

Molekulare Schönheit in der Chemie

Enno Logemann

79111 Freiburg im Breisgau, Speckbacherweg 3

Unser modernes Leben ist ohne Chemie undenkbar. Nach der Definition des DUDEN [1] ist die Chemie die Naturwissenschaft, welche die Eigenschaften, die Zusammensetzung und die Umwandlung der Stoffe und ihrer Verbindungen erforscht. Dieses Fachgebiet hat eine lange Tradition. Basierend auf dem Wissen der altägyptischen Pharaonen und der Araber, den frühen chinesischen Entdeckungen und dem Gedankengut der griechischen Philosophie entwickelte sich in Europa im 12. Jahrhundert die Alchemie, die sich mit einem uralten Traum der Menschheit beschäftigt: Wie man mit Hilfe des „Steins der Weisen“ aus einem unedlen Stoff auf dem Wege einer „Transmutation“ (einer Metallumwandlung) Gold herstellen kann.

Dieter Lorenz schildert in seinem Aufsatz für die Deutsche Stiftung Denkmalschutz [2] anschaulich den Weg der Alchemie bis zur modernen Pharmazie und schreibt „*Die Alchemie ist an einigen Orten bis heute präsent*“. Man denkt unwillkürlich auch an das Buch von Joanne K. Rowling „Harry Potter und der Stein der Weisen“, erschienen 1997. Basierend auf der naturphilosophischen Anschauung der Antike und des Mittelalters entwickelte sich aus der Alchemie im 17. und 18. Jahrhundert das Fachgebiet der Chemie als exakte Naturwissenschaft. Chemiker beschäftigen sich mit der Welt der Atome und der Moleküle und ermöglichen beeindruckende Einblicke in den uns umgebenden Mikrokosmos. Diese zeigen, Chemie kann auch im eigentlichen Wortsinn schön sein.



Der Chemie-Nobelpreisträger Roald Hoffmann (*1937, Nobelpreis 1981) [3] beschrieb sein Lieblingsmolekül Hämoglobin mit den Worten „*Schönheit ist die Freude am Lebendigen, am Unregelmäßigen*“. Hämoglobin ist ein Molekül von „*geradezu barocker Pracht ... an die 10.000 Atome, die meisten Wasserstoff und Kohlenstoff, sind zu vier Ketten verbunden, die einander umschlingen, um ganze acht Sauerstoffatome zu verpacken ... Was für eine Verschwendung*“ [4,5].

Abb. 1. Die Skulptur „Heart of Steel (Hemoglobin)“ von Julian Voss-Andreae (*1970) in Lake Oswego im Bundesstaat Oregon (USA). Ausschnitt aus einer Fotokollage unter https://de.wikipedia.org/wiki/H%C3%A4moglobin#/media/Datei:Hemoglobin_3up.jpg von Julian Voss-Andreae. Abdruck unter der Creative Commons Attribution-Share Alike 3.0 Unported license; 25.10.2023.

Roald Hoffmann prägte den Begriff „Molecular Beauty“¹. Er verstand es, seine Zuhörer für die Welt der Moleküle, für die Chemie, zu begeistern. Er hatte eine Professur an der Cornell University, Ithaca (New York) inne, erhielt 25 Ehrendokortitel und zahlreiche internationale Auszeichnungen. Den Chemie-Nobelpreis bekam er für seine Theorie zum Ablauf chemischer Reaktionen, insbesondere für seinen Beitrag zur Formulierung der „Woodward-Hoffmann-Regeln“. Er schrieb Sachbücher und Gedichtbände über Verbindungen zwischen Kunst und Wissenschaft und verfasste als Lyriker u. a. mit Carl Djerassi (1923-2015; „Erfinder der Antibabypille“) Theaterstücke [3,6,7].

¹An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, dass der Begriff „Molecular Beauty“ inzwischen auch im Sinne von „Skin Care“ Eingang bei der Kosmetikindustrie und bei Schönheitskliniken gefunden hat [12].

An dieser Stelle kann das sehr umfangreiche Werk von Roald Hoffmann nicht ausführlich referiert werden. Es sei auf die zahlreichen Videos u. a. von der Cornell Universität, der American Chemical Society oder auf YouTube verwiesen. Darin bietet Roald Hoffmann dem Zuschauer faszinierende Einblicke in die Welt der Chemie [7].

Der Begriff Beauty (Schönheit) kann sowohl objektbezogene als auch subjektive Aspekte beinhalten. Nicht nur Chemiker, sondern auch andere Naturwissenschaftler kennen diesen Begriff. Für den Mathematiker ist „Mathematical Beauty“ das ästhetische Vergnügen, welches sich aus der Abstraktheit, Einfachheit und Ordnung der Mathematik ergibt [8], so zum Beispiel das von dem Mathematiker August Ferdinand Möbius (1790-1868) im Jahr 1858 entworfene „Möbiusband“ (syn. „Möbius-Schleife“) (Abb. 2).



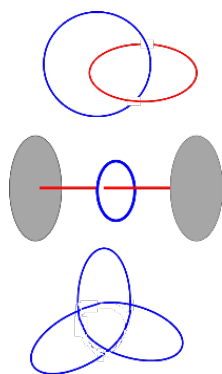
Das Möbiusband ist chiral und hat nur eine Fläche und nur eine Kante. Der holländische Grafiker Maurits Cornelis Escher (1898-1972) hat es sehr anschaulich dargestellt, indem er Ameisen auf einem solchen Band krabbeln ließ [11]. Er schuf viele mathematisch inspirierte Lithographien und Zeichnungen. Sie basieren auf optischen Verzerrungen, Spiegelungen, Fraktalen und Möbiusbändern [9-11].

Abb. 2. „Unendliche Schleife“ - Skulptur zum „Möbiusband“ im Stadtpark Essen, geschaffen 1974 von Max Bill (1908-1994), Foto: Herbert Jennissen (Essen).

Als Chemiker interessiert man sich nicht nur für die Schönheit der Moleküle, sondern insbesondere auch für die Frage nach der Art und Weise, wie sich Atome und Moleküle zusammenschließen. Wesentliche Erkenntnisse zu diesem Thema verdanken wir den Forschungen des amerikanischen Chemikers Linus Pauling (1901-1994; Chemie-Nobelpreis 1954², Friedensnobelpreis 1963) [13]. Pauling nutzte bereits in den 1930er Jahren die Quantenmechanik, um chemische Bindungen zu beschreiben. Seine umfangreichen Forschungsarbeiten über die Strukturen komplexer Substanzen fasste er 1939 in dem Buch „The Nature of the Chemical Bond“ zusammen [14]. Es wurde in die französische, japanische, deutsche und spanische Sprache übersetzt, gab Generationen von Studenten eine Einführung in die Welt der Chemie und kann noch immer als ein Standardwerk der Naturwissenschaften angesehen werden.

Ein besonderes Interesse von Linus Pauling galt seinen Untersuchungen zur Strukturaufklärung biologischer Moleküle. Im Jahr 1951 publizierte er die Struktur der Alpha-Helix, ein wichtiger Grundbaustein vieler Proteine. Beinahe wäre ihm auch die Aufklärung der Struktur der DNA gelungen, wenn ihm nicht die Wissenschaftler James D. Watson (*1928), Francis H. Crick (1916-2004), Rosalind E. Franklin (1920-1958) und Maurice Wilkins (1916-2004) zuvorgekommen wären. Watson und Crick publizierten die Molekülstruktur der DNA am 25.04.1953 und erhielten zusammen mit Wilkins für diese bahnbrechenden Arbeiten im Jahr 1962 den Nobelpreis für Physiologie oder Medizin. Rosalind Franklin starb bereits im Jahr 1958; Nobelpreise werden nicht posthum vergeben.

²Der Nobelvortrag von Linus Pauling trug den Titel „Modern Structural Chemistry“.



Zu den Molekülen, die sich durch besondere Schönheit auszeichnen, gehören nach Angaben von Roald Hoffmann Catenane, Rotaxane und Moleküle mit Knotenstruktur [5]. Bei einem Catenan (lat. Catena = Kette) greifen zwei oder mehrere Ringe lose ineinander, ohne dass zwischen den Ringen eine direkte Bindung besteht. Ein Rotaxan besitzt im einfachsten Fall eine Achse, die von einem Ring umschlungen ist und zwei sperrige Endgruppen an den Enden der Achse, die ein Abrutschen des Ringes verhindern. Knotenmoleküle bestehen im einfachsten Fall aus einer Dreiblattschlinge [5,16,17] (Abb. 3). Schneidet man ein Möbiusband in geeigneter Weise auf, kann man ein Catenan oder Knoten erhalten [16,17].

Abb. 3. Strukturen eines Catenans, Rotaxans und Dreiblattknotens (v. o. n. u.)

Nach Angaben von Vladimir Prelog (1906-1996) soll bereits Richard M. Willstätter (1872-1942; Nobelpreis für Chemie 1915) in den Jahren 1900-1912 in einem Seminar in Zürich die mögliche Existenzfähigkeit von Catenanen diskutiert haben, zu einer Zeit, als noch nicht einmal die Existenz von Makrocyclen bekannt war [16]. Der amerikanische Chemiker Edel Wasserman (*1932) nimmt für sich in Anspruch, als erster ein Catenan synthetisiert zu haben [18]. Er cyclisierte mittels Acyloinkondensation durch statistisches Einfädeln einen langkettigen Dicarbonsäureester (Diethyltetracontanedioate) durch einen Makrocyclus (ein deuteriertes Cycloalkan mit 34 Kohlenstoffatomen) und erhielt „*a few milligrams*“ eines Öls (Ausbeute ca. 0,0001%).



Der Strukturbeweis war lange Zeit unsicher. In jüngster Zeit hat eine Arbeitsgruppe um David A. Leigh (University Manchester) den Syntheseweg von Wasserman wiederholt. Er hat mit den heute verfügbaren modernen spektrometrischen Analysenverfahren zeigen können, dass in dem Öl („*prophetic compound*“ [19]), das Wasserman isoliert hatte, tatsächlich eine geringe Menge eines Catenans enthalten sein könnte [20].

Abb. 4. Skulptur „Catenan“ von Klaus Horstmann-Czech (2009), Schenkung der Athenaeum Dietrich Götze Stiftung für Kultur und Wissenschaft Heidelberg, aufgestellt auf

dem Campus der Universität Heidelberg vor dem Organisch Chemischen Institut, Neuenheimer Feld 271, eingeweiht am 22.02.2010, Foto: https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Horstmann-Czech_Catenan.JPG unter Lizenz von Creative Commons Attribution-Share Alike 3.0 Unported; eingesehen am 25.10.2023.

Am Chemischen Laboratorium der Universität Freiburg im Arbeitskreis von Arthur Lüttringhaus (1906-1992) hatte Gottfried Schill (*1930) in den 50er und 60er Jahren des 20. Jahrhunderts zahlreiche Versuche unternommen, ein Catenan zu synthetisieren [21]. Diese Versuche führten im Jahr 1964 zum Erfolg, d. h. zur Reindarstellung und zum eindeutigen Strukturbeweis eines Catenans, bei dem zwei makrocyclische Ringe mechanisch miteinander verbunden waren [21]. Im Jahr 1967 gelang Gottfried Schill mit seinem Doktoranden Hubertus Zollenkopf die Synthese des ersten Rotaxans. In jüngster Zeit berichtete Reinhard Brückner in einem Review über die Freiburger Forschungsergebnisse zum Thema: Catenane, Rotaxane und Knoten [19]. In den 60er Jahren des vorigen Jahrhunderts wurden bereits Catenan-Strukturen auch in biologischen Probenmaterialien, nämlich in HeLa-Zellen (Gebärmuttertumor) nachgewiesen [22].

An dieser Stelle soll nicht verschwiegen werden, dass es noch in den 50er bis Anfang der 60er Jahre des vorigen Jahrhunderts kritische Stimmen gab, die die Existenzfähigkeit von Molekülen

mit Catenan-Struktur ernsthaft anzweifeln. Unter Hinweis auf die von dem Nobelpreisträger Ernest Rutherford (1871-1937; Nobelpreis für Chemie 1908) ausgeführten Streuexperimente [23] von Alphastrahlen an Metall(-Gold-)folien und der Ablenkung nur eines geringen Anteils der Alphastrahlen ($\sin^4 \delta/2$ -Verteilung) könnte man zu der Meinung kommen, „*die Materie ist so leer wie der Weltraum*“. Das würde bedeuten: Wenn zwei ringförmige Moleküle lose, d. h. rein mechanisch ineinander hängen, dann fällt der eine Ring durch den anderen: das Molekül kann demnach nicht stabil sein.

In der Realität ist jedoch das Gegenteil der Fall. Der Strukturbeweis kann u. a. mit Hilfe der Massenspektrometrie erfolgen [24]. Im Hochvakuum eines Massenspektrometers wird ein Molekülion mit einer Masse registriert, die sich aus der Summe der Massen der Untereinheiten des Catenans zusammensetzt. Auch das Fragmentierungsverhalten zeigt einige Besonderheiten: Im oberen Massenbereich ist ein Fragmentionen-freier Bereich zu erkennen, welcher dadurch entsteht, dass nach dem Bruch eines Ringes der zweite Ring aus dem Molekülverband entweicht. Die massenspektrometrischen Analysenergebnisse, die mit Catenanen und Rotaxanen erzielt wurden, ließen jede Kritik an der Existenzfähigkeit dieser Verbindungen verstummen. In der Zwischenzeit kamen noch andere Strukturbeweise, u. a. Röntgenstrukturanalysen im festen Zustand, hinzu.

In den letzten Jahrzehnten ist das Interesse an diesen mechanisch verknüpften Molekülen und damit die Zahl der Publikationen stark gewachsen [25,26]. Im Jahr 2016 wurde der Nobelpreis für Chemie gemeinsam an Sir Fraser Stoddart, Jean Pierre Sauvage und an Bernard J. Feringa „für das Design und die Synthese von molekularen Maschinen“ verliehen [27]. Mechanisch verzahnte Moleküle könnten vielleicht in Zukunft als molekulare Schalter oder Motoren dienen.

Literatur

- [1] DUDEN <https://www.duden.de/rechtschreibung/Chemie>
- [2] Lorenz D. Monumente. Deutsche Stiftung Denkmalschutz, Februar 2019, www.monumente-online.de/de/ausgaben/2019/1/Kulturgeschichte-der-Alchemie.php?cmpscreen
- [3] https://en.wikipedia.org/wiki/Roald_Hoffmann
- [4] Klein S. Die Freude am Unregelmäßigen. ZEITmagazin (Ausgabe 21.06.2007) <https://www.zeit.de/2007/26/Klein-26>
- [5] Roald Hoffmann. Molecular Beauty. The Journal of Aesthetics and Art Criticism 1990;48(3):191-204.
- [6] Kovac J, Weisberg M (eds). Roald Hoffmann on the Philosophy, Art, and Science of Chemistry. Oxford Academic Books, 2012.
- [7] siehe Cornell University; Journal Am Chem Soc (JACS); YouTube dort jeweils Stichwort „Roald Hoffmann“
- [8] Rota GC. The Phenomenology of Mathematical Beauty. Proof and Progress in Mathematics 1997;111(2):171-182.
- [9] https://de.wikipedia.org/wiki/M._C._Escher
- [10] M. C. Escher Collection <https://mcescher.com>
- [11] <https://www.youtube.com/watch?v=ZN4TxmWK0bE>
- [12] Katsnelson A. Cosmetics: Molecular Beauty. Nature 2015;526,S4-S5, <https://doi.org/10.1038/526S4a>
- [13] https://de.wikipedia.org/wiki/Linus_Pauling
- [14] Pauling L. The Nature of the Chemical Bond and the Structure of Molecules and Crystals; An Introduction to Modern Structural Chemistry. Cornell University Press, 1939; deutsche Übersetzung: Die Natur der chemischen Bindung, Verlag Chemie, Weinheim, 1968 und 1976.
- [15] Watson JD, Crick FHC. Molecular Structure of Nucleic Acids: A Structure for Deoxyribose Nucleic acid. Nature 1953;171:737-738 (25.04. 1953), <https://doi.org/10.1038/171737a0>
- [16] Schill G. Catenanes, Rotaxanes, and Knots. In: Blomquist AT (ed.). Organic Chemistry, a Series of Monographs. Vol. 22, Academic Press, New York, 1971.

- [17] Schill G, Logemann E, Littke W. Makrocyclen, Catenane und Knoten. *Chemie in unserer Zeit* 1984;18(4):130-137.
- [18] Wasserman E. The Preparation of Interlocking Rings. A Catenane. *J Am Chem Soc* 1960;82(16):4433-4434.
- [19] Brückner R. Pioneering Work on Catenanes, Rotaxanes, and a Knotane in the University of Freiburg 1958-1988. *Eur J Org Chem* 2019;21:3289-3319, <https://doi.org/10.1002/ejoc.201900268>
- [20] Baluna AS, Galan A, Leigh DA, Smith GD, Spence JTJ, Tetlow DJ, Vitorica-Yrezabal IJ, Zhang M. In Search of Wasserman's Catenane. *J Am Chem Soc* 2023;145(17):9825-9833.
- [21] Schill G, Lüttringhaus A. Gezielte Synthese von Catenan-Verbindungen. *Angew Chemie* 1964;76:567-568 und *Angew Chem Intern Edit Engl* 1964;3:546-547.
- [22] Hudson B, Vinograd J. Catenated Circular DNA Molecules in HeLa Cell Mitochondria. *Nature* 1967;216:647-652, <https://doi.org/10.1038/21664/a0>
- [23] <https://de.wikipedia.org/wiki/Rutherford-Streuung>
- [24] Vetter W, Logemann E, Schill G. Massenspektrometrische Untersuchungen einiger Catenane und Makrocyclen. *J Mass Spectrom* 1977;12(8):351-369.
- [25] Bruns CJ, Stoddart JF. *The Nature of the Mechanical Bond. From Molecules to Machines*. J. Wiley & Sons, Inc. Hoboken, New Jersey, 2016.
- [26] Sauvage JP, Dietrich-Buchecker C. *Molecular Catenanes, Rotaxanes and Knots: A Journey Through the World of Molecular Topology*. Wiley-VCH GmbH, Weinheim, 1999.
- [27] <https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/2016/summary/>
- [28] <https://de.wikipedia.org/wiki/Woodward-Hoffmann-Regeln>
- Anmerkung: Alle Internetadressen zuletzt am 02.11.2023 geprüft.