

NICKT KOVALENTE WECHSELWIRKUNGEN

Verbunden werden auch die Schwachen mächtig

Über Gestalt und Verhalten von Molekülen bestimmen oft Kräfte, die längst nicht so stark sind wie echte chemische Bindungen.

VON ROALD HOFFMANN

Schon immer hatte ich eine Schwäche für starke Bindungen und energiereiche Reaktionen, weil sie einfach zu beobachten und zu verstehen sind. Sie lassen Feuer brennen und bilden die Basis für einen Großteil der industriellen Chemie. Starke Bindungen halten zum Beispiel das Methanmolekül (CH_4) zusammen. Darin teilen sich das Kohlenstoff- und ein Wasserstoffatom jeweils ein Elektronenpaar. Chemiker bezeichnen das als kovalente Bindung. In Salzen wie Natriumchlorid liegen dagegen Ionen vor, die sich elektrostatisch anziehen. Deshalb spricht man hier von einer ionischen Bindung. Auch sie ist sehr stark.

Vieles in der Welt um und in uns beruht jedoch auf subtileren atomaren und molekularen Wechselwirkungen, die zehn- bis hundertmal schwächer sind. Stellen Sie sich vor, Sie tauchen einen Pinsel ins Wasser oder sehen in einem Hollywoodklassiker, wie der Filmstar Esther Williams in den Pool springt – was sie stets mit aufregender Lässigkeit und einer tollen Frisur tat. Wenn der Pinsel oder die »badende Venus« wieder aus dem Wasser hochkommen, kleben die Haare aneinander. Instinktiv würde man sagen, das liege daran, dass sie nass sind. Aber Vorsicht: Schauen Sie den Pinsel unter Wasser an – die Haare stehen voneinander ab, und nasser geht es wohl kaum.

Die Nässe kann daher nicht für das Verklumpen verantwortlich sein. Verursacht wird es vielmehr durch die schwachen Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Wassermolekülen,

die auf den Haaren verblieben sind und diese einschließen. Der Zusammenhalt zwischen ihnen äußert sich makroskopisch als so genannte Oberflächenspannung. Diese sorgt unter anderem dafür, dass sich in den Wolken Wassertropfen bilden und Taumelkäfer auf Teichen nicht untergehen. Der britische Physiker Charles Vernon Boys (1855–1944) hat dafür einst den schönen Ausdruck »Wasserhaut« geprägt.

Solche schwachen Bindungen sind allgegenwärtig, und das verleiht ihnen eine ungeahnte Macht. So beeinflussen sie im Fall von Wasser die Geologie und das Klima der gesamten Erde. In Körperzellen entscheiden sie maßgeblich darüber, wie sich Proteine falten. Außerdem verbiegen sie die Erbsubstanz DNA zur imposanten wendeltreppenartigen Doppelhelix. All das machte mich letztthin wankend in meiner Vorliebe für hohe Energien.

Die kumulative Macht von kleinen Effekten

Was aus einem Blickwinkel groß erscheint, kann aus einem anderen klein sein, und Energie lässt sich auf vielerlei Art messen. Unter hohen Energien verstehe ich solche von mindestens einem Elektronenvolt pro Molekül. Das entspricht 23,1 Kilokalorien oder 96,5 Kilojoule pro Mol, wobei ein Mol gleich der Atom- oder Molekülmasse in Gramm ist und $6,022 \cdot 10^{23}$ Teilchen enthält. Ein Photon aus dem gelben Bereich des Spektrums hat eine Energie von ungefähr 2,1 Elektronenvolt. Die Wasserstoffbrücken, welche die DNA-Basen-

paare in meinem Körper zusammenhalten, sind dagegen um etwa eine Zehnerpotenz schwächer.

In der theoretischen Chemie suchte ich nach Molekülen, deren spezielle Anordnung von Bindungen mindestens ein Elektronenvolt stabiler ist als jede andere Konfiguration. Desgleichen interessierte ich mich für Reaktionen, deren Aktivierungsenergie – die am Start zu überwindende Barriere – wenigstens ein Elektronenvolt unter der jeder konkurrierenden Umsetzung lag, so dass sie viel leichter abliefen.

Um die Ausgangsstoffe und Produkte einer chemischen Reaktion theoretisch zu beschreiben, braucht man die Quantenmechanik; denn die schrödingersche Wellengleichung liefert die Energien der entsprechenden Materiewellen. Ich glaube, der eigentliche Grund, warum ich große Energiewerte den kleinen vorzog, war mein Unvermögen, diese äußerst komplizierte Gleichung exakt zu lösen. Ich beschränkte mich auf grobe Näherungen und erhielt die Energien deshalb nur auf etwa ein Elektronenvolt genau. Für Reaktionen mit hohem Energieumsatz ist das gut genug.

Bei alledem wusste ich natürlich, dass auch wesentlich kleinere Energiedifferenzen bei fundamentalen molekularen Prozessen – etwa in den Körperzellen – eine entscheidende Rolle spielen können. Durch die Summierung vieler winziger Unterschiede gelingt es der Natur, solche Vorgänge präzise zu steuern. Das gilt zum Beispiel für Proteine, die als Werkzeuge für das Knüpfen und



PICTURE ALLIANCE



PICTURE ALLIANCE / HARVEY FENWICK PICTURE LIBRARY

Filmstar Esther Williams demonstrierte als »badende Venus« einst glamourös das Wirken schwacher Kräfte. Unter Wasser schwebt ihr Haar frei (rechts), aber wenn sie auftaucht, klebt es wegen der durch Wasserstoffbrückenbindungen vermittelten Oberflächenspannung zusammen (links).

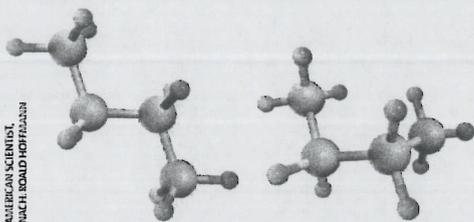
Lösen von Bindungen dienen. In diesen hochkomplexen Molekülen aus mehr als 100 Aminosäuren schaffen kleine Unterschiede bei der Faltung und Variationen bei den Komponenten äußerst fein abgestimmte Andockstellen für die jeweiligen Reaktionspartner.

Über die Summe von winzigen Wechselwirkungen kann die Natur zum Beispiel exakt einstellen, wie schnell eine Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung (C-C) gespalten wird, in welcher geometrischen Anordnung sich Sauerstoff (O₂) an ein Substrat anlagert oder wann eine Nervenzelle ein Signal aussendet. Zwar bietet die Biologie auch Raum für große Energiepakete: Man denke nur an die zwei bei der Fotosynthese aufgenommenen Lichtquanten. Doch binnen Kurzem verteilt sich dieser heftige

Energiestoß auf eine Kaskade von vielen kleinen Umsetzungen. Diese Aufteilung maximiert zugleich den Wirkungsgrad des Gesamtprozesses und sorgt so dafür, dass ein Höchstmaß der in den Lichtquanten steckenden Energie in Adenosintriphosphat (ATP), den Energieträger der Zelle, umgewandelt wird. Aber auch in der Technik gewinnt die Addition von winzigen Effekten zu etwas Großem zunehmend an Bedeutung, sei es bei Anwendungen der Nanotechnologie oder der Entwicklung von Quantencomputern.

Für die Wasserstoffbrückenbindung, die nasse Haare aneinanderkleben lässt, braucht es ein Wasserstoffatom, das mit einem sehr auf Elektronen erpichteten (»elektronegativen«) Element wie Sauerstoff oder Stickstoff verknüpft

ist. Dieses erhebt deshalb einen größeren Anspruch auf das gemeinsame Elektronenpaar der kovalenten Bindung und zieht es weiter zu sich herüber. Das verleiht dem Wasserstoff eine schwach positive Ladung. Gerät er nun in die Nähe einer negativen Ladung, typischerweise das einsame Elektronenpaar eines benachbarten Sauerstoff- oder Stickstoffatoms, kommt es zu einer elektrostatischen Anziehung zwischen beiden. Das ist zumindest die in Chemikerkreisen übliche Erklärung der Wasserstoffbrückenbindung. Ich bin da anderer Ansicht, aber das zu erörtern, würde hier zu weit führen. Die Energie einer solchen Wechselwirkung beträgt im Allgemeinen weniger als fünf Kilokalorien pro Mol oder 0,2 Elektronenvolt.



AMERICAN SCIENTIST, NACH RONALD HOFFMANN

Durch eine Rotation um die frei drehbare mittlere C–C-Bindung geht beim Butan (C_4H_{10}) die *anti*- (links) in die *gauche*-Form (rechts) über.

Außer den Wasserstoffbrücken gibt es noch andere kleine Kräfte. Dazu zählen etwa die multipolaren Wechselwirkungen, bei denen eine dauerhafte Asymmetrie der Elektronenverteilung im Molekül für eine elektrostatische Anziehung oder Abstoßung sorgt. Eine wichtige Rolle in der Natur spielen außerdem die so genannten Dispersionskräfte, die nach ihrem Entdecker, dem niederländischen Physiker Johannes Diderik van der Waals (1837–1923), auch Van-der-Waals-Wechselwirkungen heißen. Sie sind die Ursache dafür, dass Gase sich beim Abkühlen irgendwann verflüssigen und bei genügend tiefen Temperaturen schließlich zu einem Festkörper erstarren – jedenfalls in den allermeisten Fällen.

1930 lieferte der deutsch-amerikanische Physiker Fritz London (1900–1954) eine quantenmechanische Erklärung für diese Wechselwirkungen, weswegen man manchmal auch von londonschen Dispersionskräften spricht. Physikalisch beruhen sie darauf, dass eine vorübergehende Schwankung der Elektronenverteilung in einem Atom eine lokale Asymmetrie der Elektronen bei seinem unmittelbaren Nachbarn verursacht. Die Elektronen der Wechselwirkungspartner stimmen ihre Bewegungen also aufeinander ab. Daraus resultiert eine Anziehungskraft, die mit der 6. Potenz des Abstands zwischen den beteiligten Atomkernen abfällt.

Die Stärke der Dispersionskräfte richtet sich grob danach, wie groß die Oberfläche der jeweiligen Atome oder Moleküle ist. Bei zwei Heliumatomen sind sie deshalb winzig, weshalb dieses Element bei extrem tiefen Temperatu-

ren zwar flüssig, aber unter Normaldruck nie fest wird. Anders verhält es sich bei ausgedehnten Molekülen wie den Kohlenwasserstoffen im Kerzenwachs. Trotzdem stellt auch hier der Abfall mit $1/R^6$ sicher, dass die Anziehung nur dann wirkt, wenn zwei Atome sich sehr nahe kommen.

Warum Kohlenwasserstoffe gerne kuscheln

Unverzweigte langkettige Kohlenwasserstoffe – fachsprachlich auch Alkane genannt – gehören zu den einfachsten organischen Molekülen. Ihre allgemeine Formel lautet $CH_3(CH_2)_nCH_3$. Sie kommen zum Beispiel im Benzin vor, wo sie einen Wert von n um die 6 haben. Mit steigendem n gelangt man zu Dieseltreibstoff, Kerosin, Öl und Schmiermitteln. Bei noch höheren Werten sind Alkane schließlich fest. Dann kann man sie praktisch zu nichts mehr gebrauchen außer für Kerzenwachs.

Bei solchen Kohlenwasserstoffen entscheiden schwache Wechselwirkungen über die genaue räumliche Anordnung der Atome im kettenförmigen Molekül und damit über dessen äußere Form. Denn Alkane enthalten frei drehbare C–C-Bindungen. Rotationen um diese Bindungen führen zu so genannten Konformationen, die jeweils leicht unterschiedliche Energien haben. Chemiker interessieren sich für die spezielle Gestalt eines Moleküls, weil diese gewissermaßen Teil seiner Persönlichkeit ist, das heißt sein Verhalten und seine Reaktionen beeinflusst.

Im Innern einer Kohlenwasserstoffkette haben Abschnitte aus vier Kohlenstoffatomen jeweils die Wahl zwischen einer gestreckten »*anti*-Konformation« und zwei gewinkelten Formen, die spiegelbildlich zueinander sind und als *gauche*-Konformationen bezeichnet werden (Bild oben). Die Energiedifferenz zwischen den beiden Typen beträgt nur eine Kilokalorie pro Mol. Das entspricht gerade einmal 1/50 der Energie eines Photons, das bei der Fotosynthese vom Chlorophyllmolekül absorbiert wird. Um so viel ist die *gauche*-Konformation energiereicher als die gebogene *anti*-Form.

Der Unterschied zwischen den beiden Konformeren beruht auf einer Drehung um 120 Grad um die mittlere C–C-Bindung. Hier macht sich eine weitere schwache Wechselwirkung bemerkbar, welche die Molekülgeometrie beeinflusst. Über deren genaue Natur sind sich meine Theoretikerkollegen immer noch uneins. Gemeinhin ist von einer »sterischen« Hinderung die Rede, weil sich die an dem C–C-Gerüst sitzenden Wasserstoffatome bei der Drehung räumlich etwas stören. Dadurch besteht eine kleine Energiebarriere für die Rotation in Höhe von etwa drei Kilokalorien pro Mol.

Für die Frage, welche Konformation ein Alkan einnimmt, spielt außer der Energie aber auch die Entropie eine Rolle. Diese spiegelt den Grad der Unordnung im Molekül wider, wobei ein hoher Wert begünstigt ist. Da es zwei *gauche*-Formen gibt, repräsentieren diese einen weniger geordneten Zustand als die nur in einer Version existierende *anti*-Konformation und werden daher von der Entropie bevorzugt. Folglich dürfte nur am absoluten Temperaturnullpunkt bei $-273,15$ Grad Celsius ausschließlich die eingefrorene *anti*-Konformation von unverzweigtem Butan vorliegen. Ansonsten gibt es stets genügend aus molekularen Stößen stammende Energie, so dass zu einem gewissen Prozentsatz auch die *gauche*-Konformation auftreten sollte.

Zu guter Letzt spielen – und damit komme ich zum eigentlichen Punkt – auch Dispersionskräfte eine entscheidende Rolle. Zur Veranschaulichung betrachte man zwei Konformationen des längerkettigen unverzweigten Alkans $C_{18}H_{38}$ (Bild rechts). Die eine ist die gestreckte *all-anti*-Form. Die andere gleicht einer Haarnadel, wobei zwei *gauche*-Drehungen für die scharfe Biegung in der Mitte sorgen.

Dieser Knick kostet Energie, aber nur ganz wenig: Der Preis pro *gauche*-Drehung beträgt, wie erwähnt, etwa eine Kilokalorie pro Mol. Doch durch die Biegung kommen die beiden Kettenhälften nun seitlich nebeneinander zu liegen. Zwischen ihnen wirken deshalb anziehende Dispersionskräfte, die der

gestreckten *all-anti*-Form versagt bleiben. So klein sie im Einzelnen auch sein mögen, in der Summe geben sie irgendwann den Ausschlag: Der Gewinn an Energie durch die Dispersionskräfte im gebogenen Molekül überwiegt bei länger-kettigen Alkanen den Verlust durch die *gauche*-Konformationen. Das Molekül, von dem man bei oberflächlicher Betrachtung denken könnte, es sei gestreckt, bevorzugt in Wahrheit also manchmal die Haarnadelform!

Meines Wissens war es Jonathan Goodman von der University of Cambridge (England), der diese Idee 1999 als Erster zu Papier gebracht hat. Theoretische Überlegungen aus seiner und anderen Forschungsgruppen ergaben, dass der Übergang von einer gestreckten zu einer gebogenen (oder noch stärker verknäulten) Konformation für Moleküle der Form $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3$ etwa bei $n=16$ stattfindet, also bei 18 Kohlenstoffatomen. Der experimentelle Beweis dieser Hypothese gelang vor gut zwei Jahren Nils O.B. Lüttschwager und seinen Kollegen an der Universität Göttingen.

Ein recycelbares molekulares Filter

Schwache Bindungskräfte spielen aber nicht nur in der Natur eine große Rolle, sondern lassen sich auch für neuartige Untersuchungsmethoden nutzen. Das Große vom Kleinen zu trennen ist

sehr wichtig in der Wissenschaft. Das geschieht zum Beispiel bei der Gel-elektrophorese oder beim Zentrifugieren. Die Entwicklung von Nanofiltern hat neue Wege eröffnet, um schnell kleine Teilchen von noch kleineren abzusondern, aber bis vor Kurzem wurden schwache Bindungen dabei nicht genutzt, weil darauf basierende Materialien gewöhnlich instabil sind. Doch 2011 gelang es Boris Rybtchinski und seinen Mitarbeitern am Weizmann Institute of Science in Rehovot (Israel), ein Nanofilter herzustellen, das nur durch schwache Wechselwirkungen zusammengehalten wird. Es hat den weiteren Vorteil, wiederverwertbar zu sein.

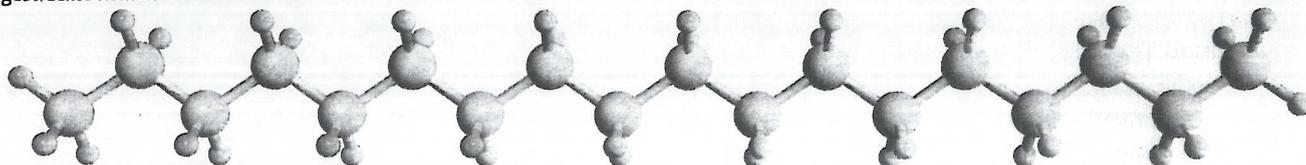
Um dieses Nanofilter zu erhalten, gossen die israelischen Wissenschaftler die Lösung eines Moleküls – nennen wir es PP2b, den komplizierten systematischen Namen will ich Ihnen ersparen – auf eine herkömmliche Membran. Dort entstand daraus ein farbiges Gel, das kleine Nanoteilchen hindurchtreten ließ und größere zurückhielt. Bei Zugabe einer Mischung aus Wasser und Ethanol – der Alkoholgehalt entsprach dabei dem eines guten Wodkas – löste sich das Gel wieder auf und passierte zusammen mit den großen Partikeln die Membran. Beide ließen sich anschließend leicht voneinander trennen, so dass das PP2b bereit für den nächsten Einsatz war.

Die Magie solcher supramolekularen Polymere beruht auf einer ausgewogenen Balance zwischen hydrophoben und hydrophilen Wechselwirkungen, die eine Abneigung oder Vorliebe für eine wässrige Umgebung widerspiegeln. Ist ein Teil eines Moleküls polar, liegen dort also positive und negative Ladungen räumlich getrennt vor, dann sucht dieser Teil die Nähe von Wasser, während ein unpolares Molekülsegment sie eher meidet und stattdessen ein fettiges Milieu bevorzugt. Die Funktion von Seifen und Tensiden etwa beruht auf Bereichen mit hydrophoben und hydrophilen Wechselwirkungen. Eine solche Balance ist auch für die Herstellung manch anderer guter Dinge in dieser Welt nützlich, zum Beispiel Majonäse.

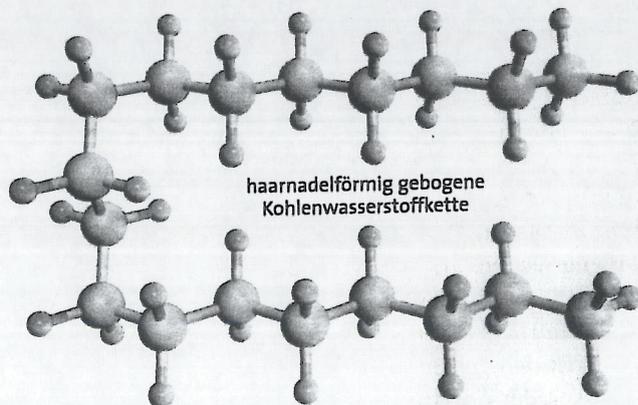
Die plättchenartigen Kohlenwasserstoffringe in der Mitte von PP2b (siehe Bild S. 76) sind unpolar, während der $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ -Teil, der sich durchschnittlich 19-mal wiederholt, den polaren, wasserfreundlichen Teil bildet. In vielen Lösungsmitteln, darunter auch das häufig verwendete THF (Tetrahydrofuran), liegt PP2b als isoliertes Molekül mit zwei Schwänzen vor. Aber in Gegenwart von großen Wassermengen kommen die hydrophilen und hydrophoben Wechselwirkungen zum Tragen. Die Wassermeidenden Plättchen rücken dann dicht zusammen und bilden Aggregate,

Weil die *gauche*-Konformation energiereicher ist als die *anti*-Form, sollte der langkettige Kohlenwasserstoff $\text{C}_{18}\text{H}_{38}$ vorzugsweise als gestrecktes Molekül (unten) vorliegen. Bei einer haarnadelförmig gebogenen Anordnung der Kette treten jedoch anziehende Dispersionskräfte zwischen den nebeneinanderliegenden Molekülhälften auf. Deshalb ist diese Konformation in Wahrheit energetisch günstiger.

gestreckte Kohlenwasserstoffkette

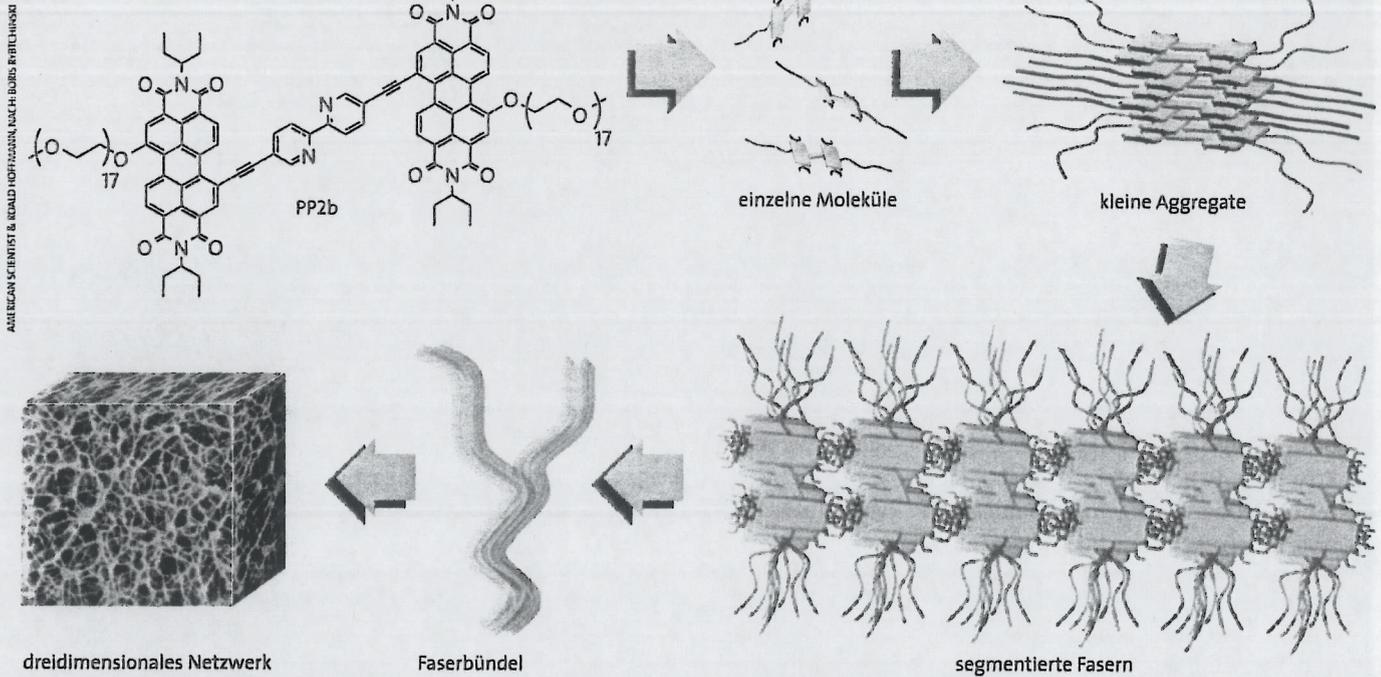


AMERICAN SCIENTIST, NACH: ROALD HOFFMANN



haarnadelförmig gebogene Kohlenwasserstoffkette

AMERICAN SCIENTIST, NACH: ROALD HOFFMANN



Die Substanz PP2b kann als Nanofilter fungieren, weil sie in Lösung bei Zugabe von Wasser ein Fasernetz bildet. Die Aggregation der Einzelmoleküle zu einem dreidimensionalen Geflecht kommt

dadurch zu Stande, dass hydrophobe (Wasser abweisende) Plättchen (gelb) und hydrophile (Wasser anziehende) Schwänze (blau) jeweils miteinander und mit Wasser wechselwirken.

die sich mit ihren Ethylenglycolschwänzen schließlich zu Fasern zusammenlagern. Bündel aus diesen Fasern ergeben dann ein robustes Netzwerk, das bei Temperaturen bis etwa 70 Grad Celsius beständig ist: das Nanofilter.

Von der molekularen zur makroskopischen Ebene

Nach einigem Schwanken bin ich schlussendlich doch bei meiner Vorliebe für große Energien geblieben. Ich betrachte einfach gern einzelne Moleküle bei ihren Kollisionen miteinander, wobei Bindungen gebrochen und geknüpft werden. Mein Hang zum Großen und Besonderen – und mein Widerwille gegen die Berechnung von Mittelwerten über Milliarden von molekularen Trajektorien – hat jedoch seinen Preis. Ich gelange auf diese Weise nicht von der Ångström-Skala der Moleküle in die makroskopische Welt, wo die praktischen Resultate der Chemie zu Hause sind. Ferromagnetismus und Viskosität oder Esther Williams' Wechselwirkung mit Wasser bleiben mir für immer verschlossen.

Und klar ist auch, dass die kleinen Wechselwirkungen nicht wirklich vernachlässigt werden können, nur weil ein beschränkter Theoretiker mit unzulänglichen Werkzeugen beschließt, dass er dort nichts ausrichten kann. Die Natur wird schließlich beherrscht von der Summe winziger Effekte. Wie könnte es auch anders sein in einer Welt, wo man für einen einzigen erfrischenden Schluck Wasser $6 \cdot 10^{23}$ Moleküle braucht?

Das Umlagern von vielen kleinen Dingen führt zum Wandel, nicht der komplette Umbau großer Einheiten. Das hat die Evolution schon vor Jahr-millionen entdeckt, und es gilt sogar in der Politik, wo kleine Beiträge vieler Menschen bedeutende Veränderungen herbeiführen können – sei es bei der Abschaffung der Sklaverei, dem Fall der Berliner Mauer, der Gleichstellung von Frauen oder der Reduktion von Autoabgasen. Was der große Freiheitsdichter Friedrich Schiller einst dazu dachte, verrät übrigens die Überschrift meines Artikels, die ich aus seinem »Wilhelm Tell« entlehnt habe. ~

DER AUTOR



Roald Hoffmann ist emeritierter Frank H.T. Rhodes Professor of Humane Letters der Cornell University in Ithaca (New York) und Träger des Chemie-nobelpreises 1981.

QUELLEN

De Greef, T. F. A. et al.: Supramolecular Polymerization. In: Chemical Reviews 109, S. 5687–5754, 2009
 Goodman, J.M.: What Is the Longest Unbranched Alkane with a Linear Global Minimum Conformation? In: Journal of Chemical Information and Computer Sciences 37, S. 876–878, 1997
 Krieg, E. et al.: A Recyclable Supramolecular Membrane for Size-Selective Separation of Nanoparticles. In: Nature Nanotechnology 6, S. 141–146, 2011
 Lüttschwager, N. O. B. et al.: Das letzte Alkan mit gestreckter Grundzustandskonformation. In: Angewandte Chemie 125, S. 482–485, 2013

© American Scientist

Dieser Artikel im Internet: www.spektrum.de/artikel/1318449