

Struktur-Vielfalt im Nanokosmos¹

Achim Müller

„Viele Zellen sind wirklich winzig, aber äußerst aktiv: Sie stellen verschiedene Substanzen her; sie wandern umher; [...], machen alle möglichen wunderbaren Sachen – und all das in sehr kleinem Maßstab. [...] Ich möchte darüber sprechen, wie man Dinge kleiner Größenordnung (vielleicht entsprechend den Vorgaben der Natur) manipuliert und kontrolliert. [...] Da unten ist jede Menge Platz.“
Richard P. Feynman²

„Chemists Look to Follow Biology Lead“ titelte J. Alper kürzlich in *Science* [1] und verweist auf das Bestreben der Forschung, die Perfektion der Evolution stufenweise nachzuvollziehen, zu kopieren und – wo das denn möglich sein sollte – diese Perfektion noch perfekter zu machen. Gerade der Wissenschaftler, insbesondere wenn er nach neuen optimal einsetzbaren Materialien sucht, ist daran interessiert zu verstehen, wie die Natur die überwältigende Farben-, Funktions- und vor allem Adaptionsvielfalt zustande bringt. Die entscheidenden, zur biologischen Vielfalt führenden Prozesse laufen weit unterhalb der makroskopischen Ebene ab, nämlich im Größenbereich des sog. Nanokosmos, zwischen einem und etwa hundert Nanometern. Es sind die nanoskaligen Biomoleküle, wie z. B. Proteine und Ribonukleinsäuren, die letztlich für die Formenvielfalt verantwortlich sind. Dies allerdings aufgrund äußerst komplexer Vorgänge! Nanoskalige Moleküle spannen allgemein gesprochen eine unerschöpfliche Strukturmannigfaltigkeit auf, die weder durch Periodizitätsbedingungen größerer kristalliner Gebilde, noch durch Symmetrieelement-Restriktionen kleinerer Moleküle eingengt wird. Die Kenntnis der Gesetzmäßigkeiten des Nanokosmos ermöglicht es dem Chemiker, Veränderungsprozesse natürlicher Objekte zu modellieren. Sie versetzt ihn aber auch in die Lage, durch die Variation der Verknüpfung flexibler Baueinheiten bestimmter Substanzbibliotheken –vergleichbar mit der der Aminosäuren als Bestandteilen von Proteinen – eine große Vielfalt faszinierender supramolekularer, komplexer, nanoskaliger Gebilde zu synthetisieren, die u. a. auch für die Materialwissenschaft interessant werden könnten. Hierbei können auch Formen unserer, der Sinneswahrnehmung zugängigen Welt mit positiven und negativen Krümmungen des Nanokosmos entstehen. Dies soll hier am Beispiel einer ungewöhnlichen und einzigartigen dynamischen Bibliothek mit molybdathaltigen Baueinheiten gezeigt werden.

Veränderungen: Molekulares Wachstum führt zu komplexen Strukturen

Der Weg von Mythos zum Logos in der abendländischen, d. h. der griechischen Frühkultur, bezog sich im Wesentlichen auf den Versuch, die Vielfalt des Geschehens im sichtbaren Kosmos auf ein Weltgesetz zurückzuführen. Metaphorisch für die Vielfalt der unsere Welt bestimmenden Veränderungen mag das „Alles fließt“ der Herakliteer stehen. Für uns ist hier wichtig: Gestaltend, d. h. Veränderung bewirkend, kann ein *materielles Objekt* unabhängig von Ort und Zeit in Prozesse wiederholt nur eingreifen, wenn folgende Bedingung erfüllt ist: Seine Basisstruktur muß erhalten bleiben, wobei geringfügige Veränderungen – wie z. B. die, die durch die Aufnahme und Abgabe von Substraten erfolgen – rever-

sibel erfolgen. Für bestimmte Abläufe muß darüber hinaus Beweglichkeit gewährleistet sein. Die erste Bedingung schließt damit sowohl kleine Moleküle als auch makroskopische Gebilde wie kristalline Festkörper als Akteure aus. Nur relativ große bzw. nanoskalierte Moleküle können bestimmte Funktionen, wie z. B. Speicherung und Transport von Substraten sowie deren Schutz wiederholt vornehmen. Dies sind Begriffe, die auch in unserem täglichen Leben eine Rolle spielen. Man denkt in diesem Zusammenhang vielleicht an das korrelierte Begriffspaar *Funktion* und *Form*, das sowohl im molekularen Bereich als Kategorie greift, als auch für Darwins Überlegungen zur Entstehung der Arten Bedeutung hatte. Man könnte sagen *Form follows function*, *vice versa*, vielleicht auch plakativ *Form is function*. Vieles vom Gesagten gilt auch

Abb. 1
Darstellung verschiedener molekularer Wachstumsprozesse: Oben: Übergang vom hochsymmetrischen Metallatom über davon abgeleitete symmetrische molekulare Aggregate bis hin zum kristallinen Metall mit Verschiebungs- bzw. Translations-symmetrie. Bei den Metallsauerstoffaggregaten bilden sich Aggregate bzw. differenziertere molekulare Strukturen durch spezifische Verknüpfung von polyederförmigen Baueinheiten (s.u.). Erst unter extremeren Reaktionsbedingungen, d. h. in sehr sauren Lösungen, entstehen hierbei vernetzte Strukturen, d. h. kristalline Metalloxyde

für die genannten Proteine, die Manager im zellulären Geschehen darstellen. Seit kurzem wissen wir, daß nanoskalige anorganische Moleküle aus dem Chemielabor eine der jeweiligen Situation angepaßte spezifische Funktion wahrnehmen und sogar die Zellantwort auf ein extrazelluläres Signal modellieren können.

Die Vielfalt der Erscheinungen des biologischen Makrokosmos ist ein Ergebnis zahlreicher Kombinationen relativ weniger Bausteine. Aber auch die unendliche Vielfalt der nicht wahrnehmbaren molekularen Gebilde des Nanokosmos läßt sich auf verknüpfbare Bausteine zurückführen. Bei den zugrundeliegenden Selbstaggregationsprozessen, die zu den nanoskaligen komplexen Gebilden führen, gibt es häufig eine Tendenz, die der Erzeugung molekularer Differenziertheit bzw. Komplexität entgegenwirkt: Durch mögliche Konkurrenzreaktionen können Polymere bzw. vernetzte Strukturen aus relativ einfach strukturierten identischen Baueinheiten – sog. Elementarzellen mit noch nicht maximal ausgewachsenen molekularen Gebilden – entstehen. Diese sind in nahezu unbegrenzter Zahl aneinandergereiht, wie z. B. im Falle von kristallinen Oxiden und speziell dem Quarz. Während im Reich des Unbelebten diese Art Periodizität allgegenwärtig ist, besteht der für die Vielfalt der Erscheinungen der Biosphäre verantwortliche Chromosomen-Satz im biologischen Nanokosmos aus nanoskaligen, nicht periodisch zusammengesetzten Baueinheiten. Für diese hatte der bedeutende Physiker Erwin Schrödinger den Begriff „aperiodische Kristalle“ vorgeschlagen. Dies schon lange vor den epochalen Arbeiten von James D. Watson und Francis Crick zur Struktur des genetischen Materials.

Zum Aufbau komplexer diskreter Stoffe muß verhindert werden, daß eine Vernetzung der sich

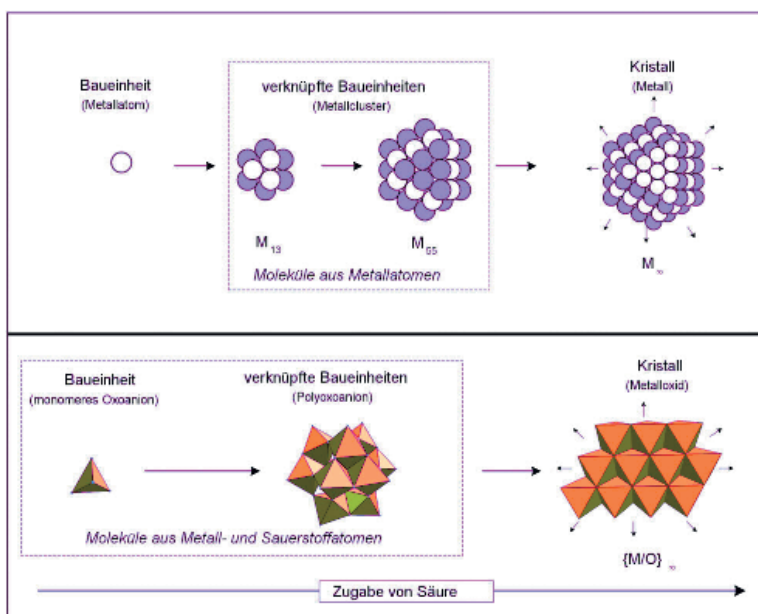
im Wachstum befindlichen Gebilde erfolgt, wobei dann letztlich der Nanokosmos verlassen würde. Allerdings besitzen Substanzen mit vernetzten Baueinheiten wie bei den erwähnten Oxiden häufig eine hohe Bildungstendenz, so daß sich ihre Entstehung nur durch geschickte Kunstgriffe des Chemikers im Labor vermeiden läßt. Ein „wachsendes“ Molekül kann z. B. durch eine Schicht aus wenig reaktiven Atomen oder Atomgruppen an seiner Oberfläche gegen Vernetzung geschützt werden, so daß es zur Entfaltung von mehr molekularer Komplexität durch fortgesetztes Wachstum kommen kann. Bei dieser Art von Vorgängen geht die molekulare Natur – d. h. die genaue molekulare Stöchiometrie – nicht verloren. Eine vorhandene Ladung kann zusätzlich schützen, da sich gleichartig geladene Teilchen abstoßen.

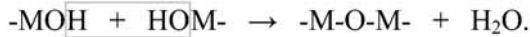
Zur Vielfalt von Metall-Sauerstoffaggregaten führende Basisreaktion

„Educatio formarum ex materia“
Ernst Bloch

In unserer Arbeitsgruppe haben wir uns mit einer Substanzklasse beschäftigt, deren nanoskalige Vertreter sich aufgrund ihres intrinsischen Bauplans selbst vor einer Vernetzung schützen können. Es handelt sich hierbei um Verbindungen, die hauptsächlich aus Metall- und Sauerstoffatomen aufgebaut sind und eine große Vielfalt von sehr komplexen diskreten Strukturen aufweisen. Diese werden bevorzugt von Vanadium-, Molybdän- und Wolfram-Atomen gebildet. Die molekularen Gebilde haben ein gemeinsames Strukturelement: nach außen gerichtete, wenig reaktive Sauerstoffatome, die – in Analogie zu den Stacheln eines Igels – schützend wirken. Auf diese Weise kann ein hohes Maß an Komplexität während des molekularen Wachstums erzeugt werden. Die resultierenden Spezies werden wegen ihrer Zusammensetzung aus Metall-Sauerstoffatomen Polyoxometallate genannt. Sie bilden eine außerordentlich variantenreiche Familie oligomerer Strukturen.

Zur Synthese geht man in der Regel von sehr einfachen in Lösung befindlichen Bausteinen aus, die ein von wenigen Sauerstoffatomen umgebenes Metallzentrum enthalten (Abb. 1 unten). Diese Bausteine weisen meist die Form platonischer Körper auf [2,3]. Durch Veränderung der Reaktionslösung, nämlich durch Zugabe von Säure bzw. von H^+ -Ionen, verknüpfen sie sich zu Aggregaten (Abb. 1). Die H^+ -Ionen werden dabei an peripheren Sauerstoffatome unter Bildung von OH-Gruppen angelagert. Dies ermöglicht eine Kondensation durch die Bildung der zur Verknüpfung führenden M-O-M-Gruppe (M = Metall) bei gleichzeitiger Entstehung von H_2O -Molekülen entsprechend dem Schema:



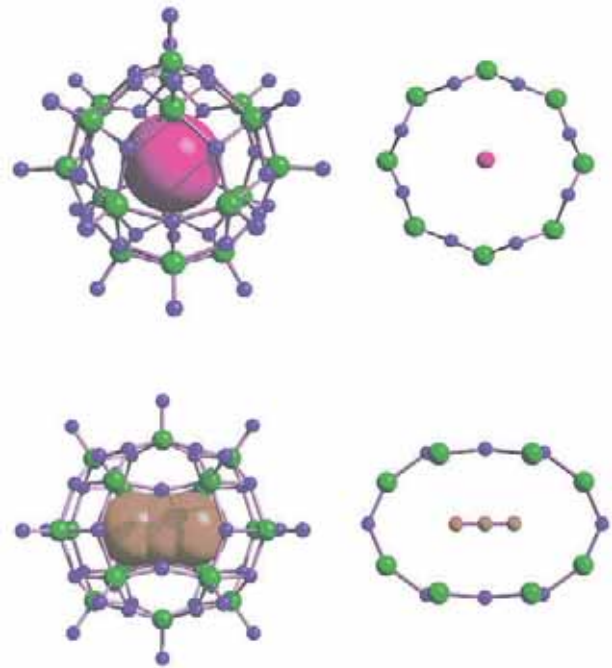


Unter reduzierenden Bedingungen, d.h. bei Übertragung von negativer Ladung, kann man die Elektronendichte an den O-Atomen erhöhen, was die Anlagerung von entgegengesetzt geladenen H^+ -Ionen und damit die angesprochene Kondensation erleichtert. Durch Variation der experimentellen Randbedingungen kann man eine Vielfalt von faszinierenden Strukturen erzeugen. Erst in sehr stark sauren Lösungen unter nicht reduzierenden Bedingungen bilden sich vernetzte Strukturen mit in periodischer Weise aneinander gefügten Einheiten, die keine diskreten Moleküle mehr enthalten.

Ordnungsprinzipien bei Selbstaggregationsprozessen

„Simplex sigillum veri“³

Wie können nun im Rahmen solcher Prozesse aus einfachen Baueinheiten oder deren Abkömmlingen nanoskalige molekulare Systeme mit wohldefinierter Struktur entstehen? Zwar sind noch nicht alle in den Lösungen ablaufenden Strukturbildungsprozesse des oben genannten Typs bis ins Detail verstanden. Offensichtlich ist jedoch, daß viele solcher Vorgänge unter dem Einfluß von Templaten verlaufen. Die Templatfunktion können z. B. kleine Moleküle oder Ionen übernehmen, die die Mobilität der in der Lösung vorhandenen Bausteine beeinflussen und diese zu einem geordneten Ganzen, d.h. zu einer wohldefinierten Struktur zusammenführen. Die Wirkung eines Templates kann etwa mit der Rolle eines Dirigenten im Orchester oder Dompteurs im Zirkus verglichen werden. Je nach Art der Größe und Gestalt des Templates entstehen ganz unterschiedliche molekulare Architekturen. So können zum Beispiel kleine negativ geladene in Lösung vorhandene Teilchen in dieser Funktion die Bildung schalenförmiger Moleküle induzieren, die die Elemente Vanadium und Sauerstoff enthalten. Hierbei hängen Form und Größe der Schale eindeutig von der Wahl des zugegebenen Templates ab (Abb. 2 [3,4]). Bei den auf diese Weise entstehenden Gebilden, die als Wirt-Gast-Systeme bezeichnet werden, handelt es sich um molekulare Strukturen, in denen das als Templat fungierende kleinere Gebilde als Gast in ein größeres, den Wirt, eingebettet ist. Gast und Wirt sind zueinander komplementär. Der Gast „fühlt“ sich also beim Wirt „wohl“, da er zu ihm paßt. In Polyoxometallat-Lösungen liegt im Allgemeinen ein Gleichgewicht von verschiedenen negativ geladenen Spezies vor, die durch Verknüpfung von Polyedern, wie z. B. Oktaedern, entstanden sind. Das Gleichgewicht ist sehr stark von der Konzentration der H^+ -Ionen, [2] aber auch von den Redoxbedingungen, d.h. von der



Art des Elektronen übertragenden Reduktionsmittels, abhängig [5]. Man kann hier von einer virtuellen kombinatorischen Substanzbibliothek sprechen, wobei die Zugabe von Templaten entweder die Verschiebung des Gleichgewichts bezüglich der vorkommenden Spezies bewirkt oder zur Bildung neuer Fragmente aus vorher vorhandenen führt. Auf der Basis entsprechender „Split und Link“-Prozesse können neue Fragmente aus vorhandenen entstehen und aus diesen letztlich eine Vielzahl neuartiger Produkte. Dies gilt z.B. für die Bildung und Verknüpfung der in allen größeren Clustergebilden der hier angesprochenen Stoffklasse vorkommenden pentagonalen Baueinheiten des Typs $\text{Pent} = \{(\text{Mo})\text{Mo}_3\}$ (Abb. 3). Diese können sich aus größeren Baueinheiten bilden („Split“) und dann mit Abstandhaltern z.B. zu kugelförmigen Gebilden^[6] verknüpft werden („Link“). Aufgrund ihrer sphärischen Gestalt erinnern diese Systeme an ein berühmtes aus Kohlenstoffatomen aufgebautes fußballförmiges C_{60} -Molekül sowie an die Struktur ikosaedrischer Viren, die ebenfalls pentagonale Einheiten aufweisen. Alle drei angesprochenen Gebilde enthalten genau 12 pentagonale Einheiten.

Abb. 2
Schalenförmige molekulare Gebilde: Die aus Vanadium (grün) und Sauerstoffatomen (blau) bestehende Spezies bilden sich unter dem Einfluß geeigneter Template bzw. Dirigenten aus einfachen Einheiten. Im Zentrum der gebildeten Hüllen („Wirte“) befindet sich das Templat („Gast“), d. h. ein kugelförmiges Halogenidion (violett) bzw. ein „längliches“ Azidion (braun)^[4]

Größe und Struktur-Vielfalt

Wir betrachten die Strukturen der sich aus wohldefinierten Baueinheiten bildenden nanoskaligen Polyoxometallat-Basis-Cluster, die die Form von Tori, Kugeln, Rädern und Igel aufweisen. Sie bestehen im Wesentlichen aus den Elementen Molybdän und Sauerstoff, enthalten 57, 132, 154, 176, 248 bzw. 368 Metallatome und lassen folgende Gesetzmäßigkeiten erkennen:

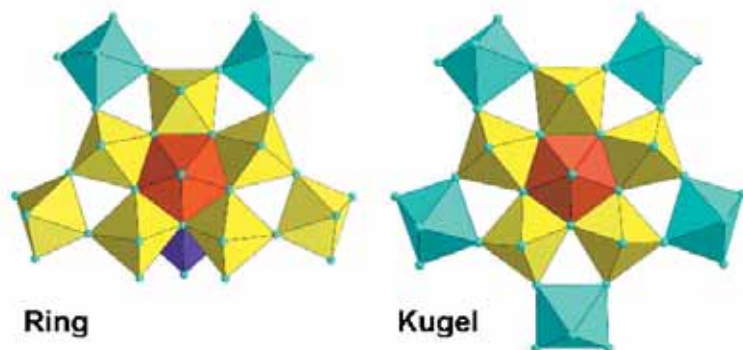


Abb. 3
Zwei „pentagonale“ $\{Mo_{11}\}$ -Einheiten mit der $\{(Mo)Mo_5\}$ -Baugruppe im Zentrum: Die höhersymmetrische (rechts) findet man z. B. im kugelförmigen Cluster des Typs $\{Mo_{132}\} = \{Mo_{11}\}_{12}$ und die ähnliche niedersymmetrische (links) mit einem verschobenen MoO_6 -Oktaeder (tief blau) in den radförmigen des Typs $\{Mo_{176}\} = \{Mo_{11}\}_{16}$ und $\{Mo_{154}\} = \{Mo_{11}\}_{14}$. In der $\{Mo_{11}\}$ -Einheit ist die zentrale pentagonale Baugruppe des Typs $\{(Mo)Mo_5\}$ (gelb mit zentraler roter pentagonaler MoO_7 -Bipyramide) hervorgehoben. Die weiteren $\{MoO_6\}$ -Oktaeder (blau) sind über Ecken verknüpft. Das größere radförmige Gebilde ist in Abb. 5 und zwei kugelförmige mit verschiedenen Abstandshaltern für die Pentagone in Abb. 6 u. 7 veranschaulicht

Alle enthalten die fundamentale, bereits erwähnte pentagonale Baugruppe des Typs $\{(Mo)Mo_5\} = Pent$ (Abb. 3). Diese weist im Zentrum eine mit fünf MoO_6 -Oktaedern über Kanten verknüpfte zentrale pentagonale MoO_7 -Bipyramide auf und ist in verschiedenen Clustern in unterschiedliche Umgebungen eingebettet. Die angesprochenen Polyeder werden von den Sauerstoffatomen aufgespannt, in deren Zentren die Mo-Atome positioniert sind. Wichtig ist:

- Die Größe und vor allem die Komplexität der Cluster korreliert mit der Zahl der unterschiedlichen Baugruppen.
- Pentagonale Einheiten sind – wie z. B. die $\{(Mo)Mo_5\}$ -Gruppen im vorliegenden Fall von großer Bedeutung zur Generierung der konvexen Cluster, d. h. solcher mit positiven Krümmungen. Zur Erzeugung von negativen Krümmungen sind auch andere „Pflastersteine“ erforderlich. [5]

Was führt nun zur Bildung besonders großer komplexer molekularer „Riesencuster“, die positive und negative Krümmungen aufweisen (vgl. hierzu z. B. Abb. 4)? Sicherlich das Vorhandensein einer größeren Zahl verschiedener Baueinheiten in der Reaktionslösung. Hierbei stellt sich natürlich die Frage: Wie kann man diese erzeugen? Ein Blick auf die Struktur des erwähnten „Nanoigels“ des Typs $\{Mo_{368}\}$ (Abb. 4) zeigt, daß hier SO_4^{2-} (Sulfat)-Gruppen in einigen, jedoch nicht in allen Baugruppen vorkommen, wodurch die Zahl der unterschiedlichen Baueinheiten vermehrt wird. Dies hat folgenden Grund: Der Sulfat-Ligand hat eine mittlere Affinität zu den Molybdatgruppen, so daß von diesen nicht alle koordiniert werden. Dies war auch unsere Ausgangsüberlegung, die dann letztlich zur Erzeugung einer relativ großen Zahl von Baueinheiten in der Reaktionslösung geführt hat.^[5] Auf der anderen Seite werden z.B. im Reaktionssystem anwesende Ionen ClO_4^- (Perchlorat) oder Cl^- (Chlorid) im Reaktionssystem wegen ihrer geringeren Affinität zu Molybdatbaugruppen gar nicht koordiniert, was ebenso die Zahl der Baugruppen einschränkt. Unter diesen Bedingungen bilden sich dann höher symmetrische Gebilde,

wie z. B. das molekulare Riesenrad des Typs $\{Mo_{176}\}$ (Abb. 5 links). Eine zu hohe Affinität von in Lösung vorhandenen Ionen schränkt andererseits ebenso die Vielfalt ein, da dies zu einer Koordinierung an jede Baugruppe führt. Dies gilt z. B. für das PO_4^{3-} (Phosphat-Ion).

Schöne Formen erlauben vielseitige Funktionalisierungen

„Pulchritudo splendor veritatis“⁴
Werner Heisenberg

Die ästhetisch schönen radförmigen Gebilde des Typs $\{Mo_{176}\}$ (Abb. 5 links) und $\{Mo_{154}\}$ lassen sich vielfältig funktionalisieren, wobei u. a. im zentralen Hohlraum wie in einem Reagenzglas Reaktionen durchgeführt werden können. Im Einzelnen können folgende Reaktionen ablaufen:

- Durch Austausch von H_2O -Liganden an Molybdänzentren durch ambivalente bzw. multivalente Liganden läßt sich eine größere Zahl unterschiedlicher funktioneller Gruppen – z. B. an der Hohlräuminnenwand – einführen (kovalente Innenwandfunktionalisierung). Dies ist u. a. mit der Aminosäure Cystin gelungen, die mehrere hydrophobe und hydrophile Gruppen enthält [7].
- Unterhalb der Oberfläche lassen sich an bestimmten Positionen gleichzeitig zahlreiche Kationen und Anionen einfügen, die zusammen ungewöhnliche Strukturen bilden können. Im Falle des $\{Mo_{176}\}$ -Typ-Clusters gelingt es einen 64-gliedrigen Ring aus Kalium- und Sulfationen zu generieren [8].
- In geeignete Hohlräume können magnetische Metall-Zentren eingebaut werden [9].

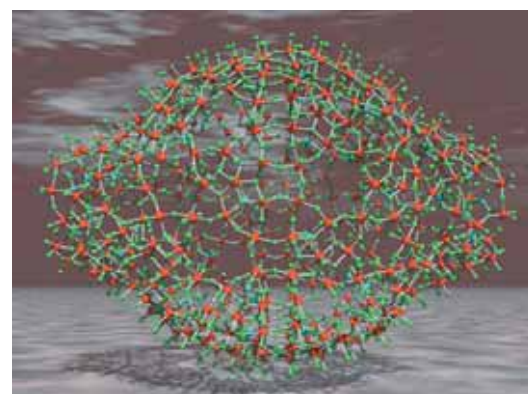


Abb. 4
Ein molekularer Nano-Igel: Struktur des Clusters $[H_3Mo_{368}O_{1032}(H_2O)_{240}(SO_4)_{48}]^{48-}$, der zur Zeit größte strukturell charakterisierte molekulare Gebilde des Chemikers (Kugel-Stub-Darstellung, O-Atome grün, S-Atome blau, Mo-Atome rot)

- An der inneren Oberfläche, d. h. im Hohlraum, können Nukleationsvorgänge der Art, die auch zur Bildung der Cluster selbst führen, initiiert werden. Dies kann letztlich zur Schließung durch zwei radkappenähnliche Gebilde führen (*endohedrale Funktionalisierung*) (Abb. 5) [10].
- An rezeptorähnliche Formen, d. h. Ringen des Typs $\{\text{Mo}_6\text{O}_6\}$, lassen sich auf der äußeren Oberfläche vergleichbar mit Vorgängen der supramolekularen Chemie Substrate, speziell organische Moleküle als Gäste anlagern (*nichtkovalente exohedrale Funktionalisierung*) [11].

Bei den ästhetisch schönen *kugelförmigen Spezies*, die durch Verknüpfung von zwölf pentagonalen Einheiten des Typs $\{(\text{Mo})\text{Mo}_3\}$ durch 30 (verschiedene) Abstandhalter entstehen und 20 große Poren aufweisen, zeigen sich besonders solche Reaktionen, die für ihre Form charakteristisch sind:

- Durch Austausch der Abstandhalter läßt sich die Größe der Cluster und die ihrer Poren verändern (Abb. 6) [6,12].
- In den Hohlraum der größeren Kugeln lassen sich relativ große Cluster einfügen. Dies führt zu neuartigen Nano-Kompositen [13].
- Nichtmagnetische Abstandhalter können durch magnetische substituiert werden, wodurch neuartige molekulare Nano-Magnete entstehen [14].

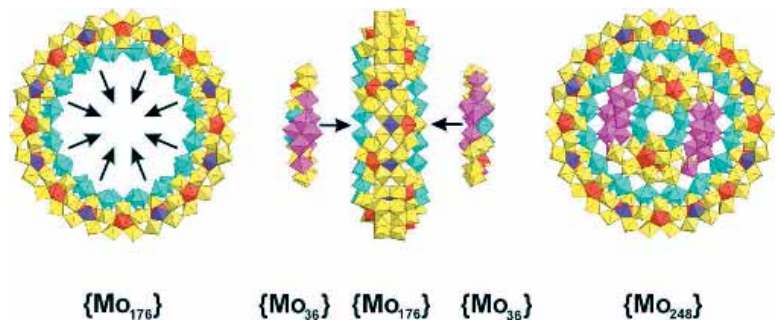
Bemerkenswert ist, daß sich neutrale kugelförmige Nanoteilchen in der Gasphase zu Oligomeren [15] und bei Raumtemperatur durch Festkörperreaktionen zu Ketten- und Schichtstrukturen aggregieren lassen (Abb. 7) [16,17].

Von nanoporösen Clustern zur Super-Supramolekularen Chemie, Modellierung einer Zellantwort sowie ein Nanowassertropfen

„Das Wasser ist der Urgrund“⁵
Thales von Milet

„À la découverte de l'eau“⁶

Für die Nanotechnologie ist es eine besondere Herausforderung, sich an der Irritabilität biologischer Objekte zu orientieren. Auf molekularer Ebene spielen in diesem Zusammenhang Signalwirkungen eine Rolle, die durch bestimmte Substanzen ausgelöst werden und beim Empfänger Veränderungen bewirken. Dies gilt z. B. für einen Prozeß, bei dem eine Zelle auf ein extrazelluläres molekulares Signal reagiert. Bei dieser sogenannten Signaltransduktion wird ein Zelloberflächenrezeptor besetzt, was z. B. zur Aktivierung von Enzymreaktionen im Zellinneren führen kann.



Die oben erwähnten molekularen Riesenkugeln, z. B. die des Typs $\{\text{Mo}_{132}\}$, verhalten sich wie *Nanoschwämme*, die auf Grund der zahlreichen vorhandenen Poren mit Eigenschaften klassischer Kronenether der supramolekularen Chemie eine spezifische und effektive molekulare Erkennung erlauben (Abb. 8) [18]. Da die Wirt-Gast Wechselwirkung 20-fach erfolgt, kann von einer Super-Supramolekularen Chemie gesprochen werden. Da sich die Größe der angelagerten Objekte wie die Größe der Poren variieren läßt, kann hier darüber hinaus auch von einer nanoskaligen *Kugeloberflächen-Chemie* und einer *Chemie mit nanoporösen Clustern* gesprochen werden [18]. Aufregend ist, daß sich die im Inneren der Kugel befindlichen H_2O -Moleküle nach Schließung der Poren zu einem großen symmetrischen, strukturell wohldefinierten $(\text{H}_2\text{O})_{100}$ -Molekül umorganisieren, das einem Schnappschuß höher organisierter Bereiche des flüssigen Wassers entsprechen könnte [18,19]. Die Umwandlung entspricht damit formal der angesprochenen Zellantwort auf die Wechselwirkung eines extrazellulären Signal-Moleküls mit einem Rezeptor an der Zelloberfläche. Der gebildete Wassercluster läßt sich gedanklich in drei Schalen zerlegen, die aus zwei $(\text{H}_2\text{O})_{20}$ -Dodekaedern und einem komplizierten archimedischen Körper der Zusammensetzung $(\text{H}_2\text{O})_{60}$ entsprechen (Abb. 9).

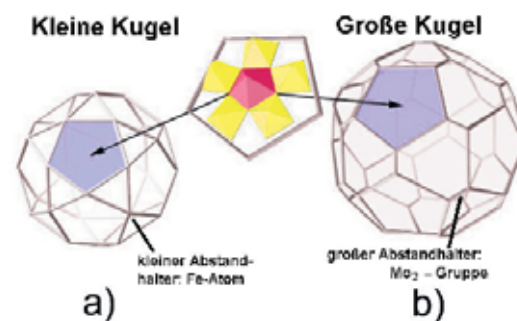


Abb. 5
Ein Cluster-Rad wächst zu: Schematische Darstellung des Wachstumsprozesses vom Typ $\{\text{Mo}_{176}\}$ (Farbcode wie in Abb. 2) → $\{\text{Mo}_{248}\}$. Die Struktur des resultierenden $\{\text{Mo}_{248}\}$ -Clusters kann formal in die des $\{\text{Mo}_{176}\}$ -Clusters und zwei sich durch Wachstum bildende radkappenartige Gebilde des Typs $\{\text{Mo}_{36}\}$ zerlegt werden

Abb. 6
„Sizing“ von Nano-Kugeln ist möglich: Gezeigt sind die Strukturen, die durch die die Kugel-Größe bestimmenden Abstandhalter gebildet werden. Es handelt sich um 30 kleinere Fe- bzw. 30 größere Mo_2 -Einheiten, die zwölf $\{(\text{Mo})\text{Mo}_3\}$ -Pentagone verknüpfen und hierbei zwei der dreizehn archimedischen Körper aufspannen: ein Fe_{30} -Ikosidodekaeder (zwölf Pentagone, 20 Dreiecksflächen) (a) bzw. ein abgestumpftes Ikosaeder aus 60 Mo-Atomen (zwölf Pentagone, 20 Hexagone). Das größere Gebilde entspricht dem $\{\text{Mo}_{132}\}$ -Cluster

Wir stehen hier am Anfang einer neuartigen Nanochemie bzw. Nanotechnologie mit immensen

Abb. 7
Nanoskalige Clusterkugeln vernetzen sich bei Raumtemperatur in einer Festkörperreaktion zu Schichten: Gezeigt ist ein Ausschnitt aus einer Schicht, die aus $\{(Mo)Mo_5\}_{12}\{Fe\}_{30}$ -Clustern gebildet wird (pentagonale Einheiten wie in Abb. 3 bzw. 6, wobei als Abstandhalter Fe-Atome (tiefblau) fungieren)

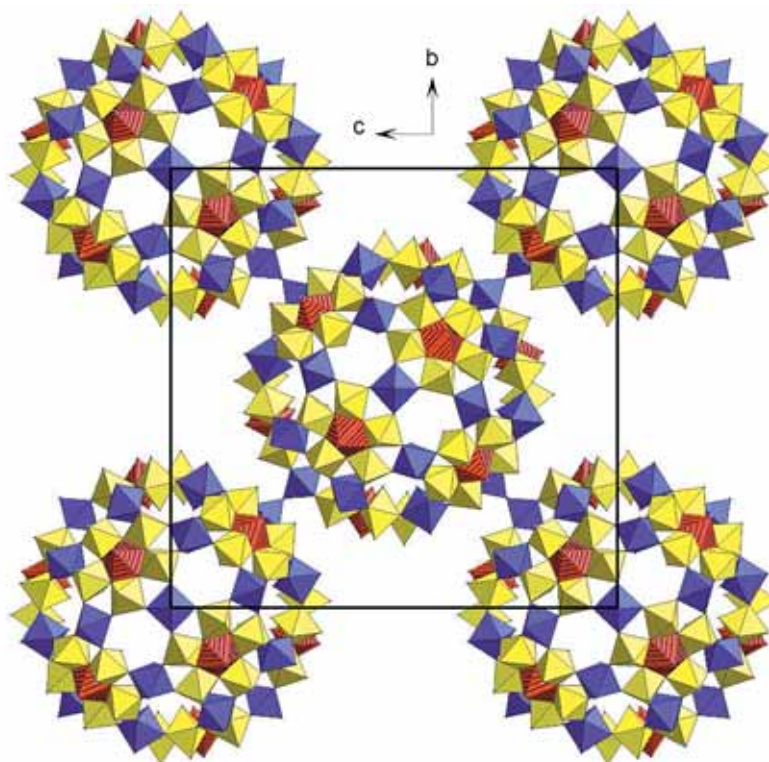
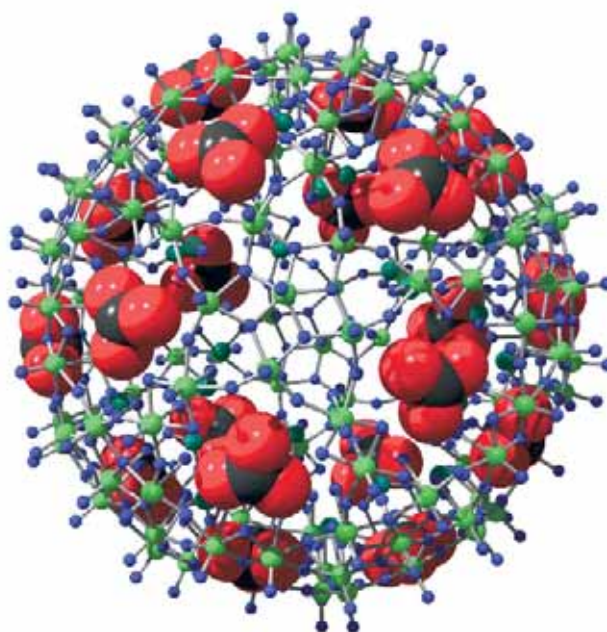


Abb. 8
Die 20 Poren von kugelförmigen Nano-Clustern des Typs $\{Mo_{132}\}$ (Molybdänatome grün, Sauerstoffatome blau) lassen sich wie bei einem Schwamm durch „Aufsaugen“ von Substraten schließen: Die Schließung der Poren mit Guanidinium-Kationen (Kohlenstoffatome schwarz, Stickstoffatome rot „space filling“ gezeichnet) führt zu einer Strukturierung der vorher ungeordneten eingekapselten Wassermoleküle (s. Abb. 9)



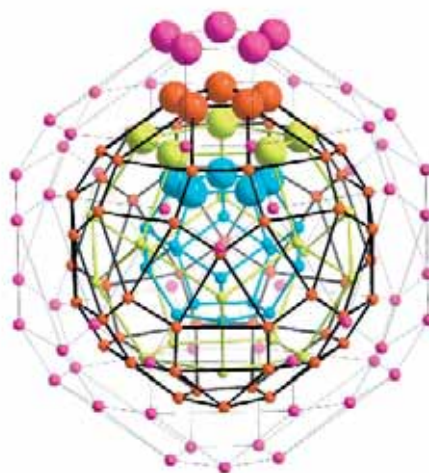
Möglichkeiten, vielleicht entsprechend den Ideen Feynmans zur zukünftigen Miniaturisierung der Stoffe bzw. Materialien. Dies kann vielleicht durch das berühmte Titelkupfer Francis Bacons bildhaft dargestellt werden, das sein Hauptwerk die „Instauratio magna“ (Große Erneuerung) zielt. Das Schiff, das die Säulen des Herkules durchquert, befreit sich von den Fesseln der Meeresenge und begibt sich auf den grenzenlo-

sen Ozean bzw. auf wissenschaftliches Neuland (Abb. 10)⁷.

Anschrift des Verfassers:
Prof. Dr. Dr. h.c.mult. Achim Müller
Fakultät für Chemie der Universität Bielefeld
Postfach 100131
33501 Bielefeld
Email: a.mueller@uni-bielefeld.de

Literatur

- [1] J. Alper, Chemists Look to Follow Biology Lead, *Science* (2002), 295, 2396; die Thematik wird sehr beeindruckend von M. Gross beschrieben in seinem Buch „Expeditionen in den Nanokosmos: Die technologische Revolution im Zellmaßstab“, Birkhäuser Verlag (1995); vgl. auch N. Hall, „Bringing Inorganic Chemistry to Life“, *Chem. Commun. Focus Article* (2003), 803.
- [2] M. T. Pope, A. Müller, Chemie der Polyoxometallate: Aktuelle Variationen über ein altes Thema mit interdisziplinären Bezügen, *Angew. Chem.* (1991), 103, 56.
- [3] A. Müller, H. Reuter, S. Dillinger, Supramolekulare Anorganische Chemie: von Gästen in kleinen und großen Wirten, *Angew. Chem.* (1995), 107, 2505; A. Müller, F. Peters, M. T. Pope, D. Gatteschi, Polyoxometalates: Very Large Clusters – Nanoscale Magnets, *Chem. Rev.* (1998), 98, 239; A. Müller, C. Serain, Soluble Molybdenum Blues – „des Pudels Kern“, *Acc. Chem. Res.* (2000), 33, 2.
- [4] A. Müller, Induced molecule self-organization, *Nature* (1991), 352, 115.
- [5] A. Müller, E. Beckmann, H. Bögge, M. Schmidtman, A. Dress, Inorganic Chemistry Goes Protein Size: A Mo_{368} Nano-Hedgehog Initiating Nanochemistry by Symmetry Breaking, *Angew. Chem.* (2002), 114, 1210.
- [6] A. Müller, P. Kögerler, C. Kuhlmann, A variety of combinatorially linkable units as disposition: from a giant icosahedral Keplerate to multi-functional metal-oxide based network structures, *Chem. Commun.* (1999), 1347.
- [7] A. Müller, S. K. Das, C. Kuhlmann, H. Bögge, M. Schmidtman, E. Diemann, E. Krickemeyer, J. Hormes, H. Modrow, M. Schindler, On the option of generating novel type surfaces with multiphlic ligands within the cavity of a giant metal-oxide based wheel type cluster: chemical reactions with well-defined nanoobjects, *Chem. Commun.* (2001), 655.
- [8] A. Müller, L. Toma, H. Bögge, M. Schmidtman, P. Kögerler, A Synergetic Activation of „Silent Receptor“ sites leading to a New Type of Inclusion Complex: Integration of a 64-Membered Ring Comprising K^+ and SO_4^{2-} Ions into a Molybdenum Oxide Based Nanoobject, *Chem. Commun.*, (2003) 2000.
- [9] A. Müller, E. Krickemeyer, H. Bögge, M. Schmidtman, P. Kögerler, C. Rosu, E. Beckmann, „Nanoobjects“ by Self-Assembly Concomitant with Modifications under Alterable Boundary Conditions: Incorporation of Paramagnetic Metal Centers (Cu^{2+}) in Ring-Shaped Molybdenum-Oxide Based Clusters, *Angew. Chem.* (2001), 113, 4158.
- [10] A. Müller, S. Q. N. Shah, H. Bögge, M. Schmidtman, Molecular growth from a Mo_{176} to a Mo_{248} cluster, *Nature* (1999), 397, 48.
- [11] A. Müller, S. Roy, M. Schmidtman, H. Bögge, Urea as „deus ex machina“ in giant molybdenum blue type cluster synthesis: an unusual hybrid compound with perspectives for related nano-supramolecular and extended structures, *Chem. Commun.* (2002), 2000.
- [12] A. Müller, P. Kögerler, H. Bögge, Pythagorean Harmony in the World of Metal Oxygen Clusters of the $\{\text{Mo}_{11}\}$ Type: Giant Wheels and Spheres both Based on a Pentagonal Type Unit, *Structure and Bonding* (2000), 96, 203.
- [13] A. Müller, S. K. Das, P. Kögerler, H. Bögge, M. Schmidtman, A. X. Trautwein, V. Schünemann, E. Krickemeyer, W. Preetz, A New Type of Supramolecular Compound: Molybdenum-Oxide-Based Composites Consisting of Magnetic Nanocapsules with Encapsulated Keggin-Ion Electron Reservoirs Cross-Linked to a Two-Dimensional Network, *Angew. Chem.* (2000), 112, 3555.
- [14] A. Müller, M. Luban, C. Schröder, R. Modler, P. Kögerler, M. Axenovich, J. Schnack, P. Canfield, S. Bud'ko, N. Harrison, Classical and Quantum Magnetism in Giant Keplerate Magnetic Molecules, *ChemPhysChem* (Concepts) (2001), 2, 517.
- [15] A. Müller, E. Diemann, S. Q. N. Shah, C. Kuhlmann, M. C. Letzel, Soccer-playing metal oxide giant spheres: a first step towards patterning structurally well defined nano-object collectives, *Chem. Commun.* (2002), 440.
- [16] A. Müller, E. Krickemeyer, S. K. Das, P. Kögerler, S. Sarkar, H. Bögge, M. Schmidtman, Sh. Sarkar, Vernetzung ikosaedrischer



starker molekularer Magnete $\{\text{Mo}_{72}^{\text{VI}}\text{Fe}_{30}^{\text{III}}\}$ zu Schichten – eine Festkörperreaktion bei Raumtemperatur, *Angew. Chem.* (2000), 112, 1674.

- [17] A. Müller, S. K. Das, M. O. Talismanova, H. Bögge, P. Kögerler, M. Schmidtman, S. S. Talismanov, M. Luban, E. Krickemeyer, Paramagnetic Keplerate „Necklaces“ Synthesized by a Novel Room-Temperature Solid-State Reaction: Controlled Linking of Metal-Oxide-Based Nanoparticles, *Angew. Chem.* (2002), 114, 599.
- [18] A. Müller, E. Krickemeyer, H. Bögge, M. Schmidtman, S. Roy, A. Berkle, Changeable Pore Sizes Allowing Effective and Specific Recognition by a Molybdenum-Oxide Based „Nanosponge“: En Route to Sphere-Surface and Nanoporous-Cluster Chemistry, *Angew. Chem.* (2002), 114, 3756.
- [19] A. Müller, H. Bögge, E. Diemann, Structure of a cavity encapsulated nanodrop of water, *Inorg. Chem. Comm.* (2003), 6, 52 and 329; vgl. auch G. Zosimo-Landolfo, À la découverte de l'eau, *Biofutur* (N° 230), Februar 2003, S. 12. Auf eine bemerkenswerte populärwissenschaftliche Darstellung zum faszinierenden Thema Wasser sei hier verwiesen: P. Ball, „H₂O – Biographie des Wassers“, Piper-Verlag (1999).

Anmerkungen

- Der Text orientiert sich fast ausschließlich an eigenen Arbeiten, da das hier zugrunde liegende System leicht eine in sich geschlossene Darstellung erlaubt. Auf bemerkenswerte deutsche Publikationen zur Thematik von Prof. Dr. D. Fenske, Prof. Dr. H. Schnöckel und Prof. Dr. G. Schmid sei aber hingewiesen.
- Das Zitat ist einer berühmten Rede von Feynman vor der American Physical Society am 29.12.1959 am Caltech entnommen, mit der das Zeitalter der Nanotechnologie sicherlich vorausgeahnt wurde. (Vgl. auch „Da unten ist jede Menge Platz“, in: R. P. Feynman, „Es ist so einfach: Vom Vergnügen, Dinge zu entdecken“, Piper-Verlag (2001), S. 153, 154, 163.)
- (Das Einfache ist das Siegel des Wahren.) Spruch im alterwürdigen Physikhörsaal der Universität Göttingen.
- (Die Schönheit ist der Glanz der Wahrheit.)
- Nach Aristoteles, *Metaphysik*, 983 b 20
- So titelte das französische Wissenschaftsmagazin „Biofutur“ eine Publikation über unseren H_2O_{100} -Nanowassertropfen.^[19]
- Unsere Arbeiten wurden von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, vom Fonds der Chemischen Industrie, der Volkswagen-Stiftung und der Europäischen Union gefördert. Dieser Text entspricht inhaltlich einer gekürzten aber von mir veränderten Fassung meines Vortrages auf der GDNÄ-Jahrestagung 2002, der separat als Aufsatz publiziert wird. Herrn Dr. E. Diemann bin ich für die Mithilfe bei der Kürzung und den Herren Dr. H. Bögge und M. Schmidtman für die Erstellung der Abbildungen dankbar.

Abb. 9
Platon und Archimedes hätten an der Bildung des in die Nano-Kugeln der Abb. 8 eingefangenen Wasserclusters nach Schließung der Poren ihre Freude gehabt. Bezüglich der Positionen der Sauerstoffatome gibt es zwei platonische dodekaederförmige $\{\text{H}_2\text{O}\}_{20}$ -Körper (blau, grün) und einen zugewetzten archimedischen $\{\text{H}_2\text{O}\}_{60}$ -Körper (rot)

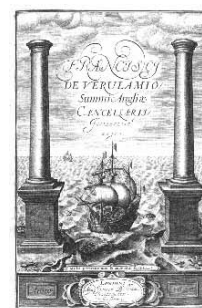


Abb. 10
Titelkupfer von Francis Bacons Hauptwerk „Instauratio Magna“