

Designregeln für die Selbstorganisation: von einem ebenen Netzwerk zu einem archimedischen Körper

Leonard R. MacGillivray*

Archimedische Körper · Selbstorganisation ·
Supramolekulare Chemie · Wasserstoffbrücken

„It would seem almost as though there were a cordon drawn round the upper part of these great peaks beyond which no man may go.“

Eric Shipton, Upon That Mountain^[1]

Chemiker streben ständig danach, Atome und Moleküle zu immer neuen und immer komplexeren Einheiten zu verbinden. Die Wöhlersche Harnstoffsynthese ausgehend von Ammoniumcyanat^[2] stand am Beginn der modernen organischen Chemie, und heute können Organiker die kompliziertesten Moleküle nachbauen, die in der Natur vorkommen. Zu den häufigsten Zielen der modernen präparativen organischen Chemie gehört die Synthese von Zielmolekülen mit der größtmöglichen Atomökonomie und Ausbeute und der geringstmöglichen Zahl an Schritten nach einer klar umrissenen Retrosynthese.^[3]

Seit etwa einem Jahrzehnt wird immer häufiger ein anderer Ansatz der gezielten Synthese verwendet. Dabei werden anstelle von kovalenten Bindungen die nichtkovalenten Bindungen der supramolekularen Chemie^[4] verwendet, um komplexe Molekülaggregate aufzubauen. Viele Ziele der präparativen organischen Chemie bleiben dabei bestehen (z. B. eine hohe Ausbeute), die Synthese gelingt aber in einem einzigen, „Selbstorganisation“ genannten Schritt.^[5] Bei der Selbstorganisation bestimmen funktionelle Gruppen mit relativ schwachen Kräften, beispielsweise π - π -Stapelung, Wasserstoffbrücken und koordinativen Bindungen, über die gegenseitige Wechselwirkung und die entstehende räumliche Anordnung der molekularen Einheiten. Ward et al. beschrieben nun die spektakuläre Selbstorganisation zu einem sehr großen supramolekularen Käfig.^[6] Dem Aufbau des Käfigs liegen architektonische Prinzipien nicht nur der Natur, sondern auch der Geometrie des Raumes nach Archimedes und Platon zugrunde.

Molekulare Assoziate, die Gastspezies umgeben und verkapseln, bieten dem Chemiker faszinierende Möglichkeiten. Das Einbringen eines Gastmoleküls in den begrenzten Innenraum kann einen supramolekularen Käfig für Anwendungen vom Typ „Schiff-in-der-Flasche“ geeignet machen;

Stichworte sind hier die chemische Reaktivität, die Katalyse, die Stofftrennung und der Wirkstofftransport.^[7] Die Herausforderung für Organiker ist oft die planvolle Synthese komplexer in der Natur vorkommender Moleküle, während es in der supramolekularen Chemie um das planvolle Zusammenfügen von Molekülen für spezifische oder nachgeschaltete Anwendungen (Erkennung, Katalyse etc.) geht. Auch die Natur praktiziert Verkapselung, beispielsweise bei Viren, die RNA und DNA in selbstorganisierten Proteinhüllen einschließen. Wassermoleküle verkapseln über Selbstorganisation Gastspezies in Wasserstoffbrücken-gebundenen Käfigen, den Clathrathydraten,^[8] und auch das Fulleren C₆₀ kann in seinem Innenraum Gastspezies aufnehmen.^[9] Es stellte sich daher die Frage, wie solche sphärischen Käfige planvoll über Selbstorganisation hergestellt werden können.

In ihrer Arbeit beschreiben Ward et al. einen supramolekularen Käfig aus 20 Molekülonen, der durch 72 Wasserstoffbrücken zusammengehalten wird.^[6] Die Form des Käfigs entspricht einem Oktaederstumpf, also einem der 13 archimedischen Körper, und in seinen Innenraum von etwa 2200 Å³ können eindrucksvoll vielfältige Gastspezies eingeschlossen werden.

Um diese Ergebnisse richtig einordnen zu können, ist ein kurzer Rückblick auf die Arbeiten der letzten Jahre auf diesem Gebiet erforderlich. Die ersten Arbeiten zur Synthese supramolekularer Käfige aus rein organischen Komponenten, ähnlich jenem von Ward et al., erschienen 1993: In einer bahnbrechenden Arbeit beschrieben Rebek et al. die Selbstorganisation von zwei Molekülen mithilfe von acht Wasserstoffbrücken zu einer Kapsel mit einer Struktur, die als molekularer Tennisball bezeichnet werden kann und einen Innenraum von etwa 50 Å³ aufweist.^[10] Ein wichtiger Aspekt ist, dass die Untereinheiten – Glycolurile – eine gekrümmte Form hatten, wie sie für einen Käfig aus nur zwei Komponenten erforderlich ist. 1997 beschrieben MacGillivray und Atwood einen Käfig aus 14 Untereinheiten, der von 60 Wasserstoffbrücken zusammengehalten wurde und einen Innenraum von etwa 1375 Å³ aufwies.^[11] Die Untereinheiten, schüsselförmige Calix[4]resorcinaren-Moleküle, waren ebenfalls gekrümmt; die Form des Käfigs entsprach aber einem abgeschrägten Hexaeder, also einem chiralen archimedischen Körper, der auf vollkommen ebenen Untereinheiten beruht.

Die 13 archimedischen Körper und die verwandten 5 platonischen Körper entsprechen Möglichkeiten, Raum mit ebenen, also nichtgekrümmten Untereinheiten zu umschließen.

[*] Prof. L. R. MacGillivray
Department of Chemistry, University of Iowa
Iowa City, IA 52242-1290 (USA)
E-Mail: len-macgillivray@uiowa.edu

Ben. Krümmung entsteht dabei an den Kanten der aneinandergrenzenden polygonalen Einheiten. Der Käfig von MacGillivray und Atwood zeigte, wie Raum von Komponenten umschlossen werden kann, die zwar gekrümmt sind, aber ebene, „klebrige“ Oberflächen in Form von Quadraten zur Selbstorganisation bereitstellen. Die archimedischen und platonischen Körper bilden also lohnende Ziele für die supramolekulare Chemie.^[12] Der Käfig von 1997 umschloss ein Volumen, das viermal größer war als das früherer Käfige.

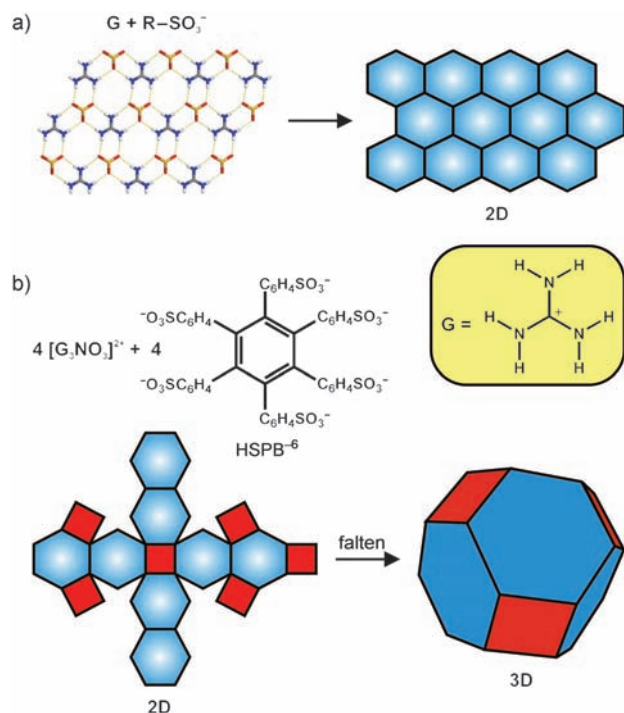
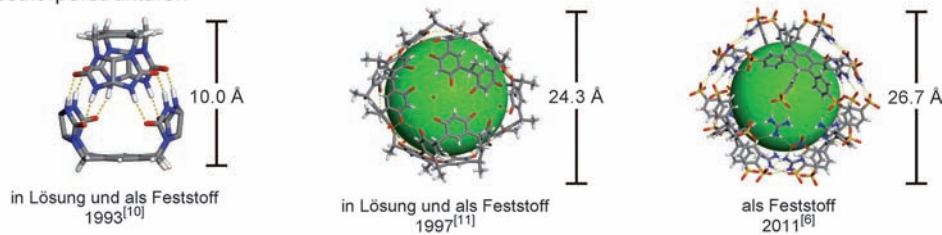


Abbildung 1. Aufbau eines Oktaederstumpfs (3D) aus einem quasi-hexagonalen Muster (2D). a) Frühere Arbeit von Ward et al.^[13] b) Die aktuelle Arbeit von Ward et al.^[6]

Mit der Arbeit von Ward et al. hat sich der Kreis nun weitgehend geschlossen. Die Gruppe von Ward hatte bereits die Selbstorganisation von Guanidiniummono- (G) und -disulfonaten (SO) zu Wasserstoffbrücken-gebundenen Festkörper beschrieben, in denen zweidimensionale (2D) Netzwerke vorliegen, die hexagonalen Fliesenböden ähneln (Abbildung 1a).^[13] Wenigstens 500 Beispiele derartiger Netzwerke sind bekannt. Ihre Entstehung wird durch die dreizählige Symmetrie und die $N-H^+ \cdots O-S$ -Wasserstoffbrücken-Komplementarität der G-Ionen und SO-Einheiten begünstigt. Die eindrucksvolle Robustheit dieses Aufbaus stieß Überlegungen an, wie die Selbstorganisation zu anderen Gerüsten gelenkt werden könnte. Um eine Alternative zum Netz zu erhalten, könnten Untereinheiten verwendet werden, die die Entstehung der Schichtstruktur stören. Die Störung könnte durch Modifizieren der Selbstorganisationsansprüche einer der Komponenten erreicht werden.

Zum Stören des 2D-Netzwerks wurde das starre Hexasulfonat-Ion $HSPB^{6-}$ gewählt (Abbildung 1b). Nach einer Modellbetrachtung sollten jeweils zwei Wasserstoffbrücken akzeptierende S-Gruppen eines $HSPB^{6-}$ -Ions bevorzugt side-on mit zwei ähnlich weit entfernten G-Einheiten eines $[G_3NO_3]^{2+}$ -Ions wechselwirken. Diese Anordnung unterscheidet sich von dem 2D-Netz, bei dem drei S-Einheiten mit einem einzigen G-Ion wechselwirken, um eine quasihexagonale Struktur zu bilden. Die Side-on-Wechselwirkung hätte zur Folge, dass sich vier $HSPB^{6-}$ - und vier $[G_3NO_3]^{2+}$ -„Fliesen“ zu einem komplexen Polyeder falten würden. Dessen Form würde einem Oktaederstumpf entsprechen, einem der 13 archimedischen Körper. Auch die Natur zeigt beträchtliche Flexibilität bei der Selbstorganisation, wie beispielsweise an den zylindrischen und sphärischen Formen von Viren^[12] oder an Graphit, Nanoröhren und C_{60} als flachen, zylindrischen bzw. sphärischen Allotropen des Kohlenstoffs zu sehen ist. Nach Ward et al. würde ein supramolekularer archimedischer Käfig aus Untereinheiten entstehen, die fast eben sind.

Festkörperstrukturen



Modelle



Abbildung 2. Käfigverbindungen, die einem Tennisball, einem abgeschrägten Hexaeder bzw. einem Oktaederstumpf entsprechen.

Die Selbstorganisation zum Polyeder wurde mithilfe blockförmiger Kristalle verwirklicht, deren Flächen die Symmetrie des Polyeders wiedergeben. Durch Einkristall-röntgenstrukturanalyse konnte gezeigt werden, dass die Komponenten ein Gitter mit vier HSPB⁶⁻- und vier [G₃NO₃]²⁺-Fliesen in der Konfiguration eines Oktaederstumpfs bilden (Abbildung 2). Die Komponenten werden von insgesamt 72 Wasserstoffbrücken zusammengehalten, 24 N–H⁺...O–N-Wasserstoffbrücken in den [G₃NO₃]²⁺-Fliesen und 48 entlang der entscheidend wichtigen Kanten. Das Oktaeder bietet Platz für eine Kugel mit einem Durchmesser von 12 Å (der Durchmesser von C₆₀ beträgt etwa 10 Å); das gesamte freie Volumen ist beinahe 2200 Å³. Benachbarte Käfige sind durch Natrium-Ionen verbunden, die Kanäle mit einem Querschnitt von 4.6 Å × 4.6 Å definieren. Die Topologie des Gerüsts ist mit jener des Minerals Sodalith und von Zeolith A verwandt.^[6]

Käfige, die durch Wasserstoffbrücken zusammengehalten werden, sind meist recht fragil. Das Polyeder von Ward et al. toleriert dagegen eine Vielzahl an Gastspezies. Gastmoleküle mit Wasserstoffbrücken führten zu keiner Beschädigung des Gerüsts, und das Polyeder konnte sowohl mit positiv geladenen (z.B. [Al(DMF)₆]³⁺) als auch mit negativ geladenen Ionen (z.B. CoCl₄²⁻) besetzt werden. Das Polyeder wurde auch als „Reaktionsgefäß“ verwendet, um neuartige Metall-iodid-Nanocluster zu erzeugen, die zu Halbleiter-Quantenpunkten und verwandten elektronischen Materialien führen könnten.

Eine Diskussion supermolekularer Käfige wäre unvollständig, würde das Nutzen der Koordinationschemie zur Synthese von Sphäroiden, Koordinationskapseln und Metallorganischen Polyedern nicht erwähnt.^[14] So konnten archimedische und platonische Körper erzeugt werden, deren Krümmung durch verbrückende Liganden und durch das Binden an Metallzentren entsteht. Erst kürzlich beschrieben Fujita et al. einen eleganten Kugel-in-Kugel-Komplex.^[15] Die dynamische kovalente Chemie wurde von Warmuth et al. genutzt, um einen organischen Würfel und ein Oktaeder zu erzeugen.^[16]

Die zielgerichtete Synthese hat seit den Arbeiten von Wöhler^[2] einen Grad der Verfeinerung erreicht, der den

präparativen Anforderungen der Natur selbst genügt und dabei noch weiten Raum für Wachstum bietet.^[3] Wie Ward et al. zeigten,^[6] können in der supramolekularen Chemie mittlerweile zielgerichtete Synthesen durchgeführt werden, bei denen Feinheiten intermolekularer Kräfte ausbalanciert werden müssen, die strengen räumlichen geometrischen Bedingungen, wie sie von der Natur auferlegt werden, genügen. Die zielgerichtete Synthese selbstorganisierter Strukturen ist erst am Aufkeimen, sodass von ihr noch Käfige und andere komplexe supramolekulare Gerüste^[4] zu erwarten sind, wie sie sich unsere Fantasie ausmalt oder die diese sogar überreffen.

Eingegangen am 14. Oktober 2011

Online veröffentlicht am 2. Januar 2012

- [1] E. Shipton, *Upon That Mountain*, Hodder and Stoughton, London, **1943**.
- [2] F. Wöhler, *Ann. Phys. Chem.* **1828**, 88, 253.
- [3] T. Gaich, P. S. Baran, S. Phil, *J. Org. Chem.* **2010**, 75, 4657.
- [4] J.-M. Lehn, *Supramolecular Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, **1995**.
- [5] M. C. T. Fyfe, J. F. Stoddart, *Acc. Chem. Res.* **1997**, 30, 393.
- [6] Y. Liu, C. Hu, A. Comotti, M. D. Ward, *Science* **2011**, 333, 436.
- [7] J. Rebek, Jr., *Acc. Chem. Res.* **1999**, 32, 278.
- [8] L. Yang, C. A. Tulk, D. D. Klug, I. L. Moudrakovski, C. I. Ratcliffe, J. A. Ripmeester, B. C. Chakoumakos, L. Ehm, C. D. Martin, J. B. Parise, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2009**, 106, 6060.
- [9] K. Kurotobi, Y. Murata, *Science* **2011**, 333, 613.
- [10] R. Wyler, J. de Mendoza, J. Rebek, Jr., *Angew. Chem.* **1993**, 105, 1820; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 1699.
- [11] L. R. MacGillivray, J. L. Atwood, *Nature* **1997**, 389, 469.
- [12] L. R. MacGillivray, J. L. Atwood, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 1080; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 1018.
- [13] M. J. Horner, K. T. Holman, M. D. Ward, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 14640.
- [14] R. Chakrabarty, P. S. Mukherjee, P. J. Stang, *Chem. Rev.* **2011**, DOI: 10.1021/cr200077m.
- [15] Q.-F. Sun, T. Murase, S. Sato, M. Fujita, *Angew. Chem.* **2011**, 123, 10502; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 10318.
- [16] J. Sun, R. Warmuth, *Chem. Commun.* **2011**, 47, 9351.