

CHEMIKER TÜFTELN MIT FUSSBALL-MOLEKÜL

// CHEMISTS EXPLORING THE PROPERTIES OF FOOTBALL-LIKE MOLECULES

Mit Objekten in Nano-Größe zu neuartigen Reaktionen
// From nano-sized objects to innovative reactions

Text: Jörg Heeren

So manchen Fußballprofi bewundert das Publikum wegen seiner spielerischen Eleganz. Den, der den Ball minutenlang in der Luft halten kann. Oder den, der es schafft, das Leder mit einem Schlenker ins Tor zu schießen. Ähnlich elegante Manöver gelingen auch dem Forschungsteam um Professor Dr. Achim Müller von der Fakultät für Chemie der Universität Bielefeld auf molekularer Ebene. Die Wissenschaftlerinnen und Wissenschaftler sind unter anderem bekannt dafür, dass sie Nano-Moleküle herstellen, die im Vergleich zu anderen Molekülen wirklich riesig sind. Gewöhnlich haben anorganische Moleküle einen Durchmesser von mehreren Zehnteln Nanometern – die Bielefelder „Riesenmoleküle“ messen mehrere Nanometer. Das Besondere an diesen Molekülen: Sie erlauben chemische Reaktionen, die zuvor nicht möglich waren.

Ein Molekül ähnelt im Aufbau dem eines Fußballs

Eines dieser Gebilde ist der „Nano-Fußball“. Er wird so genannt, weil sein Aussehen an die aneinandergenähten Lederstücke eines Fußballs erinnert. Im Vergleich mit einem echten Fußball ist die Nano-Variante ungefähr so klein wie das runde Leder im Vergleich mit unserem Planeten. Das kugelförmige Molekül enthält 132 Molybdänatome und hat insgesamt mehr als 700 Atome. 60 Metallatome spannen dabei eine Anordnung auf, die die Form eines Fußballs hat. Das Molekül ist deutlich schwerer als der bekannte „Bucky-Ball“, der

Many a professional footballer can dazzle spectators through the elegance of his game: one can keep the ball in the air for minutes; another can curve the ball round his opponent and shoot it into the goal. Professor Dr. Achim Müller's research team at Bielefeld University's Faculty of Chemistry are performing equally elegant manoeuvres on a molecular level. One reason for the strong interest in these scientists' research is their production of nanomolecules that are true giants compared to other molecules. Normally, inorganic molecules have a diameter of several tenths of a nanometre – the 'giant Bielefeld molecules' measure several nanometers across. What is so special about these molecules is that they permit previously impossible chemical reactions.

Constructed like a football

One of these molecules is the 'nano football'. It was given this name because its form resembles to some extent the stitched patches of leather that form a football. Compared roughly to a real football, however, the nano variant is approximately as small as a real football when compared to our planet. The spherical molecule has 132 molybdenum atoms and more than 700 atoms in total. Of these, 60 metal atoms span an arrangement which has the form of a football. The molecule is much heavier than the well-known 'buckyball', which is built like a football but consists of only 60 carbon atoms. The nano football belongs to the group of Keplerates. This



Der Chemiker Achim Müller beherrscht die Kunst, aus einfachen Grundelementen Nano-Objekte herzustellen.
 // The chemist Achim Müller knows how to make nano-sized objects from simple basic elements.

ebenfalls wie ein Fußball aufgebaut ist, aber nur aus 60 Kohlenstoffatomen besteht. Der Nano-Fußball gehört zur Gruppe der Keplerate. Dieser Begriff ist in Bielefeld für solche anorganischen Riesenmoleküle geprägt worden, deren Aufbau durch ineinander geschachtelte Platonische und Archimedische Körper beschrieben werden kann – und damit dem frühen Kosmosmodell des Astronomen Johannes Kepler ähnelt.

Von winzigen Bausteinen zum Riesenmolekül

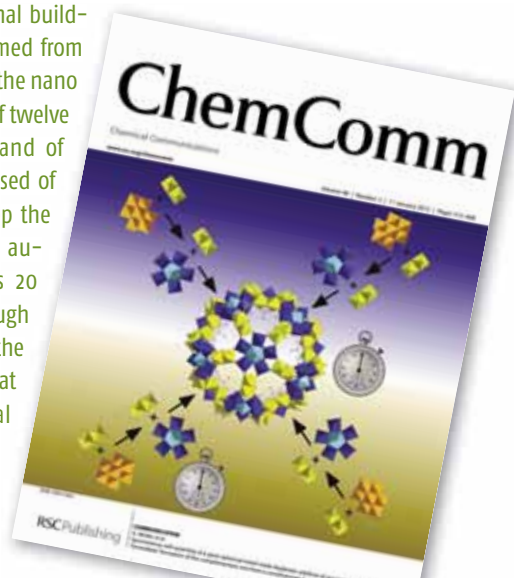
Die Bielefelder Chemikerinnen und Chemiker beherrschen die Kunst, aus einfachen Grundelementen Nano-Objekte herzustellen. Um ein komplexes Riesenmolekül wie den Nano-Fußball zu konstruieren, verwenden sie einfache Moleküle mit Bausteinen, die sich aus Sauerstoffatomen und Atomen der Metalle Molybdän und Wolfram zusammensetzen. Die winzigen Bausteine haben meist die Form eines Oktaeders („Achtflächner“). Ein Oktaeder sieht aus wie zwei gleichseitige Pyramiden, die an ihren Unterseiten miteinander verklebt sind – eine Spitze zeigt nach oben, die andere nach unten. Die Bielefelder Chemiker forschen mit solchen oktaedrischen Bausteinen, bei denen an jeder Ecke ein Sauerstoffatom und das Molybdän- oder Wolframatom in der Mitte sitzen.

Erst vor kurzem haben sie eine Methode entwickelt, mit der sich der Nano-Fußball gezielt und „spontan“ herstellen lässt. Die Ergebnisse stellten die Forscher im Januar 2012 in der angesehenen Fachzeitschrift „Chemical Communications“ der Royal Society of Chemistry (London) vor. Die spontane Reaktion läuft gewissermaßen von selbst ab, nachdem sie durch einen Initiator gestartet wurde. „Bei dieser Synthese des Nano-Fußballs haben wir uns an der Natur und unseren früheren Erkenntnissen orientiert“, sagt Müller. In der Natur gibt es zahlreiche kugelförmige Viren, die häufig aus fünfeckigen Einheiten gebildet werden. Auch die Bielefelder Chemiker verwenden solche fünfeckigen Baueinheiten. Verbindet man Fünfecke (Pentagone) in geeigneter Form miteinander, entstehen kugelförmige Moleküle. Den Forschern hilft, dass sich aus den oben genannten Oktaedern fünfeckige Bausteine bilden können. Der Nano-Fußball wiederum setzt sich aus zwölf dieser Pentagone zusammen – und aus Abstandhaltern aus Metallatomen, die die Fünfecke auseinanderschieben. Dadurch entstehen automatisch 20 kleine Öffnungen. Durch ihre früheren Forschungen wussten die Chemiker, dass die größeren pentagonalen Einheiten in einer bestimmten Lösung (zum Beispiel dem

term has been coined in Bielefeld for those giant inorganic molecules with a structure containing both Platonic and Archimedean solids, one inside the other – a structure similar to the early cosmos model proposed by the astronomer Johannes Kepler.

From minute building blocks to giant molecules

Bielefeld's chemists have mastered the art of manufacturing nano objects from simple building blocks. To construct a complex giant molecule such as the nano football, they use molecules with simple building blocks made up of oxygen as well as molybdenum or tungsten atoms. The minute building blocks mostly have the form of an octahedron. This looks like two equilateral pyramids glued together at their bases – one tip pointing upwards; the other, downwards. The chemists at the Bielefeld University are carrying out research based on octahedral entities in which each corner consists of an oxygen atom while the molybdenum or tungsten atom sits in the middle. Only recently, they have developed a method resulting in the tailor-made spontaneous self-assembly of a nano football. They published these findings in January 2012 in the renowned journal Chemical Communications of the Royal Society of Chemistry (London). The spontaneous reaction has been set in motion by a material that works as an inducer. 'In this synthesis of the nano football, we have oriented ourselves towards both nature and our own earlier findings', says Müller. In Nature, one can find spherical viruses exhibiting basic pentagonal units. The chemists in Bielefeld are also using pentagonal building blocks. If pentagons are combined in an appropriate form, they produce the spherical molecule. The researchers are helped by the fact that pentagonal building blocks can be formed from octahedrons and that the nano football is composed of twelve of these pentagons and of linking groups composed of metal atoms that keep the pentagons apart. This automatically produces 20 small openings. Through their earlier research, the chemists knew also that the larger pentagonal



„blauen Wasser“) verfügbar sind. Ihre neue Entdeckung: Gibt man die Abstandhalter in eine derartige Lösung, bilden sich aus ihnen und den pentagonalen Einheiten in einem Zug die Fußball-Moleküle.

Kapseln erlauben neuartige Reaktionen

„Dass wir große Moleküle wie den Nano-Fußball erzeugen können, ist aber nur die eine Seite“, sagt Müller. „Entscheidend ist, dass man die Moleküle – auch auf Grund zahlreicher Arbeiten außerhalb Bielefelds – auf verschiedene Weise verwenden kann.“ Durch die 20 Öffnungen des Nano-Fußballs kann man nämlich Stoffe in die Riesenmoleküle einbringen und dadurch schützen. „Dafür mussten wir einen Weg finden, die Poren zu schließen und bei Bedarf schrittweise zu öffnen, was erst kürzlich gelungen ist“, sagt Achim Müller. Er und sein Team haben herausgefunden, mit welchen Materialien sich die Poren schließen und unter welchen Bedingungen wieder stufenweise öffnen lassen. Dank der neuen Methode können mit den Kapseln zum Beispiel giftige Substanzen aus wässrigen Lösungen entfernt werden.

Doch die Kapseln können auch als Nano-Reagenzgläser und -reaktoren genutzt werden, da in dem Hohlraum eines Riesenmoleküls andere Bedingungen herrschen als außerhalb: Werden Stoffe eingeführt, können neuartige Reaktionen ablaufen. So beobachteten Müller und seine Mitarbeiter, dass sich beispielsweise Wasseraggregate verschiedener Größe bilden, sobald die Moleküle in dem Nano-Fußball „gefangen“ sind. „Wenn man die Poren schließt, wirkt die neue Umgebung so auf die Wassermoleküle, dass sie sich zu hochsymmetrischen Strukturen anordnen“, sagt Müller. Faszinierend sei, dass ähnliche Vorgänge der Signalübertragung auch in lebenden Zellen ablaufen. Wird eine Zelle von außen an einem Rezeptor stimuliert, beeinflusst das die Abläufe in ihrem Innern.

Müller glaubt, dass die Erforschung der winzigen Nano-Reaktoren für medizinische Problemstellungen und Fragen der Umweltforschung hilfreich sein könnte. Er referiert im November 2012 in Nanjing, China, auf einer internationalen Tagung über Arzneimittelforschung, um zu erklären, wie sich Wassermoleküle in hydrophoben (wasserabweisenden) Hohlräumen verhalten. Solche Vorgänge kann sein Team in Nano-Fußbällen systematisch studieren, um daraus abzuleiten, wie sich organische Moleküle in hydrophoben Hohlräumen verhalten, die mit Wasser gefüllt sind. Solche „Kammern“ entsprechen in etwa den wasserabweisenden Proteintaschen. Die organischen Moleküle dienen dann als „Modelle“ für Medikamente.

Fußball-Moleküle in den Gaszustand geschossen

Müllers Forscherteam sorgte 2002 für Aufsehen, als es seine Nano-Fußbälle mit Laserpulsen in den Gaszustand schoss. Anders als zuvor angenommen, zersetzen sich die vergleichsweise schweren Moleküle mit ihren mehr als 700 Atomen im Gaszustand nicht, sondern bleiben erhalten und sammeln sich sogar teilweise in Gruppen an. „Aus der Sicht eines Chemikers ist das ein fantastischer Effekt“, ergänzt Müller. Die Methode, die Fußball-Moleküle in den Gaszustand zu schießen und dort im Verbund zu halten, wurde in der englischen Presse „Bobby-Moore-Prozedur“ genannt – in Erinnerung an den berühmten englischen Nationalspieler der 1960er Jahre, der mehrere Bälle zugleich in der Luft dribbeln konnte. ■

units are ‘available’ in certain aqueous solutions (e.g. in the ‘blue water’). Their recent discovery is that when the linking groups (complementary to the pentagons) are added to such a solution, the football molecules self-assemble ‘immediately’ from these and the pentagonal units.

Capsules permit new kinds of reactions

‘Being able to produce large molecules such as the nano football is just the one side’, says Müller. ‘What is decisive is that the molecules – as the work of numerous other authors has also shown – can be applied in different ways’. Through the 20 openings of the nano football, one can insert materials into the giant molecules where they are protected from the outside. ‘This meant that we had to find a way to close the pores and open them step by step when needed – which we have recently succeeded in doing’, says Achim Müller. He and his team have discovered with which materials they can plug the pores, and under which conditions they can be opened stepwise. Thanks to the new methods, these capsules can, for example, be used to remove poisonous substances from aqueous solutions.

However, the capsules can also be used as nano testtubes and reactors, because conditions within the small hollow space of a giant molecule differ from those outside. If materials are introduced, new types of reaction can occur. One example: Müller and his colleagues observed that water aggregates of different sizes can form when molecules are ‘trapped’ in the nano football. ‘If you close the pores, the new environment influences the water molecules in such a way that they order themselves into highly symmetric solids’, says Müller. What is fascinating is that signal transducing processes also occur in living cells. If a cell is stimulated at a receptor from the outside, this influences processes on the inside.

Müller believes that research on these tiny nanoreactors could perhaps help provide solutions for special medicinal problems and issues in environmental research. In November 2012, he will address an international conference on medicinal research in Nanjing, China, in order to explain how water molecules behave in hydrophobic (water-repellent) small hollow spaces. By studying such processes systematically in nano footballs, his team can work out how organic molecules (as models for medicines) react in hydrophobic nano containers in presence of water. Such ‘chambers’ correspond in principle to hydrophobic protein pockets.

Kicking out football molecules into the gas phase

Müller’s research team attracted a lot of attention in 2002 when they used laser beams to ‘kick out’ their nano footballs into the gas phase. Contrary to previous assumptions, the comparatively heavy molecules with their more than 700 atoms did not break down under this condition but even partly formed collectives. ‘That’s an amazing effect from a chemist’s perspective’, says Müller. The published method for kicking out football molecules into the gas phase and keeping them there in collectives was called a ‘Bobby Moore procedure’ in the English press in memory of the famous English national player in the 1960s who could dribble several footballs in the air at the same time. ■