

# Supramolekyyleista punottiin pärekori

■ **Kansainvälinen kemistiryhmä on kutonut maton, jonka kuteina ja loimina käytettiin orgaanisia nanolankoja. Lopulta kangaspuista kuoriutui kolmiakselinen supramolekyylkori.**

**Kalevi Rantanen**

Yksinkertainen kangas, esimerkiksi räsymatto, koostuu pitkittäisistä langoista eli loimista ja poikittaisista langoista eli kuteista. Samankaltaisen rakenne on tavallisessa pärekorissa. Pitkittäiset ja poikittaiset päreet pujotetaan toistensa lomitse.

Kemiassa lankoina voidaan käyttää molekyylivetjuja. Nanolangoista on rakennettu kaksiakselisia ”teksti-

lejä”, joissa langat ovat 90 asteen kulmassa toisiinsa nähden samoin kuin matossa.

Kansainvälinen tutkijaryhmä on nyt hypännyt kehityksen seuraavalle tasolle luomalla kolmiakselisen kudoksen, jonka kaksi kudelankaa ladotaan päällekkäin. Loimet kulkevat vuoroin kuteiden alta ja päältä. Toisiinsa nähden 60 asteen kulmassa olevien lankojen väliin jää kuusikulmion muotoisia aukkoja.

Periaatteeltaan teknologia muistuttaa yli 7 000 vuotta vanhaa japanilaista korinpuodontaa eli *kagomea*.

Tutkimusta veti Zürichin teknillisen korkeakoulun professori **Helma Wennemers**. Hänen ryhmänsä tutkii muun muassa molekyylilikehikkoja supramolekulaarisessa ja biologisessa kemiassa.

Saksaa edusti synteettisen kemian professori **Klaus Müllen**, joka työ-

kentelee Mainzissa Max Planck -instituutissa ja Johannes Gutenberg -yliopistossa. Müllenin alaa on synteettinen kemia, esimerkiksi moniulotteiset polymeerit.

Mukana oli myös puolalaisen Lodzin yliopiston kemisti **Wojciech Pisula**, joka on selvittänyt supramolekulaaristen rakenteiden itsejärjestymistä, sekä japanilaisen Nagoyan yliopiston professori **Eiji Yashima** kollegoineen. Liekö makrotason mallin eli kagome-rakenteen idea tullut heiltä?

## Molekyylin kutomakone

Japanin *kago* merkitsee koria ja *me* silmiä. *Kagome* on siis kirjaimellisesti ”silmäkori”. Sen silmät tarkoittavat aukkoja loimien ja kuteiden välissä.

Helma Wennemersin supramolekyylilankaan uutuus oli kolmiakselisuuden lisäksi se, että tutkijat hyödynsivät orgaanisia rakennuspalikoita. Ryhmä käytti sekä kuteena että loimina oligoproliini-nimistä kier-

## Tiedeyhteisö kumartaa

Kokonaan orgaanisia kolmiakselisia kudoksia ei ole koskaan tavattu luonnossa. Niiden valmistaminen keinotekoisesti on huomattava askel eteenpäin alueella, jolla muutkin tutkijat ovat tehneet työtä harvinaisuuksien parissa.

Lähtötaso on siis korkea ja kilpailu ankaraa. Sitä merkittävämpää on Helma Wennemersin vetämän tutkijaryhmän saama tunnustus.

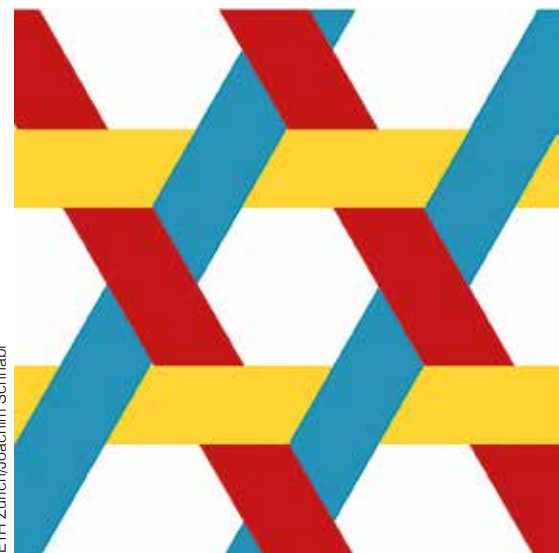
Jo kaksiakselisten kudosten tuottaminen oli iso hyppäys. Berkeleyyn yliopiston kemistin **Omar Y. Yaghin** johtama ryhmä julkaisi vuonna 2016 tutkimuksen panssariverkkoa muistuttavan rakenteen valmistamisesta orgaanisista langoista. Prosessiin osallistui kupa-

riyhdiste, joka sitten poistettiin.

Yaghi kehuu *Chemical & Engineering News* -lehdessä kagomekudosta ”eleganttina topologisesti kudottuna rakenteena” ja ”älykkäänä molekulaarisen kutomisen illustraationa”.

Samassa lehdessä uusinta saavutusta kommentoi myös Northwestern-yliopiston materiaalitutkija **Samuel I. Stupp**. Hänen ryhmänsä tutkii itsejärjestyviä orgaanisia materiaaleja.

Stupp vertaa kagome-rakennetta metallo-orgaanisiin kehikoihin eli mof-rakenteisiin: ”Työ osoittaa, että on mahdollista rakentaa tällaisia supramolekulaarisia rakenteita käyttämättä metalleja tai vaikeita kemiallisia reaktioita.”



ETH Zürich/Leachim Schnabel

**Kagomen periaate selviää parhaiten kuvasta.**



ETH Zürich/Joachim Schnäbeli

**Siinä se on – maailman ensimmäinen kokonaan orgaaninen kolmiakselinen kudos, iloitsevat ETH Zürichin professori Helma Wennemers (oik.) ja tutkija Urszula Lewandowska.**

teistä peptidiä, joka on aminohappoketjun johdos.

Kemiallisena kutomakoneena toimi liuos. Tutkijat lisäsivät proliinioligomeereihin peryleeni-monoimidinimisiä orgaanisia ryhmiä ja laittoivat sitten ainekset yleisesti käytetyn liuottimen tetrahydrofuraanin vesiliuokseen.

Seosta pidettiin tunti 60 asteen lämmössä, ja annettiin sen sitten jäähtyä huoneenlämpötilaan. Molekyylit järjestyivät tällöin itsestään kagome-rakenteeksi.

Oligoproliinit ovat jäykkiä, levy-

mäisiä ”molekyyliliteineitä”. Kudoksen rakentuessa ne pinoutuvat kemiallisesti toistensa päälle. Kokeessa syntyi 2,7 nanometrin mittaisia pätkiä, joiden välissä, vuorotellen ketjun ylä- ja alapuolella oli tyhjiä lovia ”kuteita” varten.

Se, että lopputulos todella muistutti mikrotasolla japanilaista koria, selvisi, kun tutkijat analysoivat sen rakenteen.

Ryhmä otti ensin kuvat läpäisy-elektronimikroskoopilla ja atomi-voimamikroskoopilla. Hipaisevan heijastuksen laajakulmaisella rönt-

gensironnalla eli Giwaxs-tekniikalla tutkijat varmistivat, että oli syntynyt kagomelle tyypillinen kuusikulmio, jonka halkaisija oli noin kolme nanometriä.

### **Kemia kohtaa geometrian**

Makrotason kagome-rakenteen voi helposti tehdä itsekkin vaikkapa paperiliuskoista. Mallia voi katsoa kuvasta.

On jännittävää nähdä, että kahdenlaisien kuteiden parit ovat epävakaita,

» » »

# Kari Rissanen panee molekyyliä keskustelemaan

Suomessa supramolekyyliä on tutkinut eniten akatemiaprofessori **Kari Rissanen** ryhmä Jyväskylän yliopistosta. Helma Wennemersin vetämän hankkeen tulokset kiinnostavat suomalaistutkijaa.

”Ali, yli, ali, yli. Tekniikan hallinta on tosi vaikeaa”, Rissanen sanoo ja viittaa omiin solmututkimuksiinsa.

Hän julkaisi vuonna 2012 Edinburghin yliopistossa työskentelevien kollegojensa kanssa tutkimuksen viisinkertaisesta molekyyliisolmusta, joka sekkin sisältää ylityksiä ja alitukia.

Supramolekulaarinen kemia on Rissanen määritelmän mukaan molekyylien kasautumien kemiaa. Arkipäivän esimerkkejä supramolekulaarisista rakenteista ovat geelit, esimerkiksi hillot.

Alan tutkijat panevat molekyyliä toimimaan ohjatussa vuorovaikutuksessa.

”Suunnittelemme siis sitä, miten molekyyliä keskustelevat toistensa kanssa.”

Keskustelun tuloksena voi syntyä vaikkapa rakenne, jossa vain molekyylin toinen puoli reagoi.

Supramolekulaarisen kemian, molekyylikoneiden ja nanotekniikan rajat ovat liukuvat, ja tutkijat ylittävät niitä koko ajan.

”Supramolekyylikemia ja molekulaariset koneet ovat samaa aluetta. Molekulaarisia koneita rakennettaessa molekyyliä pujotetaan renkasiin”, Rissanen kuvailee.

Supramolekyylikemia sai nimensä alan uranuurtajalta **Jean-Marie Lehniltä**, joka yhdessä kahden muun tutkijan kanssa palkittiin vuoden 1987 Nobelinolla. Vuonna 2016 kemian Nobelin vei molekyylikoneiden kehittäjäkolmikko **Jean-Pierre Sauvage, Fraser Stoddart ja Bernard Feringa**.

Kari Rissanen on tehnyt yhteistyötä molempien ryhmien kanssa. Yhdessä Lehnin kanssa hän julkaisi jo vuonna 1995 tutkimuksen rotaksaanityypin multimetallikompleksien itsejärjestäytymisestä.

Rotaksaani koostuu kahdesta sisäkkäisestä molekyylistä. Renkaan muo-

toisen molekyylin sisään pujotetaan akselimolekyyli samaan tapaan kuin lanka neulansilmään.

## Lääkkeet nanokapseliin

Reilun parinkymmenen vuoden mittaan Rissanen ryhmälle on kertynyt kokemusta monenlaisista supramolekulaarisista rakenteista.

Tänä syksynä väitellyt **Lotta Turunen** paneutuu halogeenisidoksen hyödyntämiseen itsejärjestäytyvien nanokokoisten molekyyliysteemiä rakenteina.

Ryhmä on tutkinut paljon halogeenisidosta, joka on yksi heikoista kemiallisista sidoksista. Turunen rakensi väitöstyössään kavittaneja, kuppimaisia makromolekulaarisia muotoja. Työ loi hyvän pohjan jatko-

tutkimuksille.

Tällä hetkellä Kari Rissanen erityisen mielenkiinnon kohteena ovat kapselit. Ryhmän tavoitteena on saada aikaan halkaisijaltaan 1–2 nanometrin kapseleita.

”Vaikka supramolekyylikemian suorat sovellukset ovat toistaiseksi vähäisiä, yksi esimerkki niistä on lääkeaineiden kuljetus molekulaarisen kapselin sisällä”, Rissanen kertoo.

Hän oli mukana jo vuonna 2010 julkaistussa tutkimuksessa, jossa selvitettiin Janus-dendrimeerien käyttöä lääkeaineiden kuljettimina.

Yksi tutkimusidea on molekyylin kokoinen kytkin, jossa yksi molekyyli olisi yksi bitti.

”Tähän on tosin vielä matkaa. Toistaiseksi kytkiminä on saatu toimimaan vasta suuria molekyylijoukkoja.”

Jyväskylän yliopiston Kari Rissanen on suomalaisen supramolekyylikemian suunnannäyttäjä.





samoin loimien ja yhdenlaisen kuteen parit. Liuskat vain lepäävät toistensa päällä.

Jos halutaan vakaa rakenne, tarvitaan kaikki kolme liuskatyyppiä. Tällöin loimet sitovat kuteet toisiinsa. Rakennetta on vaikea selittää sanoin, mutta malli on helppo valmistaa.

Tutkijat puhuvat supramolekulaarisesta kudoksesta: atomeista kootaan molekyyliä ja molekyyleistä supramolekyyliä. Kudottuja rakenteita – tieteen slangilla ilmaistuna kudottuja topologioita – esiintyy yleisesti makrotason rakenteissa tekstiileistä kalaverkkoihin ja koreihin.

Kolmen langan rakenteita on monenlaisia, esimerkiksi Borromeon renkaat. Jos yksi rengas poistetaan, kaksi muutakin irtoavat toisistaan. Sama periaate on palmikossa: letti hajoo, jos yksikin langoista vedetään pois.

Kemiallinen kolmen polymeerin kagome-kudoskin osoittautui suhteellisen lujaksi ja vakaaksi. Kolmiakselisen kudoksen Yongin moduuli eli elastinen kerroin oli 1,7 gigapascalia, kun se erillisellä langalla oli 0,3 gigapascalia.

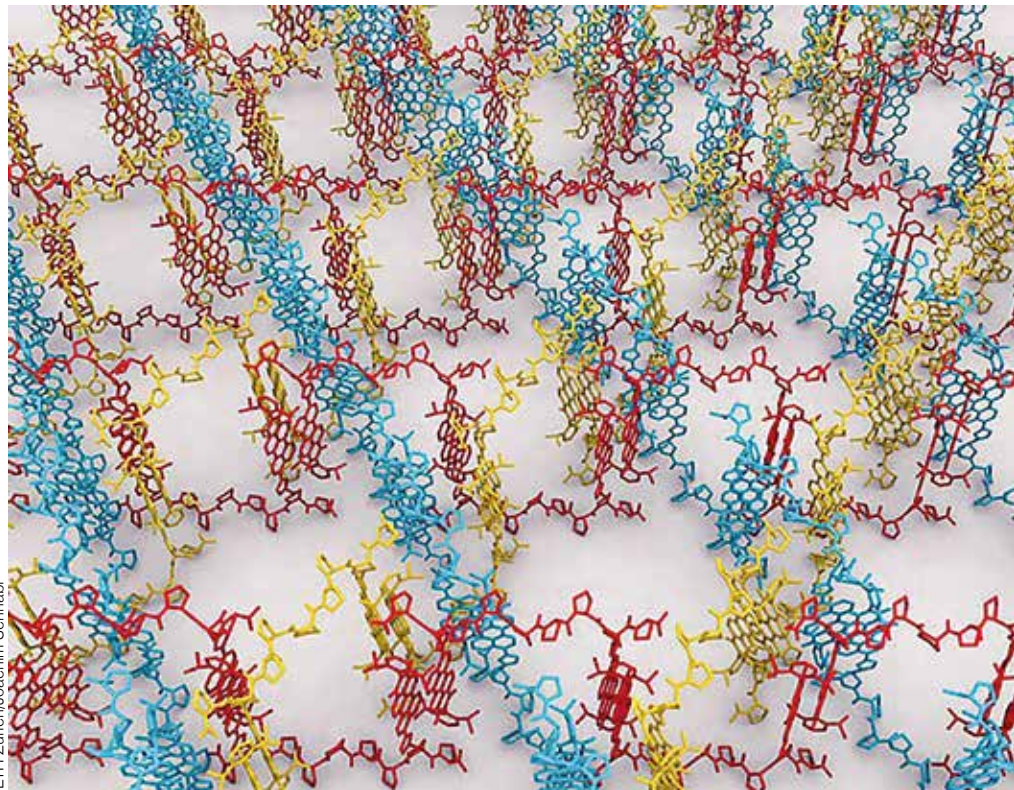
Myös kylmäkuivauskestävyys parani. Kudos kesti myös vesi- ja tolueni-liuottimia.

### Paljon mahdollisuuksia

Kaupallisissa tuotteissa molekyylikankaita tai muuta supramolekulaarista kemialla ei ole vielä hyödynnetty, mutta mahdollisina sovelluksina on mainittu esimerkiksi uudet sensorit, lääketieteellinen kuvantaminen, metallien erottaminen malmeista, ydinjätteiden käsittely ja lääkkeiden kuljetus elimistössä.

Kagome-kudoksen valmistajat testasivat laboratoriossa nanopartikkelien sijoittamista korin silmiin. Hiukkaset he valmistivat syntetisöimällä iridiumia Ir(acac)(COD)-lähtöaineesta.

Tutkijat arvelivat, että suhteellisen luja kudoksesta estäisi hiukkasia takertumasta toisiinsa, mikä usein on ongelma metallisten nanohiukkasten synteesissä. Näin kävikin. Elektromikroskooppikuvat ja kemialliset



ETH Zürich/Joachim Schnabel

Molekyyliytösolla kagome-rakenne näyttää tältä.

## Tieteen viihdekäyttäjät luovat uutta

Tekstiiliteknologiassa hyödynnetään kutomisen ja punomisen lisäksi solmuja ja solmintaa.

Manchesterin yliopiston tutkijaryhmä kertoi tammikuussa 2017 palmikoinensa kahdeksankertaisen molekyyli-solmun rautayhdisteiden avulla. Solmu on suljettu silmukka, jossa on 192 atomia ja jonka pituus on noin 20 nanometriä.

Matemaatikkojen mukaan mahdollisia solmuja on miljardeja. Monilla niistä on fysikaalisia teknisiä sovelluksia, joista suurinta osaa on mahdoton vielä arvata.

Nykyinen supramolekyylikemia muistuttaa sähköstatiikan tutkimusta 1700-luvulla. Kokeet edustivat nykytermein *uteliaisuusveitoista tutkimusta*. Ajan termi oli *physique amusante* eli hupifysiikka.

testit osoittivat, että hiukkaset olivat sijoittuneet säännöllisesti kudokseensa.

Hanketta vetänyt Helma Wennemers uskoo, että kemiallisen kagomen tulevaisuuden sovelluksia voisi-

Staattisella sähköllä tehtiin pitkään kokeita salongeissa ja muutamissa laboratorioissakin. Koekelijat eivät voineet edes aavistaa, mitä hupifysiikasta myöhemmin kehittyisi.

Nykyistä supramolekyylikemiaa voisi vastaavasti nimittää hupikemiaksi. Vakavia teknologioita on – ei aina mutta usein – edeltänyt huvi.

Ennen tämän päivän älypuhelimia oli 1920-luvun radioamatööritoiminta. 2000-luvulla 3d-printtausta harrastavat maakarit raivaavat tietä teolliselle tulostukselle.

Uskallan myös olettaa, että kemisteistä on toisinaan yksinkertaisesti hauskaa rakentaa jännittäviä asioita supramolekyyleistä.

**Kalevi Rantanen**

vat olla katalyytit, sensoriteknologia ja kaasujen käsittely. □

Kirjoittaja on vapaa tiedetoimittaja.  
kalevi.rantanen@kolumbus.fi