Kohlenstoff-Nanoröhren (carbon nanotubes, CNTs) über zwei recht unterschiedliche Methoden.^[21,22] Morito und Yamane machten sich das bekannte Phänomen zunutze, dass eine Flüssigkeit (hier eine NaSi-Schmelze), wenn unter hohem Druck durch eine Öffnung oder Düse gepresst, strahlförmige Röhren unter Entstehung nanostrukturierter Siliciums bildet.^[21] Im vorliegenden Experiment wird pulverförmiges NaSi in einem Handschuhkasten unter Argon zu einer Scheibe gepresst, wobei Argon in den Hohlräumen zwischen den Partikeln eingeschlossen wird. Beim Aufheizen kristallisiert Silicium aus und Natrium verdampft. Bei einer eutektischen Temperatur um 750 °C bleibt die Scheibe fest, aber Teile der NaSi-Schmelze und Argon bleiben eingeschlossen. Durch Lösen von Silicium an der Korngrenze nahe der Oberfläche und Rekristallisation im Innern der Scheibe wandern die Flüssigkeitströpfchen unter hohem Druck an die Scheibenoberfläche. Dort wird die Schmelze in Form einer dünnen Röhre herausgedrückt, sobald der Druck im Innern der Schmelze hoch genug ist. Das Volumen der Röhre verringert sich rasch, da Natrium verdampft, und Silicium kristallisiert in Form einer Nano-Zwillingsstruktur (Abbildung 4a–e). Als Produkt entsteht dabei nicht röhrenförmiges, sondern doppelhelicales Silicium (Abbildung 4f). Es wird vermutet, dass die Volumenverminderung die Triebkraft für die Bildung dieser speziellen Struktur ist. Die Entstehung doppelhelicaler Mikroröhren hängt offensichtlich von einem sehr empfindlichen Gleichgewicht aus innerem Druck in den Schmelzetröpfchen und der Viskosität der Schmelze ab. Wenn die Viskosität zu hoch ist, kann sich keine düsenförmige Öffnung der Bläschen bilden; ist sie da-

gegen zu gering, wird das Gas bereits an der Düse selbst freigesetzt.^[21] Eine Schmelze mit gelöstem Argon ist notwendig zur Bildung der düsenförmigen Öffnung des Tröpfchens wie auch zur Bildung der Silicium-Mikroröhren. Wie aber die doppelhelicale Morphologie letztlich entsteht und ob der in Abbildung 4 gezeigte Mechanismus tatsächlich zutrifft, bleibt noch zu klären. Weitere Experimente sind notwendig, um diesem hypothetischen Mechanismus zu bestätigen. Auch eine Steuerung der Länge und Dicke der Doppelhelices wäre erstrebenswert.

In derselben Ausgabe der *Angewandten Chemie* erschien ein Bericht über die Synthese von doppelhelical angeordneten Bündeln von mehrwandigen CNTs über Gasphasenabscheidung (chemical vapor deposition, CVD).^[22] Anders als bei den üblichen CVD-Prozessen zur CNT-Synthese wurden hier Plättchen geschichteter Hydroxide der Hydrotalcitstruktur (layered double hydroxide, LDH), die beidseitig mit aktiven Katalysatorpartikeln bestückt waren, für das katalytische Wachstum der CNTs eingesetzt. LDHs sind eine Klasse synthetischer, zweidimensionaler (2D), nanostrukturierter, anionischer Tone und fungierten hier als lamellenförmige 2D-Substrate. Mit dem Einspeisen einer Kohlenstoffquelle in das CVD-System mit eisenbeladenen LDHs beginnt das gerichtete Wachstum der CNTs auf beiden Seiten der Plättchen. Dies ist der erwartete Prozess bei der CNT-Produktion. Wie aber bilden sich die doppelhelicalen Bündel der CNTs? Zhang et al. vermuten, dass diese Morphologie entsteht, wenn die Spitzen der wachsenden CNTs recht früh einen Widerstand erfahren. Dann können die CNTs nur in verdrehter Form weiterwachsen – unter Bildung einer Doppelhelix aus Bündeln von CNTs, deren Wachstum sich auf beiden Seiten des LDH-Plättchens fortsetzt. Der vorgeschlagene Mechanismus ist in Abbildung 5 zusammen mit einer elektronenmikroskopischen Aufnahme des erhaltenen Produkts dargestellt. Voraussetzung für diesen Mechanismus ist, dass die Bündel aus CNTs auf beiden Seiten des LDH-Plättchens nicht geradeaus, sondern gekrümmt wachsen, wie in Abbildung 5c gezeigt. Die Ursache hierfür ist unklar, was weitere

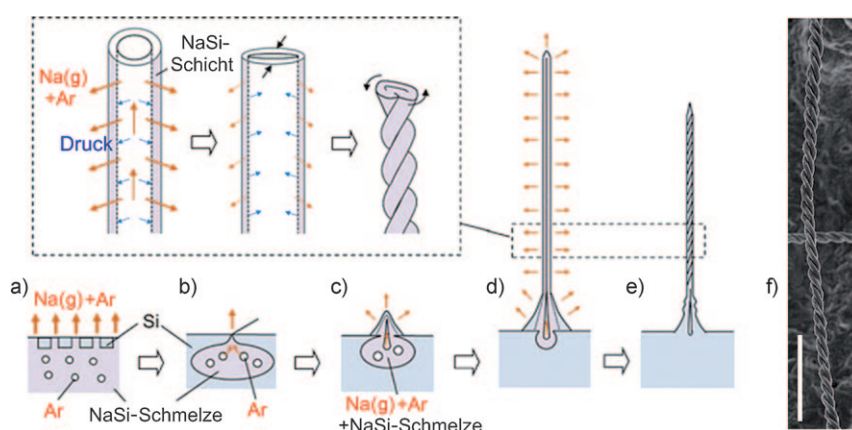


Abbildung 4. Vorgeschlagener Bildungsmechanismus der doppelhelicalen Silicium-Mikroröhren. a) Die Scheibenoberfläche ist dicht mit Siliciumpartikeln bedeckt (Na(g) = Natrium in der Gasphase); b) ein Teil der NaSi-Schmelze mit gelöstem Argon ist im Scheibeninnern eingeschlossen; c) die Schmelzetröpfchen wandern zur Oberfläche und bilden eine düsenförmige Erhebung; d) die Schmelze wird herausgedrückt und erstarrt in Form einer Röhre; e) die doppelhelicale Struktur bildet sich beim Verdampfen von Natrium; f) elektronenmikroskopische Aufnahme einer doppelhelicalen Silicium-Mikroröhre (Maßstab: 100 µm). Wiedergabe aus Lit. [21].

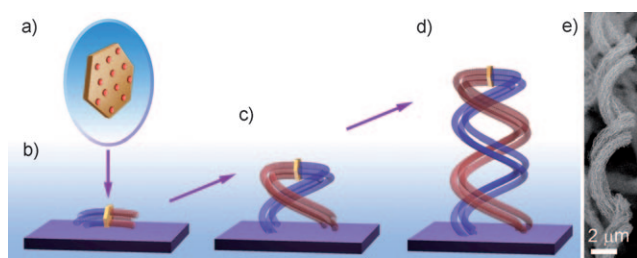


Abbildung 5. a–d) Bildung einer Doppelhelix aus CNT-Bündeln. Plättchenförmiges Fe(Co)/Mg/Al (Hydrotalcit) wurde als Substrat verwendet. e) Elektronenmikroskopische Abbildung der erhaltenen Doppelhelix. Wiedergabe aus Lit. [22].

Experimente notwendig macht, um den vorgeschlagenen Wachstumsmechanismus zu bestätigen.

Die beiden hier beleuchteten Arbeiten belegen, dass auch anorganische Materialien mit makroskopisch doppelhelicaler Struktur erzeugt werden können. Obwohl die angewendeten Methoden und vorgeschlagenen Mechanismen komplett unterschiedlich sind, führen sie zu einem ähnlichen Ergebnis. Beide Methoden kommen ohne den Einsatz eines Templats aus, und es gibt keinerlei Chiralität auf mikroskopischer Ebene. Silicium mit kubischer Struktur (Raumgruppe $Fd\bar{3}m$) kann makroskopisch doppelhelicaler Morphologien nicht ohne den Einbau von Defekten annehmen, insbesondere planaren Defekten oder Verdrehungen der Struktur. Folgerichtig wurde eine Verdrehung auf Mikro- und auf Nanoebene als wichtiges Strukturelement bei den doppelhelicalen Silicium-Mikroröhren gefunden.^[21] Dennoch ist noch ein Strukturmodell auf atomarer Ebene zu entwickeln, um die Entstehung der Silicium-Doppelhelix zu erklären.

Innerhalb der Doppelhelix aus CNT-Bündeln ist die Mehrzahl der CNTs mehrwandig (> 95 %), mit einem Innendurchmesser von 4–6 nm.^[22] Die CNTs in der Doppelhelix müssen mehr Defekte in ihrer Struktur aufweisen, möglicherweise durch den regelmäßigen Einbau von Paaren pentagonaler und heptagonaler Defekte. Zu betonen ist auch, dass bisher lediglich Doppelhelices aus CNT-Bündeln erhalten wurden. Die Aufgabe bleibt daher, eine „wahre“ CNT-Doppelhelix zu synthetisieren, in der jeder Strang eine einwandige CNT mit der ihr eigenen Chiralität ist.

Helicale Strukturen, gleich ob biologischen oder synthetischen Ursprungs, zeichnen sich durch strukturelle Stabilität und große Ästhetik aus. Die Skulptur von Giambologna (Abbildung 1a) ist ein künstlerisches Meisterwerk. Giambologna löste die komplexe räumliche Problematik dreier ineinander verwundener Figuren durch eine einzigartige Spiralform. Von den verschiedenen Blickwinkeln aus stellt sich die Statue als ein dynamisches Zusammenspiel der Emotionen dar. Das Treppenhaus der Vatikanischen Museen (Abbildung 1b) ist eine vollendete Kombination aus Architektur und Kunst: Es hat die übliche Funktion einer Treppe, wurde aber harmonisch in einer Spiralform mit der ihr innewohnenden Schönheit realisiert. Die Doppelhelixstruktur der DNA wiederum ist eine stabile Verbindung, die den genetischen Code trägt. Sie kann präzise repliziert werden und die genetische Information somit nahezu verlustfrei von einer Generation zur nächsten übertragen. Zweckmäßigkeit und

Schönheit werden hier im lebenden Organismus ultimativ von der Natur vereint.

Bedingt durch die evolutionäre Auslese sind die Erfindungen der Natur sehr rationell, womit sich die Frage stellt: Ist das Schöne vielleicht untrennbar verknüpft mit dem Zweckmäßigen? Wenn dem so ist, liegt es nahe zu vermuten, dass die neuartigen doppelhelicalen anorganischen Materialien nicht nur schön anzusehen sind, sondern auch einen praktischen Nutzen haben können. Tatsächlich könnten derartige Strukturen wegen ihrer Form für mikromechanische Anwendungen von Interesse sein. Weiterhin ist bekannt, dass elektrischer Strom in einer Spule aus leitendem Material ein Magnetfeld erzeugt. Somit könnten diese neuartigen Materialien ein Ansatzpunkt zur Erforschung elektromagnetischer Effekte auf Nanoebene sein. Bisher gibt es keine Berichte zu derartigen fundamentalen Studien – mit den hier vorgestellten Methoden zur Präparation geeigneter Materialien in entsprechender Morphologie werden diese Experimente nun möglich. Vielleicht werden derartige Materialien schon bald von Chemikern und Materialwissenschaftlern gezielt hergestellt werden, anstatt sie eher zufällig im Reaktionsprodukt zu finden. Erst wenn dies gelingt, werden wir die wahren Möglichkeiten und Anwendungen anorganischer Materialien mit doppelhelicaler Morphologie in Chemie und Biologie erforschen können. Die neue Entwicklung von Vortexstrahlen mit spiralförmigen Wellenfronten in der Elektronenmikroskopie^[23] stellt uns ein Hilfsmittel für die Untersuchung physikalischer Eigenschaften und für die Manipulation von Nanostrukturen mit Doppelhelixstruktur bereit.

Eingegangen am 14. November 2010

Online veröffentlicht am 14. April 2011

- [1] M. Albrecht, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 3457–3497.
- [2] V. Berl, I. Huc, R. G. Khoury, M. J. Krische, J. M. Lehn, *Nature* **2000**, *407*, 720–723.
- [3] S. Hanessian, A. Gomtsyan, M. Simard, S. Roelens, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 4495–4496.
- [4] S. Hanessian, M. Simard, S. Roelens, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 7630–7645.
- [5] A. E. Rowan, R. J. M. Nolte, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 65–71; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 63–68.
- [6] M. C. Feiters, R. J. M. Nolte, *Advanced Supramolecular Chemistry*, Vol. 6, Jai, Stamford, **2000**, S. 41–156.
- [7] J. M. Lehn, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 2097–2102.
- [8] J. M. Lehn, A. Rigault, J. Siegel, J. Harrowfield, B. Chevrier, D. Moras, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1987**, *84*, 2565–2569.
- [9] K. Akagi, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 5354–5401.
- [10] E. Yashima, K. Maeda, Y. Furusho, *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 1166–1180.
- [11] F. Bernauer, *Gedrilte Kristalle*, Gebrüder Borntraeger, Berlin, **1929**.
- [12] J. H. Jung, Y. Ono, K. Hanabusa, S. Shinkai, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 5008–5009.
- [13] H. Imai, Y. Oaki, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 1387–1392; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 1363–1368.
- [14] a) Y. Oaki, H. Imai, *Cryst. Growth Des.* **2003**, *3*, 711–716; b) H. Imai, Y. Oaki, *Cryst. Eng. Comm.* **2010**, *12*, 1679–1687.
- [15] Y. Oaki, H. Imai, *Langmuir* **2007**, *23*, 5466–5470.
- [16] R. T. K. Baker, P. S. Harris, S. Terry, *Nature* **1975**, *253*, 37–39.
- [17] S. Yang, X. Chen, S. Motojima, *Appl. Phys. Lett.* **2002**, *81*, 3567–3569.

- [18] G. W. Sears, *J. Chem. Phys.* **1959**, *31*, 53–54.
 [19] S.-H. Yu, H. Cölfen, K. Tauer, M. Antonietti, *Nat. Mater.* **2005**, *4*, 51–55.
 [20] J. H. Zhu, S. H. Yu, A. W. Wu, H. Cölfen, *Chem. Commun.* **2009**, 1106–1108.
 [21] H. Morito, H. Yamane, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 3720–3723; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 3638–3641.
 [22] Q. Zhang, M. Q. Zhao, D. M. Tang, F. Li, J. Q. Huang, B. Liu, W. C. Zhu, Y. H. Zhang, F. Wei, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 3724–3727; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 3642–3645.
 [23] J. Verbeeck, H. Tian, P. Schattschneider, *Nature* **2010**, *467*, 301–304.

Neugierig?



Sachbücher von WILEY-VCH

GERHARD GOTTSCHALK

Welt der Bakterien

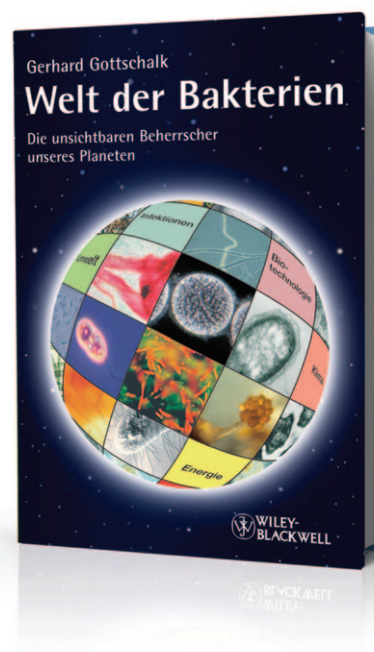
Die unsichtbaren Beherrscher
unseres Planeten

ISBN: 978-3527-32520-7

April 2009 274 S. mit 75 Abb., davon
49 in Farbe Broschur € 24,90

Gerhard Gottschalks Buch gibt überraschende Einblicke in die erstaunliche Welt der Bakterien. Diese Mikroorganismen haben unsere Erde in einem Ausmaß verändert, wie keine andere Lebensform und sie zu dem Planeten gemacht, auf dem wir leben können. Jedoch haben Bakterien auch ihre „schlechten“ Seiten: Sie verursachen Krankheiten und produzieren die stärksten Gifte, die es überhaupt gibt.

Was Sie schon immer über Bakterien wissen wollten und nie zu fragen wagten; was es an faszinierenden Leistungen dieser Kleinstlebewesen zu bestaunen gibt, das beschreibt einer der bekanntesten Mikrobiologen unserer Zeit.



532540908_bu

WILEY-VCH

Wiley-VCH • Tel. +49 (0) 62 01-606-400 • Fax +49 (0) 62 01-606-184 • E-Mail: service@wiley-vch.de

www.wiley-vch.de/sachbuch