

KÄFIGE

FÜR

TREIBHAUSGASE

BAUEN

KÄFIGE FÜR TREIBHAUSGASE BAUEN

# NEUE MATERIALIEN MIT SCHWACHEN WECHSELWIRKUNGEN

MICHAEL MASTALERZ

**Chemiker sind Molekülarchitekten: Über schwache und starke Bindungen können sie aus einfachen Bausteinen hochkomplexe Verbindungen aufbauen. Heidelberger Chemiker und Chemikerinnen konstruieren so maßgefertigte Molekülkäfige und bauen ineinander verschachtelte molekulare Würfel. Mit diesen Verfahren können neue, noch nie da gewesene künstliche Materialien hergestellt werden, und die molekularen Käfige versprechen vielfältige Anwendungen – womöglich eignen sie sich auch, um gefährliche Treibhausgase einzufangen.**



In der Chemie geht es um die Wechselwirkungen zwischen Teilchen, seien es neutrale Moleküle oder Ionen, also positiv oder negativ geladene Teilchen. Und es geht um die Reaktionen der Teilchen miteinander. Dabei kommt es zu chemischen Bindungen und es entstehen neue Stoffe mit unterschiedlichen Eigenschaften. Die Wechselwirkungen zwischen den Molekülen können stark oder schwach sein, ebenso verhält es sich mit den chemischen Bindungen. Stark ist eine chemische Bindung, wenn sie von anderen Reagenzien nicht so leicht gebrochen werden kann wie eine schwache Bindung, wobei sich Bindungen gegenüber dem einen Reagenz robust und stabil verhalten können, gegenüber einem anderen wiederum nicht. Beides hat Vor- und Nachteile.

Will man etwa ein Material herstellen, das abbaubar ist, dann fügt man in dieses gezielt zahlreiche Sollbruchstellen in Form schwacher Bindungen ein. Ein Beispiel ist die sogenannte Polyhydroxyessigsäure: Sie wird in der Medizin als chirurgisches Nahtmaterial verwendet und

**„Stark ist eine chemische Bindung, wenn sie von anderen Reagenzien nicht so leicht wie eine schwache Bindung gebrochen werden kann.“**

enthält zahlreiche Sollbruchstellen in Form von Esterbindungen. Unter physiologischen Bedingungen reagieren die Esterbindungen mit Wasser, und diese Reaktion sorgt dafür, dass die Wundfäden mit der Zeit in kleine, für den Körper harmlose Moleküle zerlegt werden – die Naht verschwindet scheinbar von selbst.

Ein Beispiel für den Vorteil starker Bindungen ist die allseits bekannte Teflonpfanne, die fettfreies Braten erlaubt, weil das Bratgut nicht an der Pfanne anhaften kann. Das wird möglich, weil die Innenseite der Pfanne mit Polytetrafluorethylen beschichtet ist – das sind lange Moleküle, sogenannte Polymere, die als Basis eine Kohlenstoffkette haben. Jedes Kohlenstoffatom trägt zwei Fluoratome, an den äußeren Kohlenstoffatomen der Kettenenden sind es sogar drei. Fluor ist das elektronegativste Element, das wir Chemiker kennen: Fluoratome ziehen Bindungselektronen näher an sich heran als alle anderen Atome in Verbindungen. Das macht die Polymere an ihren Fluorsubstituenten partiell negativ, so dass sich eine teilweise geladene schützende Hülle bildet. Dieser Effekt ist für die schlechte Oberflächenhaftung des Bratguts in der Pfanne ebenso verantwortlich wie für die hohe chemische Stabilität: Kohlenstoff-Fluor-Bindungen zählen zu den stärksten Einfachbindungen.

#### Langlebige Verbindungen

Die chemische Stabilität, die bei der Teflonpfanne erwünscht ist, ist bei kleineren fluorierten Molekülen – den sogenannten per- und polyfluorierten Chemikalien, kurz PFCs – von Nachteil. Auch sie bestehen aus einer Kette von Kohlenstoffatomen, an die Fluoratome gebunden sind. In vielen Alltagsgegenständen, etwa in Imprägniersprays oder in Outdoorbekleidung, sorgen PFCs für wasser- und fettabweisende Eigenschaften; in der Halbleiterindustrie finden sie Anwendung als elektrisch isolierende Gase bei der Herstellung von Elektrochips. Ihre chemische Stabilität macht sie zu sehr langlebigen Verbindungen, die in der Atmosphäre akkumulieren und dort mehrere Tausend Jahre verbleiben können. Genau wie Kohlenstoffdioxid ( $\text{CO}_2$ ) zählen PFCs zu den Treibhausgasen, in deren Reigen ihr Anteil an der globalen Erwärmung etwa drei Prozent beträgt.

Während  $\text{CO}_2$  von Pflanzen aufgenommen und verstoffwechselt wird, ist dies bei PFCs nicht der Fall – das ist ein weiterer Grund für die Langlebigkeit dieser Chemikalien.  $\text{CF}_4$ , der kleinste Vertreter der PFCs, hat eine atmosphärische Lebenszeit von rund 50.000 Jahren; sein globales Erwärmungspotenzial ist 6.630 Mal so hoch wie das von  $\text{CO}_2$ . Mit anderen Worten: Ein Molekül  $\text{CF}_4$  ist in puncto Erderwärmung 6.630 Mal schädlicher als ein Molekül  $\text{CO}_2$ ; andere PFC-Verbindungen kommen sogar auf Werte von mehr als 10.000! In meiner Arbeitsgruppe am Organisch-Chemischen Institut der Universität Heidelberg haben wir uns deshalb folgende Frage gestellt: Könnte man PFCs selektiv binden und am Ort ihres Entstehens

abfangen, so dass sie nicht mehr in die Erdatmosphäre gelangen und als Treibhausgas wirken können?

#### Fluorierte Käfigverbindungen

Wie gehen wir dabei vor? Aus dem Chemieunterricht in der Schule ist vielleicht noch der Merksatz „Gleiches löst sich in Gleichem“ bekannt. Er besagt, dass unpolare Stoffe, beispielsweise Wachse, sich in unpolaren Lösungsmitteln wie Ölen lösen. Dafür verantwortlich sind schwache anziehende Wechselwirkungen. Ebenso lösen sich polare Stoffe, etwa Zucker, in polaren Lösungsmitteln, beispielsweise in Wasser. Fluorierte Polymere und PFCs sind beides Moleküle, die sich aufgrund der stark negativ polarisierten Hüllen voneinander abstoßen. Dennoch gibt es spezifische, wenn auch schwache Wechselwirkungen zwischen fluorierten Molekülen.

Möchte man nun kleine PFC-Moleküle mit definierten Volumina und Oberflächen über Fluor-Fluor-Wechselwirkungen binden, bieten sich passgenaue Hohlraum-moleküle, sogenannte Käfigmoleküle, an, die im Inneren mit Fluoratomen ausgekleidet sind. Wir haben poröse Kristalle dieser Hohlraum-moleküle hergestellt und konnten zeigen, dass sie PFCs unter bestimmten Temperatur- und Druckbedingungen hochselektiv binden. Das PFC mit der technischen Bezeichnung PFC-218 (Perfluorpropan) beispielsweise wird bei 40 Grad Celsius etwa 3.000 Mal besser gebunden als Distickstoff, der Hauptbestandteil der Luft; PFC-318 (cyclo-Perfluorbutan) sogar 41.000 Mal! Das zeigt: Maßgeschneiderte Hohlraum-moleküle können Treibhausgase über multiple schwache Wechselwirkungen effizient festhalten. Dieses wissenschaftliche Erkenntnis wartet nun auf ihre Übertragung in eine technische Anwendung.

Schwache intermolekulare Wechselwirkungen können auch ausgenutzt werden, um sogenannte Catenane zu generieren – das sind Stoffe, die aus zwei oder mehr mechanisch ineinander verschlungenen Molekülringen bestehen. Die Natur macht uns das vor bei ringförmigen Nukleinsäuren oder bei Kapsiden, den Verpackungen von Virenerbgut – wir Chemiker bedienen uns dafür aus unseren eigenen Trickkisten, wofür es unter anderem 2016 den Nobelpreis für Chemie gab. Unsere Arbeitsgruppe hat die Komplexität der Catenane gesteigert, indem wir für ihre Synthese nicht zweidimensionale Ringe, sondern dreidimensionale Körper verwendet haben.

#### Molekulare Gebilde mit ästhetischem Anspruch

Chemiker sind Molekülarchitekten, die hochkomplexe Verbindungen aufbauen oder genauer gesagt synthetisieren können. Das können Naturstoffe sein, also Verbindungen, die man in Lebewesen findet. Es können aber auch molekulare Gebilde mit ästhetischem Anspruch sein, etwa hochsymmetrische geometrische Körper wie

„PFCs sind chemisch so stabil, dass sie jahrtausendelang in der Erdatmosphäre verbleiben.“



**PROF. DR. MICHAEL MASTALERZ** ist seit 2013 Professor für Organische Chemie an der Universität Heidelberg. Er studierte Chemie an der Universität Duisburg und wurde 2005 an der Ruhr-Universität Bochum promoviert. Nach einer kurzen Station in der Industrie wechselte er 2006 als Postdoktorand an das Massachusetts Institute of Technology in Cambridge (USA). 2007 kam er an die Universität Ulm, an der er sich 2013 habilitierte, bevor er nach Heidelberg berufen wurde. Michael Mastalerz' Forschung zur gezielten Herstellung löslicher poröser Materialien wurde mit einem Consolidator Grant des Europäischen Forschungsrats (ERC) in Höhe von rund zwei Millionen Euro gefördert. Mit einem Synergy Grant fördert der ERC aktuell ein von ihm koordiniertes Verbundforschungsprojekt zur Synthese spezieller Kohlenstoffverbindungen, die die Basis für neue Klassen von Materialien bilden sollen; von der Fördersumme in Höhe von rund elf Millionen Euro sind rund 3,3 Millionen Euro für Michael Mastalerz' Forschung vorgesehen.

Kontakt: michael.mastalerz@oci.uni-heidelberg.de

platonische oder archimedische Körper, die aus entweder gleichartigen oder unterschiedlichen regelmäßigen Vielecken bestehen. Realisiert wurden bereits Moleküle in Gestalt von Tetraedern (mit vier Flächen), Hexaedern (mit sechs Flächen), Dodekaedern (mit zwölf Flächen) und viele mehr.

Wie baut man einen solchen molekularen Würfel, beispielsweise einen Hexaeder? Man nimmt acht Moleküle, welche die Ecken bilden, und lässt sie mit zwölf linearen Molekülen reagieren, die zu den Kanten des Würfels werden. Doch ist das wirklich schon alles? Nicht ganz: Die Moleküle, welche die Ecken bilden, müssen in einer bestimmten Position zueinander stehen – diese wichtige Information ist in der Molekülstruktur aber üblicherweise nicht vorhanden. Deshalb kommt eher eine formlose polymere Verbindung dabei heraus, wenn man Eckenmoleküle „einfach so“ mit linearen Kantenmolekülen reagieren lässt.

Um solche strukturell undefinierten polymeren Verbindungen zu vermeiden, bedienen wir uns eines Tricks: Wir verwenden für die Würfelbildung keine starken, sondern schwache Bindungen. Und wie wir ja bereits wissen, werden schwache Bindungen leichter gebrochen, und unter bestimmten Bedingungen, die man schaffen kann, stehen Bindungsbildung und Bindungsbruch in einem dynamischen Gleichgewicht: Das System bildet und bricht Bindungen so lange, bis ein energetisches Minimum erreicht ist. Es stellt sich oft dann ein, wenn anstelle undefinierter Polymermischungen viele diskrete Moleküle der gleichen Gestalt entstanden sind. In unserem Fall sind das die molekularen Würfel.

#### Ineinander verschachtelte Würfel

Kann man auch zwei Würfel ineinander verschachteln? Hierzu gibt es drei Möglichkeiten: über die Kanten, über die Ecken oder über die Flächen. Damit zwei intakte Würfel miteinander verschachtelt werden können, müssen Ecken oder Kanten entfernt, die Fragmente ineinandergeschoben und anschließend die Ecken oder Kanten wieder geschlossen werden. Auf molekularer Ebene geht das nur dann, wenn die Bindungen zwischen den Ecken- und Kanteneinheiten relativ schwach sind.

Aber warum sollten sich zwei oder gar mehrere Würfel freiwillig miteinander verschachteln? Wenn etwas in der Chemie freiwillig erfolgt, dann stets um den Preis, dass dabei Energie frei wird. Das ist genau dann der Fall, wenn die energetische Gesamtsituation nach der Reaktion günstiger ist als vor der Reaktion. Um die Frage zu beantworten, muss man außerdem noch wissen, dass es neben den echten und gerichteten Bindungen innerhalb von Molekülen noch weitere, deutlich schwächere intermolekulare Wechselwirkungen gibt, beispielsweise Wasserstoffbrückenbindungen oder die noch schwächeren Dispersionswechselwirkungen.

**„Das System bildet und bricht Bindungen so lange, bis ein energetisches Minimum erreicht ist.“**

BUILDING CAGES FOR GREENHOUSE GASES

# NEW MATERIALS WITH WEAK BONDING INTERACTIONS

MICHAEL MASTALERZ

Chemists are molecular architects: using relatively simple molecular building blocks, they can create highly complex compounds. These compounds may have weak or strong chemical bonds and display certain properties that make them valuable for a number of potential applications. Our team at the Institute of Organic Chemistry creates so-called molecular cage compounds – compounds that are characterised by the fact that certain of their bonds are relatively weak and can thus be formed and cleaved in a dynamic process until a thermodynamic equilibrium is established that frequently produces the desired structure (the molecular cage).

These molecular cages can be “decorated” freely on the outside and inside, allowing researchers to customise their chemical and physical properties. Using this approach, our team created porous crystals that are able, for instance, to selectively adsorb perfluorocarbons (PFCs). PFCs are persistent compounds that play a significant role in global warming. Molecular cage compounds (in this case, molecular cubes) can also be constructed to have a strong tendency to interlock with each other, forming structures known as catenanes that give us access to a whole new class of materials. ●

PROF. DR MICHAEL MASTALERZ joined Heidelberg University in 2013 as Professor of Organic Chemistry. He studied chemistry at the University of Duisburg-Essen and earned his PhD at Ruhr-Universität Bochum (RUB) in 2005. After a brief stint working in industry, he accepted as postdoc position at the Massachusetts Institute of Technology (Cambridge, USA) in 2006. In 2007 he transferred to Ulm University, where he completed his habilitation in 2013, before accepting his chair at Heidelberg University. Michael Mastalerz's research on the construction of soluble porous materials was supported by a Consolidator Grant of the European Research Council (ERC) to the tune of roughly two million euros. He is currently coordinating a joint research project dealing with the synthesis of special carbon compounds that are expected to become the basis for new material classes; this project is funded through an ERC Synergy Grant in the amount of 11 million euros, of which 3.3 million are earmarked for Michael Mastalerz's research.

Contact: michael.mastalerz@oci.uni-heidelberg.de

**“Customised hollow molecules can efficiently trap greenhouse gases using multiple weak bonding interactions.”**

Jede Wasserstoffbrücke oder Dispersionswechselwirkung ist für sich allein genommen sehr schwach – treten sie aber gemeinsam und in Vielzahl auf, ändert sich das. Man denke an Gullivers Reisen nach Liliput: Jeder einzelne der Fäden, mit denen die zwergenhaften Einwohner Liliputs den Riesen Gulliver fesseln, ist so klein und so schwach, dass er von Gulliver mit geringstem Kraftaufwand gelöst werden könnte – aber die Vielzahl der winzigen Fesseln sorgt dafür, dass er gefangen bleibt. Genauso ist es auch mit den vielen schwachen Wasserstoffbrückenbindungen, die Wasser bei Raumtemperatur flüssig machen. Oder mit dem Gecko, den multiple Dispersionswechselwirkungen kopfunter an der Decke haften lassen.

#### Zusätzlicher Energiegewinn

Wenn das mechanische Verschachteln zweier molekularer Würfel freiwillig gelingen soll, muss man also dafür Sorge tragen, dass dabei ein zusätzlicher Energiegewinn herauspringt. Genau das haben wir gemacht: Wir haben dafür

gesorgt, dass die Eckmoleküle oder die Kantenmoleküle des Würfels Einheiten besitzen, die imstande sind, viele schwache Wechselwirkungen einzugehen. Noch etwas konkreter: Werden beispielsweise Hydroxygruppen – typische Wasserstoffbrückenbildner – so an den Ecken des Würfels platziert, dass sie in Richtung der Würfelflächen zeigen, bilden sich zwei vierfach ineinander verschachtelte Würfel. Dafür verantwortlich sind die Wasserstoffbrücken. Werden stattdessen unpolare Methoxy- oder auch Ethylgruppen an den linearen Kanten angeboten, bilden sich dreifach verschachtelte Dimere (aus zwei Würfeln) oder gar Trimere (aus drei Würfeln).

Diese molekulare „Bau“-Kontrolle und die Steuerung der Molekülsynthese über schwache Wechselwirkungen sind einzigartig. Sie erlauben es uns nicht nur, den hierarchischen Aufbau von biologischen Molekülen, beispielsweise die Faltung von Peptiden, besser zu verstehen – mit dieser Kenntnis können wir auch neue, noch nie da gewesene künstliche Materialien aufbauen. ●

**„Maßgeschneiderte Hohlraum-moleküle können Treibhausgase über multiple schwache Wechselwirkungen effizient festhalten.“**