



## Kristalldesign und Kristall-Engineering<sup>\*\*</sup>

Nico A. J. M. Sommerdijk\*

Vielen mag der ästhetische Reiz Antrieb genug sein, sich mit Kristall-Engineering zu beschäftigen. Ist es nicht die Schönheit der Morphologie, dann mit Sicherheit die Symmetrie und Komplexität der Kristallstrukturen. Darüber hinaus bereitet Kristall-Engineering den Weg für potenzielle Anwendungen organischer wie anorganischer Kristalle und von Hybrid-Kristallen. Die Möglichkeiten reichen von Linsen, nichtlinearer Optik, Sensoren und Halbleitern bis hin zu Katalysatoren und Speichermedien für kleine Moleküle. Viele Beispiele neuer kristalliner Materialien wurden vorgestellt.

Eine Vielzahl von Ansätzen steht bereits jetzt für die Synthese von Molekülkristallen zur Verfügung. K. Rissanen (Universität Jyväskylä, Finnland) zeigte Beispiele für Selbstorganisation und selektive Erkennung zur Bildung von Supermolekülen, Cavitanten und Kapseln sowie für die Selbstorganisation mit Hilfe von Ionenkoordination als Weg zu Koordinationspolymeren.

[\*] N. A. J. M. Sommerdijk  
Laboratory of Macromolecular and Organic Chemistry  
Eindhoven University of Technology  
PO Box 513, 5600 MB Eindhoven  
(Niederlande)  
E-mail: N.Sommerdijk@tue.nl

[\*\*] Eurokonferenz über Molekülkristall-Engineering mit Schwerpunkt „Design and Preparation of Molecular Materials“. Organisation: D. Braga (Universität Bologna) in Acquafrredda di Maratea (Italien), 31. Mai bis 5. Juni 2003

Auch die Kombination von Wasserstoffbrücken mit Koordinationschemie wird von Vielen untersucht. G. Orpen (Universität Bristol, Großbritannien) zeigte einen molekularen Ansatz, bei dem er vergleichsweise einfache Bausteine wie Metallkomplexe und Bipyridiniumverbindungen verwendete. Aus diesen Bausteinen lässt sich bequem eine Vielzahl von Kristallen herstellen. Dabei wurde ein systematischer Ansatz verwendet, der das Verständnis des zugrunde liegenden Mechanismus erleichtern sollte. Das Interesse am Aufbau immer komplexerer Strukturen wurde in beeindruckender Weise von M. Schröder (Universität Nottingham, Großbritannien) demonstriert, der zeigte wie Kristallstrukturen mit hoher Anzahl an Bindungen an den Metallzentren durch Komplexierung von Lanthanoiden mit Bipyridin-N-oxid erhalten werden können. Mit Hilfe dieser Methode konnte ein achtfach verbundenes Netz mit neuartiger Struktur erhalten werden. In dieser Struktur sind zwei 4-4-Netze nicht wie bei Caesiumchlorid direkt übereinander platziert, sondern um 67° gegeneinander verdreht.

Obwohl bereits eine große Zahl von Synthesemethoden existiert und eine beeindruckende Vielzahl von Strukturen damit hergestellt wurde, gilt es zu beachten, dass es zurzeit nur wenige Strategien erlauben, die Struktur oder Eigenschaften der Kristalle vorherzusagen. Da jedoch der Begriff „Kristall-Engineering“ den Aufbau vorhergesagter Strukturen und Formen impliziert und nicht die Erklärung molekularer Wechselwirkungen aufgrund von Ergebnissen der Strukturaufklärung, ist es

wichtig Ansätze hervorzuheben, die genau dies (wenigstens in gewissem Ausmaß) erlauben.

Wie wichtig die Auswahl der Komponenten beim Aufbau molekularer Architekturen ist, d.h. vorab entworfener Strukturen, zeigte M. Fujita (Universität Tokio). In seinem Vortrag erklärte er, wie durch modularen Aufbau aus quadratisch-planarem  $\text{Pd}(\text{en})_2(\text{NO}_3)_2$  ( $\text{en}$ : 1,2-Ethylendiamin) und 4,4'-Bipyridin definierte quadratische Moleküle entworfen und aufgebaut werden können. Die Größe dieser Quadrate kann erhöht werden, indem man zu größeren starren Liganden übergeht, in denen die Pyridingruppen durch eine oder mehrere 1,4-verknüpfte Phenylgruppen getrennt sind. Ersetzt man das  $\text{Pd}(\text{en})_2(\text{NO}_3)_2$  durch  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , erhält man unendliche Netzerweke mit quadratischen Maschen. Auf diese Weise erhält man Quadrate mit Seitenlängen von bis zu 20 Å, in denen vier *o*-Xylol-Moleküle eingeschlossen werden können. Das größte bisher erhaltene Quadrat hat eine Seitenlänge von 25 Å und ist Teil eines leiterartigen Netzes (Abbildung 1). Die Gastmoleküle können durch Ausheizen bei Unterdruck wieder entfernt und so gegen andere ausgetauscht werden: Eine Mischung von *o*- und *m*-Xylol wurde durch Mesitylen ausgetauscht und letzteres wiederum durch *o*-Xylol. Letzteres führte zu einer Änderung der Kristallstruktur: Es wurde beobachtet, dass die Schichten der aus Quadraten aufgebauten Netze gegeneinander verschoben werden, um das für die Gastmoleküle benötigte Volumen zur Verfügung zu stellen. Überraschenderweise konnte

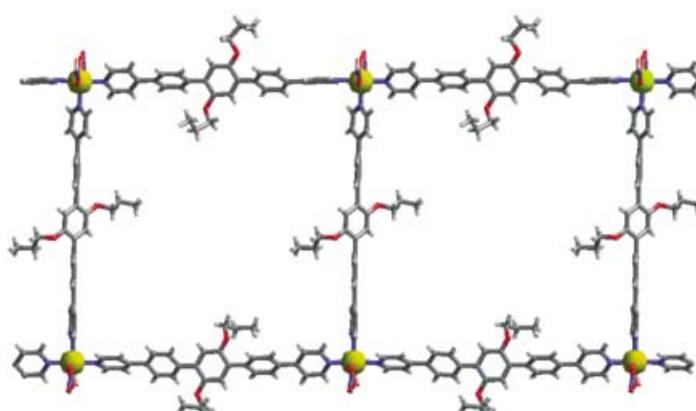


Abbildung 1. Fujita et al. stellten ein leiterartiges Netzwerk mit Hohlräumen von  $25 \times 25 \text{ \AA}^2$  vor.

die Verschiebung des Gitters mit Hilfe von In-situ-Röntgenexperimenten beobachtet werden, die zeigten, dass die Gastmoleküle entfernt werden bevor die Schichten verschoben werden können. Fujita ging noch einen Schritt weiter, indem er die Ligandengeometrie von linear nach geknickt ( $120^\circ$ ) änderte. Das Umsetzen eines solchen Liganden mit Übergangsmetallen führte ausschließlich zur Bildung von kuboktaedrischen Verbindungen der allgemeinen Zusammensetzung  $M_{12}L_{24}$ . Diese molekulare Kugel hat eine Molmasse von rund  $14000\text{ g mol}^{-1}$  und einen Durchmesser von etwa  $3.5\text{ nm}$ . Ihr Äußeres kann z. B. mit Porphyrinderivaten funktionalisiert werden. Dies macht dieses Molekül nicht nur in mehr als einer Weise proteinanalog, sondern zeigt wie dieser modulare Ansatz genutzt werden kann, um komplexe Funktionsmaterialien zu entwerfen.

M. W. Hosseini (Universität Louis Pasteur, Straßburg) betonte ebenfalls, wie die Komplexierung einfacher Fragmente dazu benutzt werden kann, molekulare Materialien gezielt herzustellen. Ausgangspunkt seiner Strategie ist die Verwendung dikanionischer Bausteine, die eine zweite Koordinationssphäre um Komplexe des Typs  $[\text{M}(\text{CN})_4]^{2-}$  bilden. An diesen Verbindungen konnte gezeigt werden, dass die Einführung von Chiralität in den kationischen Baustein auf einer supramolekularen Ebene beobachtbar ist: Es wird eine hierarchische Architektur aufgebaut, in der fünf parallele Fäden in einer helicalen Überstruktur zu einem Kabel gepackt sind. Diese Substanz kristallisiert chiral in einer hexagonalen Packung der Kabel.

Um polare Kristalle zu erhalten, wurde eine Strategie entwickelt, bei der sechs koordinierte Metallkomplexe mit zwei stabilen und vier labilen Metallionen benutzt wurden. Komplexiert man die Ionen mit Liganden, die eine dreizähnige (z. B. Terpyridin) und eine einzähnige Bindungsstelle (z. B. Pyridin) besitzen, ist die resultierende Kette gerichtet. Eine antiparallele Packung konnte durch die Komplexierung von Cobalt mit einem chiralen Liganden verhindert werden: eine Pyridingruppe, welche in der 4-Position mit einer Pyridingruppe verknüpft ist, die an den 2- und 6-Positionen optisch aktive Oxazo-

lineinheiten trägt.<sup>[1]</sup> Die resultierende Bildung polarer Kristalle macht deutlich, dass das sorgfältige Design von Liganden einer der Schlüssel zum Design von Strukturen ist. Offensichtlich kann diese Strategie bei anspruchsvollen Anwendungen wie nichtlineare Optik und Magneten vorteilhaft eingesetzt werden.

Chiralität in Kristallen ist in der Natur selbstverständlich, wie L. Addadi (Weizmann Institute of Science, Rehovot, Israel) elegant vor Augen führte. Sie diskutierte die Morphologien von *in vivo* und *in vitro* kristallisiertem Calciumoxalat.<sup>[2]</sup> *In vitro* entsteht eine zentrosymmetrische Struktur mit symmetrischer Morphologie. In Tabak- oder Tomatenblättern dagegen entstehen tetraedrische Kristalle in nur einer der beiden möglichen enantiomorphen Formen. Drei der vier Flächen gehören zur Familie der stabilsten Flächen und werden auch bei den *in vitro* gezüchteten Kristallen gefunden, die vierte Fläche dagegen ist einzigartig. Diese morphologische Chiralität lässt sich mit der enantiospezifischen Wechselwirkung von Biomolekülen mit der einzigartigen Fläche erklären. Danach kann das Wachstum nur in eine einzige Richtung erfolgen. Dies kann nur dann zu einer chirale Morphologie führen, wenn das Protein zwischen der Vorder- ( $hkl$ ) und der Rückseite ( $\bar{h}\bar{k}\bar{l}$ ) der einzigartigen Kristallfläche unterscheiden kann und ist darauf zurückzuführen, dass die Moleküle auf der Kristalloberfläche nicht durch Symmetrieelemente in Beziehung stehen. Auf diese Weise ist eine chirale Erkennung der Kristallfläche möglich, obwohl weder das Molekül noch die Kristallstruktur chiral ist.

Chirale Erkennung von Kristalloberflächen wurde auch bei der Wechselwirkung von Epithelzellen mit Calciumtartrat beobachtet. Obwohl Calciumtartrat chiral ist, haben die Kristalle der (*S,S*)- und (*R,R*)-Enantiomere die gleiche Morphologie. Dennoch heften sich Epithelzellen ausschließlich an Kristalle des (*R,R*)-Enantiomers, genauer gesagt ausschließlich an die {001}- und nicht an die {101}-Flächen. Diese Art von Erkennung à la Pasteur hat ihren Ursprung in der selektiven Wechselwirkung zwischen (*R,R*)-Calciumtartrat und Hyaluronan, einem an Zelloberflächen reichlich vorhandenen Polysaccharid.

Tagungsberichte in der *Angewandten Chemie* sollen Statusbeschreibungen eines Gebiets und nicht Auflistungen von Vorträgen bieten. Autoren werden von der Redaktion eingeladen, nur über das aus ihrer persönlichen Sicht heraus interessanteste zu berichten.

Addadi diskutierte darüber hinaus die selektive Erkennung von Kristalloberflächen durch Antikörper, die in der Lage sind, Oberflächen von Kristallen sowie Monoschichten von organischen Verbindungen zu erkennen. Es ist leicht einzusehen, wie die Nutzung solcher Erkennungsprozesse Wege zur Auswahl von Antikörpern eröffnen, die eine spezifische Affinität für ausgewählte Oberflächen zeigen und so durch spezifische Keimbildung und/oder kontrolliertes Wachstum beim Kristalldesign genutzt werden können. Auch synthetische Polymere können zu diesen Zweck eingesetzt werden, wie anhand von Poly(isocyanopeptid)en gezeigt werden konnte, die sowohl die Keimbildung als auch die Ausprägung spezifischer Kristallflächen von Calcit regulieren.<sup>[3]</sup> Diese synthetischen, von Peptiden abgeleiteten Polymere kann man insofern als Proteinanaloge in dem Sinne ansehen, als dass sie genau definiert aus Peptidgruppen helical aufgebaut und in wässrigen Medien stabil sind. Im Kristallisationsmedium bilden sie Aggregate, die spezifisch zur Bildung der {011}-Fläche von Calcit führen, während die Wechselwirkung des Polymers mit den Oberflächen wachsender Kristalle zu einer bemerkenswert einheitlichen Form und Größe der Kristalle führt.

Der mit Hinblick auf das Engineering von Kristallmorphologien interessanteste Beitrag wurde von J. Aizenberg (Bell Laboratories, Murray Hill, USA) vorgestellt. Angelehnt an die faszinierenden Anordnungen von Calciumcarbonat-Mikrolinsen wie man sie bei Haarsternen findet, zeigte sie in ihrem Vortrag ein synthetisches System, das die Planung nicht nur der Gestalt, sondern auch der kristallographischen Orientierung anorganischer Kristalle erlaubt.<sup>[4]</sup> Zur Kristallisation benutzte sie ein sorgfältig ausgewähltes Templat aus strukturierten selbstorganisierten Monoschichten. Die Monoschicht bestand aus einer Mischung von Alkan-

thiolen mit unterschiedlichen Kettenlängen und Endgruppen, die die Bildung von Calcit verhindern und stattdessen die Bildung von amorphem Calciumcarbonat (ACC) begünstigen. Nach der Bildung des AAC-Films induzierte ein ebenfalls vorhandener definierter Nanobereich die Umwandlung in Calcit. Die kristallographische Orientierung der resultierenden Muster kann durch die Zusammensetzung des Nanobereichs und Wahl des Substrates gesteuert werden.

Man kann sich leicht vorstellen, wie ein ähnliches Ausmaß von Design der

Strukturen von Molekülkristallen den Weg für viele neue Materialien für eine Vielzahl von Anwendungen weisen könnte.<sup>[5]</sup> Die Notwendigkeit zur Entwicklung von Methoden, die das Design von Molekülkristallen und die Vorhersage ihrer Strukturen und Eigenschaften erlauben, war jederzeit während der Tagung spürbar. Treffenderweise lautet das Thema der nächsten Tagung über Molekülkristall-Engineering: „Evaluations and Predictions of Solid-State Materials Properties“. Sie wird im Juni 2003 in Helsinki stattfinden und von Kari Risanen vorbereitet.

- [1] A. Jouatiti, M. W. Hosseini, N. Kyritsakas, *Chem. Commun.* **2002**, 1898.
- [2] L. Addadi, M. Geva, *CrystEngComm* **2003**, 5, 140.
- [3] J. J. J. M. Donners, R. J. M. Nolte, N. A. J. M. Sommerdijk, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 9700.
- [4] J. Aizenberg, D. A. Muller, J. L. Grazul, D. R. Haman, *Science* **2003**, 299, 1205.
- [5] D. Braga, *Angew. Chem.* **2003**, im Druck

## Feuer, Wasser, Erde, Luft



2003. 109 Seiten. Gebunden, zahlreiche farbige Abbildungen.  
ISBN 3-527-40447-3  
€ 15,90/sFr 24,-

ROLF EMMERMANN, GeoForschungsZentrum Potsdam GFZ, und REINHOLD OLLIG, BMBF, Referat Geowissenschaften (Hrsg.)

Feuer, Wasser, Erde, Luft: so elementar deuteten die ersten Philosophen unsere Natur. Die modernen Geowissenschaften erkunden und beschreiben heute das Zusammenwirken der Elemente im komplexen System Erde.

Wie entsteht Vulkanismus? Welche Gefahren bringt der Treibhauseffekt? Warum gibt es Erdbeben? Wie wandelt sich das Klima?

Dies sind nur einige Fragen, auf die dieses reich illustrierte Buch aus erster Hand Auskunft gibt.

Das Buch zum  
Jahr der Geowissenschaften  
2002

Register now for the free  
**WILEY-VCH Newsletter!**  
[www.wiley-vch.de/home/pas](http://www.wiley-vch.de/home/pas)

WILEY-VCH • Postfach 11 11 61 • D-69451 Weinheim  
Fax: +49 (0) 62 01 - 60 61 84  
e-Mail: [service@wiley-vch.de](mailto:service@wiley-vch.de) • <http://www.wiley-vch.de>

 **WILEY-VCH**  
56403055\_kn