

Solvatationsforschung: ein interdisziplinärer Problemlöser

Martina Havenith-Newen*



Martina Havenith-Newen
 Professorin für Physikalische Chemie
 Ruhr-Universität Bochum

Schon der griechische Philosoph, Mathematiker und Astronom Thales von Milet (624–548 v. Chr.) gab Wasser einen Ehrenplatz: „Das Prinzip aller Dinge ist Wasser; aus Wasser ist alles; und ins Wasser geht alles zurück“. Die Alchemisten suchten dann nach dem „Alkahest“, dem universellen Lösungsmittel, das jedwede Substanz löst.

Heutige wissen wir, dass die meisten chemischen Reaktionen und nahezu alle biologischen Vorgänge in flüssiger Phase stattfinden – ein „Alkahest“ wurde jedoch nicht gefunden. Lösungsmittel – mit Wasser als prominentestem Beispiel – „solvatisieren“ Moleküle, d.h., sie bringen diese in Lösung, in den flüssigen Zustand. Lösungsmittel benetzen auch Oberflächen wie Lipiddmembranen oder Metallelektroden, wodurch neue Grenzflächen entstehen. Die Solvatation ist ein zentrales Thema sowohl in der Chemie als auch in der Verfahrenstechnik. Die ursprüngliche, eher philosophische Idee vom Lösungsmittel als zentralem Gestaltungselement dagegen verschwand wieder aus dem Fokus.

Gegen Ende des 19. Jahrhunderts führten detaillierte Untersuchungen von Solvatationsphänomenen einer eng zusammenarbeitenden Gruppe von Chemikern zu den ersten theoretischen Gesetzen der Solvatation: Van't Hoff und Arrhenius erhielten den ersten (1901) bzw. dritten (1903) Chemiebelpreis für ihre Arbeiten über den osmotischen Druck verdünnter Lösungen bzw. über die Ionisierung von Stoffen in wässrigen Lösungen. Zusammen mit

anderen Wissenschaftlern wie Ostwald und Debye haben sie den Weg zu einer makroskopischen, beschreibenden und empirischen Sicht auf Lösungsmittel geebnet. Diese erlaubte es Chemikern, Physikern, Ingenieuren und Biologen, eigene Sichtweisen, Modelle und praktische Herangehensweisen zu entwickeln, um das effizienteste Lösungsmittel zu finden. Lösungsmittel werden dabei oft als inerte (passive) Medien verstanden, in denen Reaktionen ablaufen können.

Jedoch hat ein Top-down-Blick auf Solvatationsprozesse, der auf Versuch und Irrtum basiert, einen Nachteil: Man kann sehr leicht die eigentlich optimalen Lösungen für die jeweilige Anwendung übersehen. In der Tat gilt: Zu wissen, dass für einen bestimmten chemischen Prozess ein Lösungsmittel effizienter ist als ein anderes, sagt uns weder auf molekularer Ebene, warum dies der Fall ist, noch, ob nicht ein drittes Lösungsmittel noch bessere Eigenschaften hätte und eine höhere Effizienz ermöglichen würde. Ohne die richtigen Lösungsmittel lassen sich aber Industrieprozesse nicht optimieren, Umweltschäden nicht vermeiden, Korrosion nicht vorbeugen oder die Energieeffizienz nicht steigern, um nur ein paar der aktuellen Herausforderungen zu nennen. Wie G. Whitesides kürzlich in der *Angewandten Chemie* in einem Essay über die Zukunft der Chemie feststellte, ist ein Verständnis der Rolle des Wassers in den unzähligen Prozessen des Stoffwechsels einer Zelle eine der großen Herausforderungen für die Chemie unseres Jahrhunderts.

Dank der neuesten technischen und methodischen Fortschritte in der Laser-spektroskopie, der Mikroskopie, der Synthese und der Theorie ist es heute möglich, die Struktur, Dynamik und Kinetik komplexer Solvatationsphäno-

mene zu beschreiben und letztlich zu beeinflussen. Mithilfe ultrakurzer Laserpulse (UV, IR und Terahertz) kann die Dynamik von Lösungsmittel und Gelöstem in Echtzeit untersucht werden; Rastertunnelmikroskopietechniken wurden entwickelt, die es erlauben, einzelne solvatisierte Moleküle auf Oberflächen abzubilden. Es wurde gezeigt, dass neue Strategien für stereoselektive Synthesen lösungsmittelabhängig sind. Die theoretische Behandlung gelingt inzwischen bei einer erheblich größeren Komplexität, sodass die Interaktionen des Lösungsmittels mit dem gelösten Stoff über das Clusterniveau hinaus akkurat beschrieben werden können. Deshalb ist nun eine Bottom-up-Beschreibung der Solvatation auf der Molekülebene zum Greifen nahe, mit der die Eigenschaften neuer Lösungsmittelsysteme – auch für industrielle Anwendungen – vorhersagbar werden.

Die Ruhr-Universität Bochum (RUB) hat diese Herausforderung angenommen und baut derzeit die Solvatationsforschung als neues interdisziplinäres Feld an der Schnittstelle zwischen Chemie, Physik und Biologie systematisch aus. Ziel ist, den Einfluss der Solvatation auf chemische Reaktionen, die Funktion von Biomolekülen in Wasser und Prozesse an Flüssig-fest-Grenzflächen zu verstehen. 2012 bewilligte die Deutsche Forschungsgemeinschaft dem Exzellenzcluster „Ruhr Explores Solvation“ (RESOLV) 28 Millionen € für fünf Jahre, mit denen die RUB als Sprecher-Universität fünfzig wissenschaftliche Arbeitsgruppen fördert. Sie gehören zu drei Universitäten (Bochum, Dortmund

[*] Prof. M. Havenith-Newen
 Lehrstuhl Physikalische Chemie II
 Ruhr-Universität Bochum
 Universitätsstraße 150
 44780 Bochum (Deutschland)
 E-Mail: martina.havenith@rub.de

und Duisburg-Essen), drei Max-Planck-Instituten (MPIs für Chemische Energiekonversion, Eisenforschung und Kohlenforschung) und zum Fraunhofer-Institut UMSICHT in Oberhausen, wobei das zentrale Ziel ist, das Wissen über Solvatation breit wie nie zuvor zu teilen (für weitere Informationen über RESOLV siehe <http://www.ruhr-uni-bochum.de/solvation.>) 2015 wurde das Schwesterninstitut CALSOLV (California Center for Solvation Studies) am College of Chemistry der University of California in Berkeley gegründet. Einzelheiten dazu finden sich unter <http://calsolv.berkeley.edu>.

Um die Solvatationsforschung erfolgreich zu machen, muss eine Vielzahl an modernsten spektroskopischen, Synthese- und Ingenieurtechniken sowie spektroskopischen und theoretischen Methoden zusammengebracht und systematisch weiterentwickelt werden. RESOLV will dieses Ziel durch lokale und globale Aktivitäten erreichen. So wird zurzeit an der RUB ein Zentrum für molekulare Spektroskopie und Simulation solvensgesteuerter Prozesse (finanziert vom Wissenschaftsrat) fertiggestellt, in dem rund 100 Wissenschaftler arbeiten können. Zusätzlich wurden Austauschprogramme für Studierende, kurze Forschungsaufenthalte von Doktoranden und Postdocs sowie gemeinsame Workshops und Konferenzen mit über 20 internationalen führenden Universitäten und Forschungsinstituten initiiert, unter anderem mit der Yale University und dem Weizmann-Institut in Israel.

RESOLV konnte seit seinem Start bereits einige wesentliche Fortschritte erzielen. Im ersten Schwerpunkt geht es um die Faktoren, die eine chemische Reaktion beeinflussen. Sie zu kennen ist essenziell, will man die Reaktion im Labor- oder Industriemaßstab optimieren. Durch Solvatation ändern sich nicht nur die Eigenschaften von Reaktanten und Produkten, sondern auch die der Übergangszustände, weil Solvatation die Thermodynamik, die Kinetik und die Produktselektivität in Flüssigphasenreaktionen beeinflusst. Schon einige wenige Moleküle eines Lösungsmittels reichen aus, um die elektronische Struktur eines Moleküls und dessen

Reaktivität komplett zu verändern: Ein einziges Wasser- oder Methanolmolekül genügt, um ein hochreaktives Triplettcarben in ein Singulettcarben zu überführen. Dies hat eine drastische Änderung der Polarität, der Basizität und der chemischen Reaktivität des Carbens zur Folge. In einem anderen Projekt gelang es mithilfe der VCD-Spektroskopie (VCD: Schwingungscirculardichroismus) aufzuklären, wie ein chirales Anion in einem katalytisch aktiven achiralen Kation eine chirale Konformation erzwingt.

Der zweite Schwerpunkt von RESOLV umfasst die Interaktion von Wasser mit Proteinen und anderen Biomolekülen. Obwohl alles Leben aus dem Wasser hervorgegangen ist, ist sein Einfluss auf biologische Prozesse, z.B. die Proteinfaltung, die molekulare Erkennung und die Proteinaggregation, die für Krankheiten wie Parkinson und Alzheimer als Ursache gilt, noch weitgehend unverstanden. Um ein einheitliches Bild des Wechselspiels zwischen dem wässrigen Medium und Biomolekülen zu erhalten, wurde ein neuartiger molekularer Sensor entwickelt, mit dem der Einfluss der intrazellulären Lösungsmittelumgebung auf die Struktur und Dynamik der Biomoleküle sogar in lebenden Zellen ortsaufgelöst bestimmt werden kann. RESOLV konnte zeigen, dass dem Wasser eine wesentliche Rolle bei der molekularen Erkennung zukommt: Durch die Interaktion von Enzymen mit ihm wird die Wasserdynamik am aktiven Zentrum verlangsamt. Dies führt zu einer Reduktion der entropischen Kosten bei einer Bindung des Substrats an das aktive Zentrum gegenüber der Bindung an alternative Stellen auf der Proteinoberfläche.

Der dritte Schwerpunkt von RESOLV betrifft das Verständnis von Solvatation, Ladungstransfer und (elektro-)chemischen Reaktionen an Grenzflächen. In den letzten Jahrzehnten hat die Oberflächenforschung eindrucksvolle Fortschritte im Hinblick auf ein molekulares Verständnis katalytischer Prozesse auf Oberflächen erzielt – allerdings vor allem bei Reaktionen an der Gas-Festkörper-Grenzfläche, während bisher nur sehr wenig darüber bekannt ist, wie an der Flüssig-fest-Grenzfläche Reaktan-

ten desolvatisiert, Zwischenzustände stabilisiert und die Reaktionsprodukte resolvatisiert werden. Die Weißlichtinterferometrie ist eine einzigartige Echtzeittechnik zur Visualisierung dynamischer Prozesse an elektrochemisch aktiven Metallgrenzflächen mit Ångström-Auflösung. Die Messungen bestätigten die maßgebliche Bedeutung des Lösungsmittels für elektrochemische Reaktionen an Metallgrenzflächen. Von dünnen, zwischen Grenzflächen eingeschlossenen Wasserfilmen sind überraschende Eigenschaften bekannt. Ab-initio-Computersimulationen ergaben, dass im Überschuss in Wasserfilmen von Nanometergröße in einem Schichtmineral vorhandene Protonen noch immer einer effizienten Grotthuss-Diffusion unterliegen, wie sie für Bulk-Wasser typisch ist. Die aktuelle Forschung liefert Belege dafür, dass das Beschränken auf eine Nanometerskala nicht nur die Energiebarrieren chemischer Reaktionen, sondern auch deren Mechanismus wesentlich beeinflusst.

Inzwischen werden Lösungsmittel also nicht mehr ausschließlich als passive Zuschauer in chemischen Prozessen gesehen, sondern als aktive Teilnehmer, die die Prozesse vermitteln oder sogar steuern. Diese Sichtweise ist grundlegend für die Entwicklung konkreter Anwendungen, z.B. einer neuen Generation von energieeffizienten, kostengünstigen Batterien. Um die neuen Konzepte und Entdeckungen für praktische Anwendungen nutzen zu können, bedarf es großer interdisziplinärer Gemeinschaftsprojekte wie RESOLV. Durch Bündelung des Wissens vieler Solvatationsforscher wurde eine wichtige Grundlage für die Entwicklung von Schlüsseltechnologien geschaffen. Dank der uns heute zur Verfügung stehenden Methoden ist es endlich möglich, den Lösungsmitteln die Bedeutung zukommen zu lassen, die ihnen einst antike Philosophen zugeschrieben haben. Mit diesem Versprechen ist die Solvatationsforschung angetreten, um unsere Zukunft mit zu gestalten.

Zitierweise:

Angew. Chem. Int. Ed. **2016**, *55*, 1218–1219
Angew. Chem. **2016**, *128*, 1236–1237