

Supramolekulare Chemie

Daniel Fleischer, WS 08/09

Gliederung

1	Was ist supramolekulare Chemie	1
2	Verschiedene Wechselwirkungen [3]	2
2.1	Wasserstoffbrücken-Bindungen	2
2.2	π - π -Wechselwirkungen	3
2.3	Van-der-Waals-Wechselwirkungen	3
2.4	Übersicht über die Energien von Wechselwirkungen	4
3	Wichtige Prinzipien	4
3.1	Prinzip der Erkennung, Information und Komplementarität	4
3.2	Das Prinzip der Selbst-Anordnung	5
4	Beispiele	5
4.1	Kristalle	5
4.2	Helikale	6
4.3	Rechen und Leiter	7

1 Was ist supramolekulare Chemie

Jean-Marie Lehn, der als Erfinder oder Entdecker dieser Chemie gilt und 1987 den Nobelpreis dafür gewonnen hat, definiert:

"Supramolekulare Chemie ist die Chemie der intermolekularen Bindungen und beschäftigt sich mit Struktur und Funktion von Einheiten, die durch Assoziation von zwei oder mehr chemischen Spezies gebildet werden. Molekulare Erkennung in diesen Übermolekülen, die bei der Rezeptor / Substrat-Bindung entstehen, beruht auf dem Prinzip der molekularen Komplementarität..." [1]

Supramolekulare Chemie beschreibt komplexe Gebilde oder Architekturen von genau definierter Größe, die auf verschiedenen Prinzipien beruhen und durch nicht-kovalente Bindungen zusammengehalten werden. Auf die Prinzipien und speziellen Bindungen wird später noch eingegangen.

Um eine grobe Einordnung zu haben, in welchem Teilbereich sich die supramolekulare Chemie bewegt, soll folgendes Schaubild dienen:

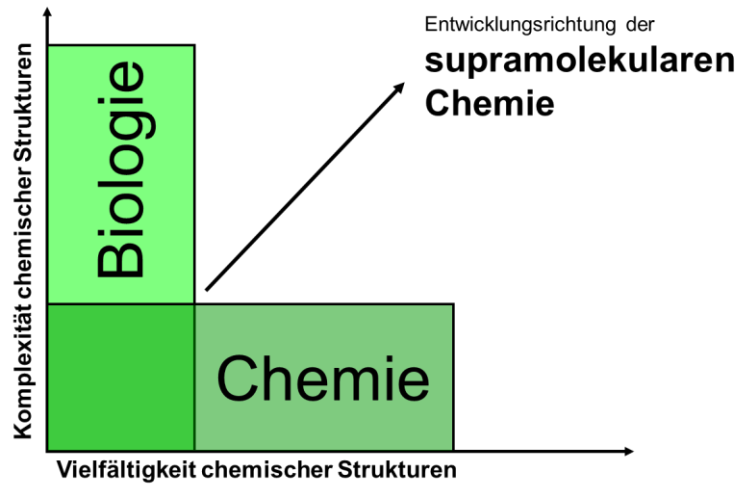


Abb. 1: Entwicklungsrichtung der supramolekularen Chemie [2]

Der Forschungsbereich bewegt sich zwischen der Biologie und der Chemie.

Lässt sich die Komplexität der Strukturen aus der Biologie mit der Vielfalt und Band-Breite an molekularen Bindungen und Verbindungen aus der Chemie vereinen, so öffnet sich eine völlig neue Welt. Dies ist die Welt der supramolekularen Chemie.

Man stelle sich vor, biologische komplexe Strukturen wie DNA, der Eisen-Hämoglobin-Komplex zum Sauerstoff-Transport oder unzählige Arten von Enzymen lassen sich mit chemischen Synthesen gezielt nachbauen oder sogar verändern, um verschiedene Funktionen zu erzielen.

2 Verschiedene Wechselwirkungen [3]

Wie bereits erwähnt, spielen die nicht-kovalenten Bindungen bzw. Wechselwirkungen eine große Rolle. Solche Wechselwirkungen können sein Wasserstoffbrücken-Bindungen, π - π -Wechselwirkungen oder van-der-Waals-Wechselwirkungen.

2.1 Wasserstoffbrücken-Bindungen

Wasserstoffbrücken-Bindungen gehören zu den elektrostatischen Wechselwirkungen. Durch Polarisierung entsteht eine elektrostatische Anziehung und es ergeben sich angeordnete Assoziative über Wasserstoffbrücken.

Ist ein Wasserstoff an ein elektronegatives Atom (Fluor, Sauerstoff, Stickstoff) gebunden, so resultieren daraus Teil-Ladungen. Die positive Teilladung des Wasserstoffs tritt dann in Wechselwirkung mit einem anderen beliebigen elektronegativen Atom mit einem freien Elektronenpaar.

In diesem Beispiel wird die Wasserstoffbrücken-Verbindung verdeutlicht an zwei Nucleinbasen und angedeutet mit gestrichelten Linien.

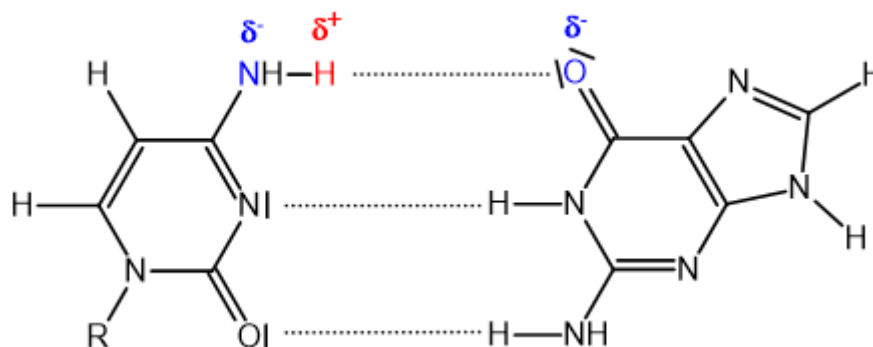


Abb. 2: Wasserstoffbrücken-Bindungen über Cytosin (l.) und Guanin (r.) [4]

2.2 π - π -Wechselwirkungen

Bei der π - π -Wechselwirkung entsteht eine Polarisierung eines Ringes. Innerhalb des π -Systems ist er negativ polarisiert, außerhalb positiv.

Hier als Beispiel ein Benzenring:

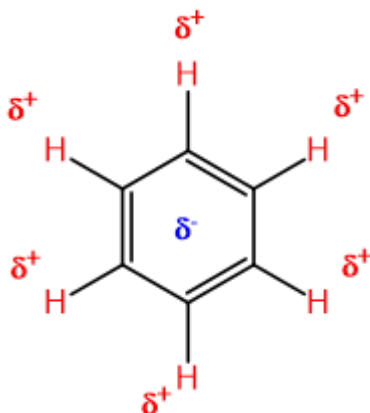


Abb. 3: Polarisierung eines Benzenringes.

Es ergeben sich daraus zwei mögliche Anordnungen, die versetzte und die T-förmige:

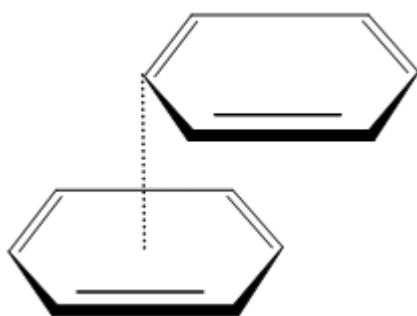


Abb. 4: Versetzte Form

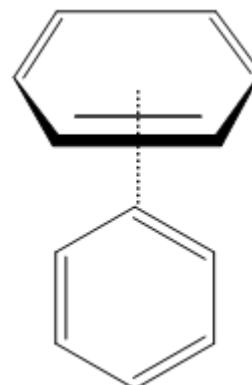


Abb. 5: T-Form

2.3 Van-der-Waals-Wechselwirkungen

Durch Schwankungen der Ladungsdichte in der Elektronen-Hülle entsteht ein fluktuierender Dipol. Es tritt der so genannte Dispersionseffekt auf, d. h. im Nachbar-Atom wird ein gleichnamiger Dipol induziert.

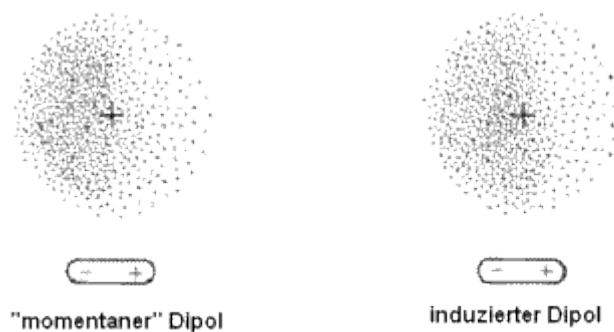


Abb. 6: Dispersionseffekt [5].

2.4 Übersicht über die Energien von Wechselwirkungen

Die Wechselwirkungen haben unterschiedlich hohe Energien, d. h. die Bindungen sind unterschiedlich stark.

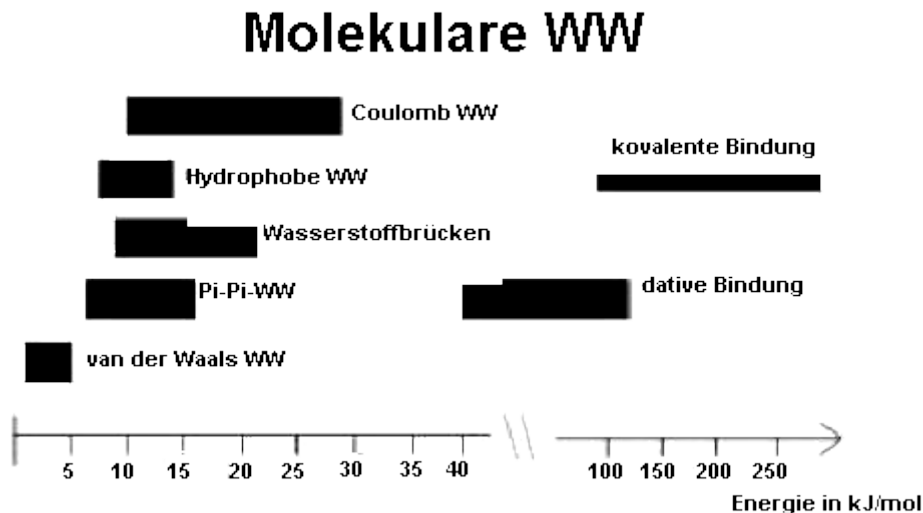


Abb. 7: Energie-Schema der Bindungen [6].

Die Energien der Bindungen, die bei der supramolekularen Chemie auftreten, sind deutlich kleiner als kovalente oder dative Bindungen.

Diese Tatsache spielt z. B. beim Transport bestimmter Moleküle oder Ionen eine große Rolle, der später näher beschrieben werden.

3 Wichtige Prinzipien

In der supramolekularen Chemie findet man einige Prinzipien. Eine ganz zentrale Rolle spielen hierbei das Prinzip der Erkennung, Information und Komplementarität und das Prinzip der Selbst-Anordnung und Selbst-Organisation.

3.1 Prinzip der Erkennung, Information und Komplementarität

Dieses Prinzip lässt sich an der Funktionsweise eines Transportes bestimmter Moleküle oder Ionen verdeutlichen.

Ein Rezeptor oder auch Wirt hat durch seine bestimmte Form eine spezifische Information gespeichert und hat damit auch eine spezifische Funktion. Auch das Substrat oder der Gast hat durch seinen Molekül-Bau eine bestimmte Information. Der Rezeptor „erkennt“ nun das Substrat und es entsteht ein Supermolekül.

In **Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.** wird nochmals der Unterschied zwischen molekularer und supramolekularer veranschaulicht. Für die Bildung eines Wirtes sind kovalente Bindungen nötig. Das entstandene Molekül nimmt nun - form-spezifisch - einen Gast auf, der genau durch seine Struktur in den Wirt passt. Allerdings findet hier keine kovalente Bindung statt, sondern nur Wechselwirkungen zwischen Gast und Wirt. Es hat sich ein Supermolekül gebildet.

Wie bereits in Abschnitt 2.4 gezeigt, sind nicht-kovalente Bindungen deutlich schwächer als kovalente. Dadurch lässt sich der Gast vom Wirt wieder leicht abspalten, der Wirt kann sich also zurückbilden und steht als Transportmittel wieder zur Verfügung.

3.2 Das Prinzip der Selbst-Anordnung

Supramolekulare Selbst-Anordnung beschreibt die spontane Verbindung von wenigen oder vielen Komponenten hin zu diskreten Oligomolekularen Supermolekülen oder zu erweiterten Anordnungen wie molekulare Schichten, Feinschichten und Membranen. Diese spontane, aber spezielle Anordnung erfolgt durch eine sogenannte Templat-Synthese, d. h. das Zentralion dient als eine Art Schablone für die umliegenden Liganden.

Unter Selbst-Organisation versteht man nach Lehn die "...spontane Erzeugung wohldefinierter (funktionaler), supramolekularer Architekturen aus den einzelnen Komponenten eines Systems unter bestimmten äußeren Randbedingungen" (Lehn 1995). [8]

4 Beispiele

Es finden sich zahlreiche Beispiele aus der supramolekularen Chemie. In diesem Kapitel wird diese Fülle an Exempeln auf Kristalle, Helikate, Rechen und Leiter beschränkt.

4.1 Kristalle

Typisch für das Prinzip der Selbst-Anordnung und Selbst-Organisation sind Kristalle.

Ein Kristall ist ein anisotroper, homogener Körper, der eine dreidimensionale periodische Anordnung der Bausteine aufweist. Man unterscheidet zwischen kubischen, trigonalen, hexagonalen, tetragonalen, orthorhombischen, monoklinen und triklinen Formen.

Den supramolekularen Charakter erhält der Kristall durch die nicht-kovalenten Bindungen zwischen den einzelnen Schichten und den Wechselwirkungen von in der Elementarzelle eingelagerten Molekülen oder Ionen.

Erstaunlich ist hierbei das Auftreten von Polymorphie, was weitreichende Auswirkungen in der Pharma-Industrie mit sich bringt, da die meisten Fälle von Polymorphismus immer noch per Zufall entdeckt werden.

Crystal Engineering befasst sich mit pharmazeutischen Wirkstoffen und Polymorphie, versucht also theoretische Vorhersagen und experimentelle Nachweise zu finden

Ein Beispiel dieses zufälligen Auftretens von Polymorphie ist Ritonavir. Ritonavir ist ein Medikament, das für AIDS-Therapien verwendet und in Kapsel-Form verabreicht wird. Ursprünglich waren die Kristalle in monokliner Struktur vorzufinden. Doch plötzlich fiel bei der Kristallisation nicht mehr in monokliner, sondern in orthorhombischer Form aus. Es war für die Forscher nicht mehr möglich, die monokline Struktur zu erhalten. Diese neue Kristall-Form hat eine geringere Löslichkeit, was zur Folge hatte, dass man die gewünschte Dosis in Kapselform nicht mehr erreichen konnte.

Das Medikament wurde vom Markt genommen und erst nach einem Jahr hat man die Verabreichungsform in Gel geändert, in dem die orthorhombische Form von Ritonavir löslicher ist und stand der Medizin wieder zur Verfügung. [8]

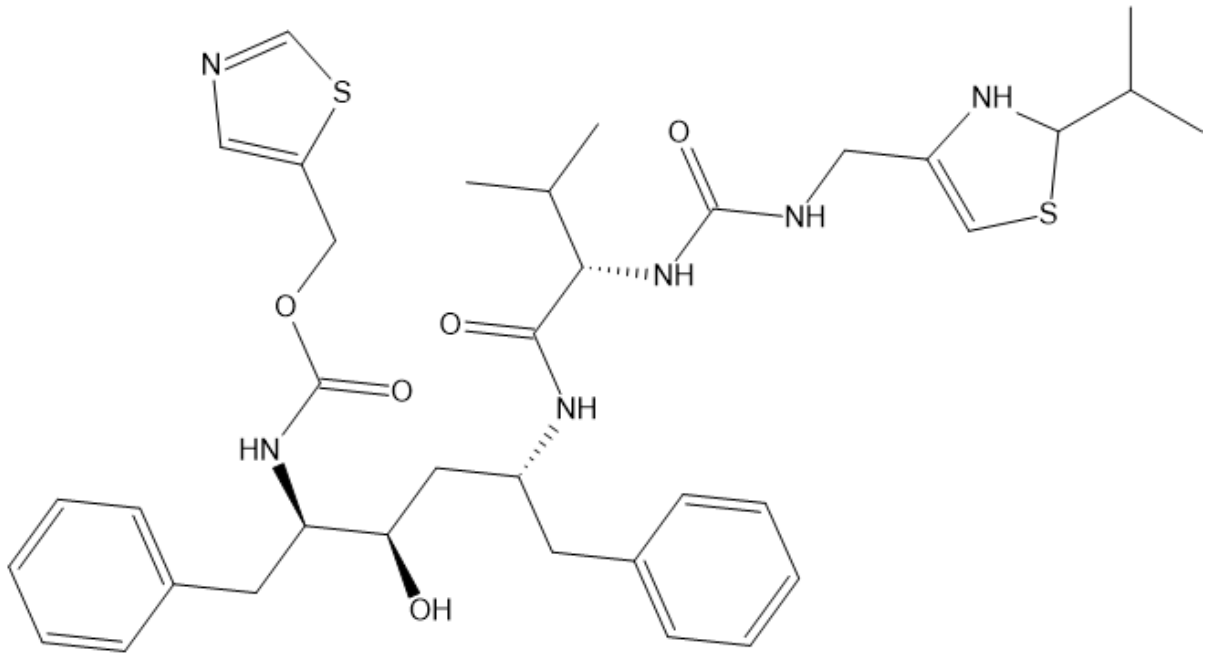


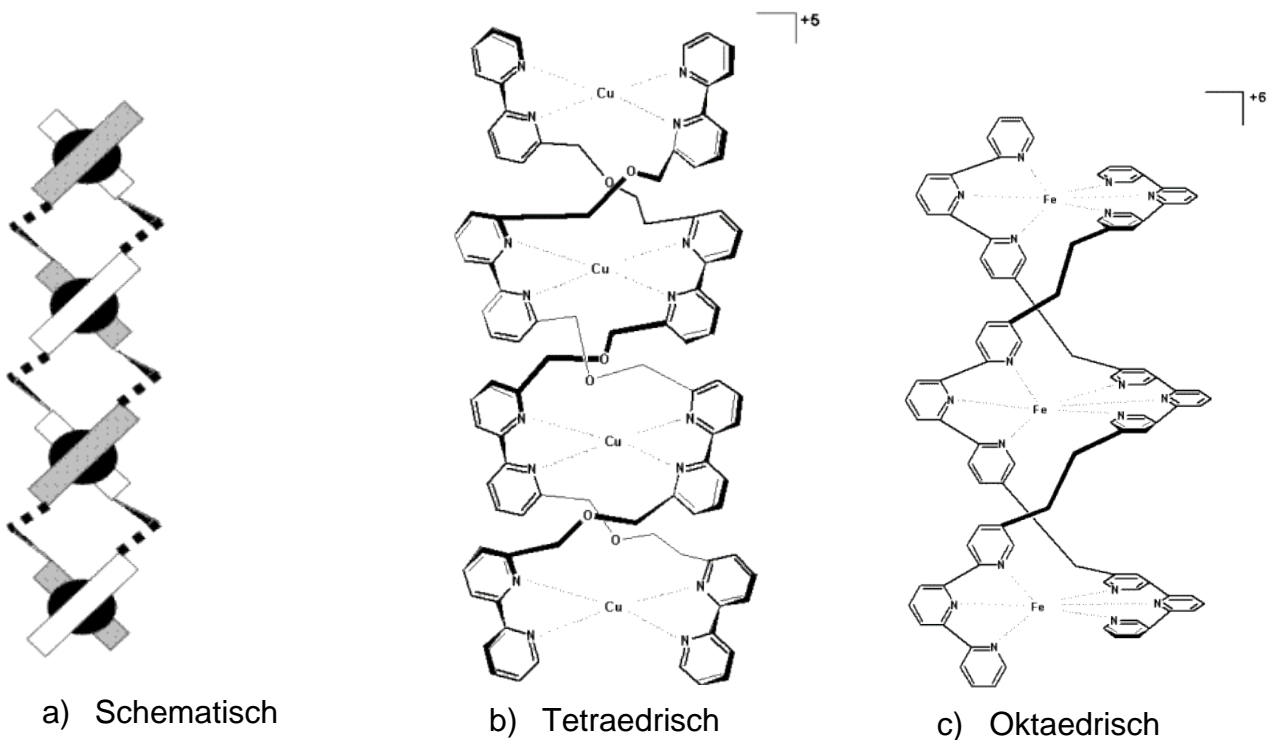
Abb. 8: Struktur von Ritonavir.

4.2 Helikale

Helikate sind typische Beispiele für die oben genannte Templat-Synthese. Die Liganden lagern sich spiralförmig um das Metall-Ion an.

Hierbei ist vor allem die Beschaffenheit der Verbindungskette entscheidend. Einerseits muss sie flexibel genug für die Windung sein, andererseits aber starr genug, um eine Komplexierung am gleichen Metall-Ion zu verhindern.

Erstaunlich ist auch die Selbst-Erkennung und Selbst-Organisation solcher Helikate. Werden zu unterschiedlich langen helix-bildenden Molekülen Metall-Ionen zugegeben, so bilden sich spontan Helikate aus und es binden sich immer gleich lange Stränge aneinander.



a) Schematisch

b) Tetraedrisch

c) Oktaedrisch

Abb. 9: Doppel-Helix [10]

Ein Beispiel einer solchen Helix ist die DNA, die wie oben schon erwähnt, durch Wasserstoffbrücken-Bindungen zusammengehalten wird.

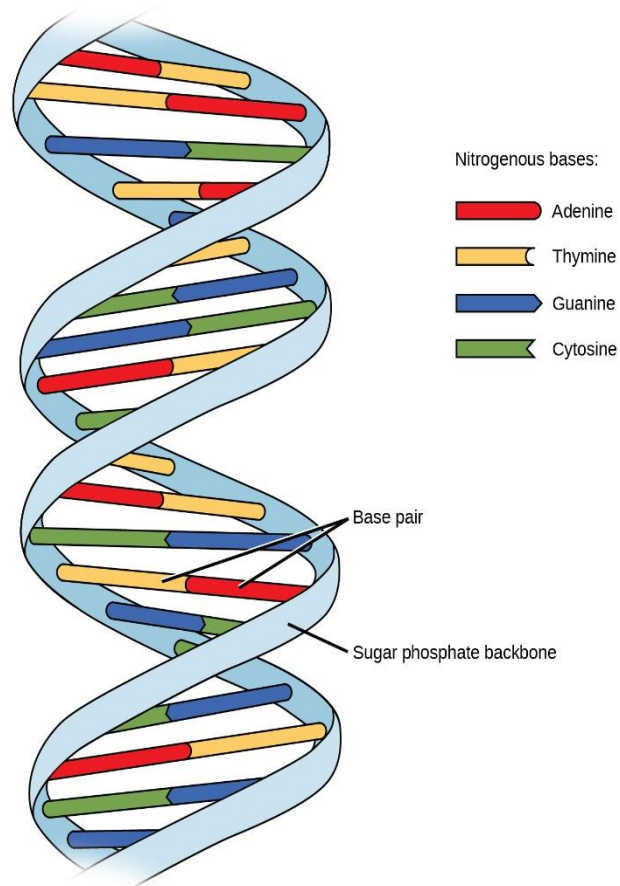
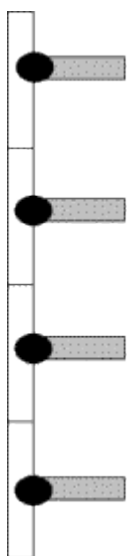


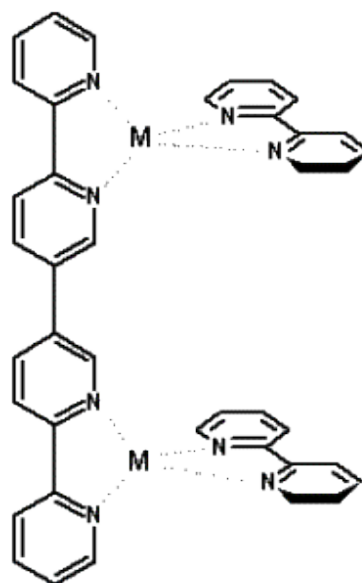
Abb. 10: DNA als Doppel-Helix [11].

4.3 Rechen und Leiter

Die so genannten Rechen- und Leiter-Strukturen zeichnen sich dadurch aus, dass ein fadenförmiges Molekül metall-induzierte Einheiten in definierten Abständen hat.

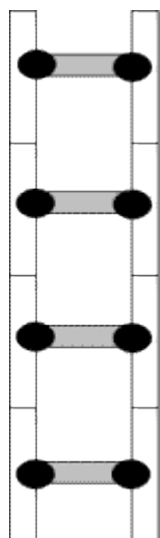


schematisch

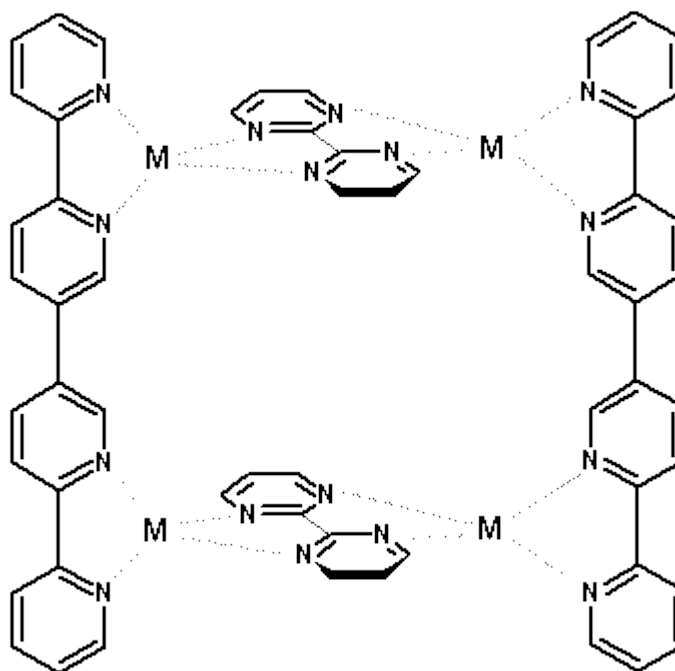


auf Basis von Bipyridin-Derivaten

Abb. 11: Rechenförmige Struktur [10].



schematisch



Auf Basis von Bipyridin-Liganden mit tetraedrischer Komplex-Geometrie

Abb. 12: Leiter-förmige Struktur [10].

Quellen:

1. <http://www.bossert-bcs.de/biologie/supchem/index.htm>, (Quelle verschollen, 22.06.2020)
2. Lehn, Jean-Marie: Supramolecular Chemistry. VHC Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim 1995
3. http://www.chemie.uni-kl.de/forschung/oc/kubik/index.php?lan=de&act=0lecoc9&sub_act=wec, wasserstoffbrücken, pi-pi, 05.12.2008 (Quelle verschollen, 22.06.2020)
4. <http://de.wikipedia.org/wiki/GC-Gehalt> 01.02.2009; (Quelle verschollen, 22.06.2020)
5. Riedel, Erwin: Allgemeine und Anorganische Chemie, 8. Auflage, Walter de Gruyter GmbH & Co. KG, Berlin 2004, S. 127
6. Wiss. Z. TU. Dresden, K. Gloe et.al.: Supramolekulare Chemie - Vom Einzelmolekül zur komplexen Funktionseinheit. Heft 1-2, Dresden 2007, S. 33
7. http://www.chm.tu-dresden.de/ac/pac/seminar/AS16_Supramol.pdf, (Quelle verschollen, 22.06.2020)
8. <http://www.nano-science.de/external/research/publications/ownpapers/TheorienLeben.pdf>, (Quelle verschollen, 22.06.2020)
9. Chem. Unserer Zeit, K. Roth: Polymorphie. Heft 40, S. 398-406
10. Chem. Unserer Zeit, S. Schmatloch, U.S. Schubert: Vom einfachen Komplex zum komplexen Gitter. Heft 37, S. 180-187
11. https://commons.wikimedia.org/wiki/File:229_Nucleotides-01.jpg Lizenz: CC BY 3.0, 30.03.2017