

25.01.2024

KLEEBLATTKNOTEN

Goldatome knüpfen »unmöglichen« Molekülknoten

Der kleinste jemals geknüpft molekulare Knoten birgt ein großes Rätsel. Eigentlich dürfte er gar nicht existieren – und dennoch entsteht er einfacher als alle anderen Knoten.

von Lars Fischer

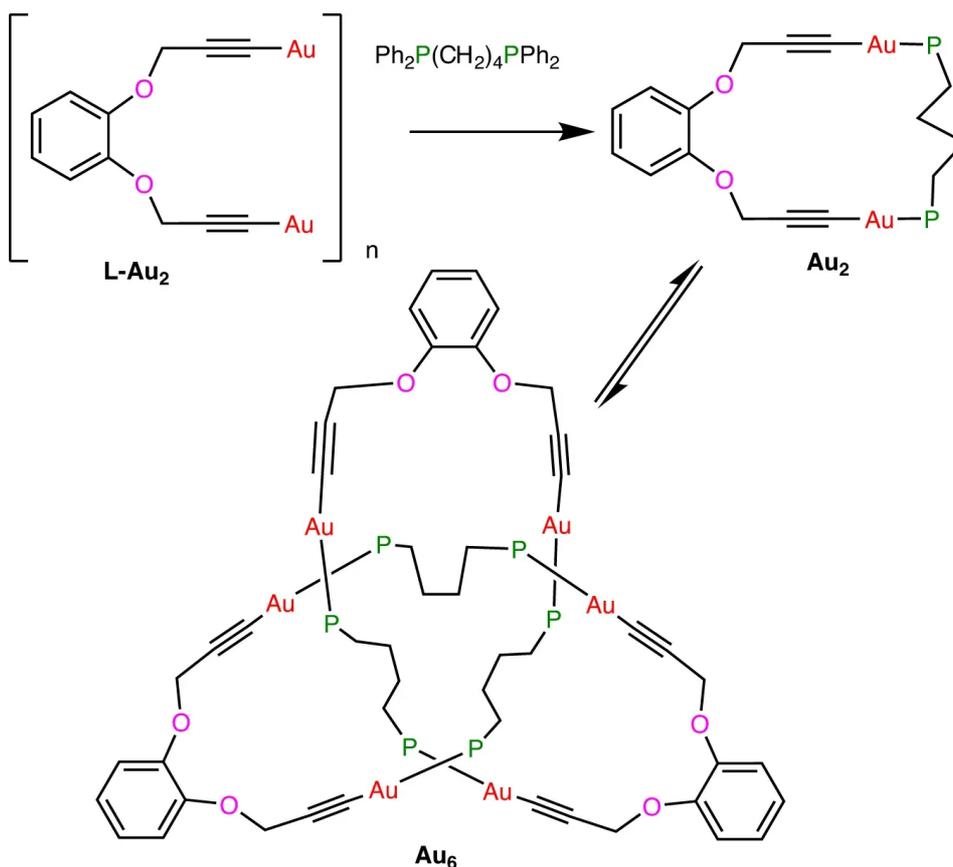


© ELENARTS / GETTY IMAGES / ISTOCK (AUSSCHNITT)

Der Kleeblattknoten mit drei Kreuzungen ist einer der einfachsten Knoten. Solche Strukturen als chemische Moleküle herzustellen ist dagegen außerordentlich kompliziert – normalerweise jedenfalls.

Lediglich 54 Atome, sechs davon Gold, bilden das Rückgrat des bisher kleinsten molekularen Kleeblattknotens. Der Molekülstrang kreuzt sich selbst dreimal und bildet so eine in sich verschlungene Schleife ohne lose Enden. Er ist dabei um 15 Atome kürzer als der bisher kürzeste molekulare Knoten dieser Art. Doch eigentlich dürfte das Gebilde, hergestellt von

einem Team um Richard J. Puddephatt von der University of Western Ontario in Kanada und Gao Li vom Dalian Institute of Chemical Physics, gar nicht existieren. Wie das Team in der Fachzeitschrift »Nature Communications« berichtet, sind einfache Ringe viel stabiler als Knoten – dennoch bilden sich die komplexen Gebilde spontan und ungeplant. Wie und warum die Knoten entstehen, ist deswegen noch völlig rätselhaft.



© LI, Z., ZHANG, J., LI, G. ET AL. SELF-ASSEMBLY OF THE SMALLEST AND TIGHTEST MOLECULAR TREFOIL KNOT. NAT COMMUN 15, 154 (2024), FIG. 1, CC BY 4.0 (AUSSCHNITT)

Molekularer Kleeblattknoten | Die Bildung zwischen Phosphor und Gold lässt den Knoten entstehen. Doch warum sich stattdessen nicht Ketten oder einfache Ringe wie das Molekül rechts oben bilden, ist völlig unklar. Diese einfacheren Strukturen haben eine geringere Entropie und sind laut Rechnungen sogar energetisch günstiger.

Um ein Molekül zu verknoten, muss man normalerweise einigen Aufwand treiben, damit die Einzelteile in korrekter Orientierung zueinander verknüpft werden. Oft erreicht man das, indem die Moleküle an Metallionen binden, die ihnen die richtige Lage im Raum aufzwingen. Doch das Team um Li und Puddephatt hat gar nicht versucht, einen Knoten herzustellen.

Die Arbeitsgruppe arbeitet mit Goldacetylenen, bei denen Goldatome in organische Moleküle eingebaut sind. In dem Versuch brachte sie ein Molekül mit je einem Goldatom an einem Ende mit einem anderen Molekül zusammen, das an beiden Enden Phosphor trägt. Gold und Phosphor binden aneinander, so dass sich verschiedene Ketten und Ringe bilden können. Bei früheren Versuchen erzeugten ähnliche Moleküle sogar ineinander verschlungene Ringe, die so genannten Catenane.

Nach Angaben der Arbeitsgruppe bildeten sich bei der aktuellen Reaktion jedoch spontan Kristalle aus den Knotenmolekülen, die aus je drei der Vorläufermoleküle bestehen. Mit nur 54 Atomen Länge ist die Kette des Knotens nah am theoretisch berechneten Minimum für Kleeblattknoten, das mutmaßlich bei 50 Atomen liegt. Weshalb sich der komplexe Knoten spontan bildet, ist völlig rätselhaft – und eigentlich sollte das nicht passieren.

Wie die Fachleute in ihrer Arbeit berichten, sei ein Ring laut quantenmechanischen Berechnungen bei Ketten aus weniger als 59 Atomen grundsätzlich immer stabiler als der Knoten. Tatsächlich sei ein kleiner Ring aus je einem der beiden Vorläufermoleküle das stabilste Produkt dieser Reaktion. Es gebe außerdem keinen Hinweis darauf, dass Wechselwirkungen die Bausteine in eine günstige Orientierung zwingen, wie das bei gezielt konstruierten Knoten der Fall ist. Eine mögliche Erklärung für den seltsamen Fund sei, dass sich der Knoten direkt auf dem wachsenden Kristall bildet, weil die Struktur der Oberfläche dessen kompakte Form gegenüber offenen Ringen begünstige, heißt es in der Veröffentlichung.

Lars Fischer

ist Redakteur für Geowissenschaften, Chemie und scheinliche Krankheiten.