

Guinness-Moleküle: die Suche nach den stabilsten Strukturen

Martin A. Suhm*



Martin A. Suhm
Professor für
Physikalische Chemie
Universität Göttingen

Jedes interessierte Kind kennt den höchsten Berg der Welt – Mt. Everest –, und viele können auch die tiefste Rinne – den Marianengraben – nennen. In geologischen Zeiträumen sind diese natürlichen Maxima und Minima auf der zweidimensionalen Erdoberfläche nicht sonderlich stabil – wie steht es daher um zeitlose molekulare Pendants? Welche stabilste Molekülstruktur gehört zur Summenformel $C_6H_{12}O_6$? Niemand weiß das so genau, aber Traubenzucker ist es bestimmt nicht. Die Suche nach der energetisch stabilsten Struktur zu einer gegebenen atomaren Zusammensetzung ist weder Teil des informativen Wiley-VCH-Buchs „Chemie-Rekorde“ noch anderer populärer Rekordlexika. Die Gewinner – und es gibt für jede akzeptable Summenformel genau einen – könnte man dennoch Guinness-Moleküle nennen. Sie mögen etwas weniger spektakulär daherkommen als möglichst energiereiche Strukturen, aber auf dem aktuellen Gebiet der chemischen Energieumwandlung sind sie ebenso wichtig. Natürlich sollte man in der Chemie die Dinge präzise definieren. Ein sinnvoller Bezugspunkt ist das isolierte Molekül oder das Molekülsoziat bei sehr tiefen Temperaturen, damit Umgebungs- und Packungseffekte sowie entropische Effekte nicht als Spielverderber auftreten. In der Chemie sollte man bei der Isomerisierung gewiss auch Elementumwandlungen unberücksichtigt lassen.

Naheliegende Antworten?

In einer Reihe von Fällen ist die Antwort offensichtlich. Niemand würde dem Wassermolekül die Rolle als stabilste Verbindung der Summenformel H_2O streitig machen. Auch bei $H_{10}O_5$ herrscht Einigkeit darüber, dass es eine flexible wasserstoffverbrückte Ringstruktur aus fünf Wassermolekülen ist. Bei $H_{12}O_6$ dürften inzwischen die meisten Experten darin übereinstimmen, dass es sich um eine Käfigstruktur handelt, allerdings in denkbar enger Kon-

Ein Guinness-Molekül ist die energetisch stabilste Struktur zu einer gegebenen chemischen Summenformel

kurrenz zu anderen supramolekularen Anordnungen. Dies ist einer der Fälle, in denen man sicherstellen sollte, dass die Temperatur tief genug ist und die Nullpunktsschwingungsenergie der Kerne berücksichtigt wird. $(CO_2)_n$ ist ein anderes Beispiel, bei dem man sich um Bindungsisomerie keine Gedanken machen muss, lediglich um die gegenseitige Anordnung der molekularen Bausteine. Dasselbe gilt natürlich auch für die methodisch motivierte und herausfordernde Suche nach der stabilsten Struktur atomarer Lennard-Jones-Cluster mit einer großen Zahl an Zentren.

Ein weniger offensichtliches und doch elementares Fallbeispiel sind die gesättigten Kohlenwasserstoffe, C_nH_{2n+2} . In ihrer unverzweigten Form gibt es bei $n = 18$ oder 19 einen Konformationswechsel von der gestreckten Kette zur Haarna-

del. Aber durch Kettenverzweigung – eine Option ab $n = 4$ – sind noch niedrigere Energien möglich. Es wäre daher instruktiv, aus der Konkurrenz zwischen Bindungsstärke, sterischem Anspruch, intramolekularer Dispersionswechselwirkung und anderen Elektronenkorrelationseffekten das stabilste verzweigte Alkan als Funktion der Zahl der Kohlenstoffatome zu ermitteln.

Von der Astrochemie zur Fermentation

Wozu soll diese Suche nach dem „Guinness“-Molekülisomer nun gut sein? Einige Astrochemiker denken in solchen Kategorien, wenn sie nach Molekülen im interstellaren Raum Ausschau halten. Eine Regel mit Ausnahmen besagt, dass die stabilsten Moleküle die größte Häufigkeit aufweisen (*Astrophys. J.* **2009**, 696, L133), obwohl kinetische Kontrolle hier unzweifelhaft ein Wörtchen mitzureden hat. Pyrolytische und biotechnologische Prozesse, z. B. in anaeroben Biomasse-Brennstoff-Umwandlungen, können über die Energieskala ihrer Produkte eingeordnet werden. Das Verhalten organischer Aerosole nach Anregung mit hochenergetischer Strahlung scheint über ionenkatalysierte Kettenreaktionen stark durch solche Energieabfolgen kontrolliert zu sein (*Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, 15, 940). Die wundersame Proteinfaltung hängt mit der stabilsten Atomanordnung zusammen, obwohl man bedenken muss, dass es sich dabei um eine Energieminimierung ohne nennenswerte Umgestaltung chemi-

[*] Prof. Dr. M. A. Suhm
Institut für Physikalische Chemie
Georg-August-Universität Göttingen
Tammannstraße 6
37077 Göttingen (Deutschland)
E-Mail: msuhm@gwdg.de

scher Bindungen handelt. Wir stellen uns lieber nicht vor, was mit unseren Proteinen bei einer globalen Energieminimierung passieren würde, obwohl die Peptidbindung darin gar nicht so schlecht ist. Regelmäßigkeit kann hilfreich sein, und die systematische Kristallstrukturvorhersage für organische Verbindungen kommt tatsächlich langsam in Reichweite. Auch hier bleiben die zugrundeliegenden Moleküle in aller Regel unangetastet. Ist doch die präparative organische Chemie ganz generell die Kunst der kinetischen Kontrolle (*Angew. Chem.* **2013**, 125, 7762).

Der Fall der Kohlenhydrate

Hinsichtlich der Herausforderungen bei der globalen Optimierung einer gegebenen Ansammlung von Atomen lohnt ein kurzer Blick auf die Kohlenhydratformel $(\text{CH}_2\text{O})_n$. Für $n=1$ denkt der Chemiker an Formaldehyd, aber tatsächlich gewinnt der Van-der-Waals-Komplex aus H_2 und CO um Haaresbreite, wenn – und nur wenn – die Nullpunktsenergie der gequantelten Kernbewegung dazu addiert wird. Für $n=2$ verliert der einfachste „Zucker“ Glycolaldehyd $\text{HOCH}_2\text{-CHO}$ gegen CH_3COOH , aber die Essigsäure selbst ist ein ganzes Stück weniger stabil als ihr Decarboxylierungsprodukt, ein Komplex aus Methan und Kohlendioxid, zu dem ein einzelnes wanderndes Wasserstoffatom führt. Das könnte einer der Gründe für die vergleichsweise geringe Häufigkeit von Essigsäure im Weltall sein. Anaerobe Mikroben in der Biogasproduktion nutzen solche energetischen Quellen recht erfolgreich – man denke an die Produkte Methan, Kohlendioxid und Ethanol. Tatsächlich ist ein Methan/ CO_2 -Schneeball ein sehr plausibler Kandidat für das Guinness-Molekül zur Glucose-Summenformel. Das bedeutet nicht, dass Assoziante aus kleinen Molekülen immer gewinnen.

Für große n dürfte man irgendwann bei dem landen, was manch ungeschickter Koch und jeder Holzkohlehersteller kennt und worauf der Name Kohlenhydrat schon hinweist: bei graphitischem Kohlenstoff und Wasser(eis). Guinness-Moleküle, in denen alle Atome chemisch miteinander verknüpft sind, werden eher die Ausnahme als die Regel sein. Man könnte diese Ausnahmefälle als thermisch stabile Guinness-Moleküle bezeichnen, weil sie auch unter Umgebungstemperaturen (und -drücken) überleben. Allerdings ist eine Grenzziehung zwischen starken Wasserstoffbrücken und schwachen chemischen Bindungen nicht immer einfach. Offensichtlich ist der Sauerstoff- (oder allgemeiner Heteroatom-)gehalt in der Summenformel eine wichtige Kontrollvariable für den Grad der Fragmentierung auf dem Weg ins Energietal. Ganz nebenbei sind die stabilsten CO_2 bindenden Moleküle von besonderer Umweltrelevanz bei der Kohlendioxidabtrennung und -speicherung. Letztlich wird man jeden Fall einzeln betrachten müssen, obwohl unzweifelhaft aussagekräftige Regeln zu entdecken sein werden. Es muss nicht betont werden, dass sich hier ein wunderbares Testgebiet für verlässliche und effiziente quantenchemische Methoden und eine Herausforderung für die Tieftemperaturspektroskopie auftun. Grundlagenforschung auf dem Gebiet der supramolekularen Chemie und der Konformationspräferenzen wird ebenso berührt wie die Energiebilanz bei methanogenen Bakterien und Fermentierungsprozessen. Im Unterricht könnte anhand von Guinness-Molekülen zu einer gegebenen Summenformel die chemische Intuition bezüglich relativer Bindungsstärken in unterhaltsamer Weise geschult werden.

Die Thermodynamik lehrt uns, dass das Universum seinem Entropiemaximum-Schicksal nicht entgehen kann, aber aus einer ganzen Reihe von Gründen – zu-

allervorderst der effizienten Energieumwandlung – lohnt sich die Betrachtung minimaler Energieprodukte für kleine chemische Untereinheiten dieses Universums. Die Suche nach Guinness-Molekülen ergänzt die Suche nach Hochenergiematerialien. Man könnte erstere in einer „Guinness-Buch“-artigen molekularen Datenbank verwalten. Wer sich dieser Aufgabe widmet, wird mit zunehmender Zahl und Vielfalt an Atomen rasch spüren, wie er den Boden unter den Füßen verliert. Eine solche Datenbank muss von den kleinen Molekülen her aufgebaut werden, da diese kompakten Gewinner regelmäßig als siegreiche Komponenten in größeren Molekülassoziaten auftauchen werden. Mit zunehmender Systemgröße wird die typische Anforderung an einen Guinness-Rekordeintrag – dass er durch noch bessere übertrumpft werden kann – rasch zur Realität. Wenn das Molekül groß und die Konkurrenz eng wird, werden Chemiker beginnen, über die Steuerung der Stabilität durch London-Dispersionskräfte zwischen den molekularen Bestandteilen nachzudenken.

Studentische Neugier wecken

Lassen Sie uns diesen interdisziplinären „Guinness“-Aspekt einiger Moleküle und Molekülassoziate im Auge behalten, wenn wir über chemische Energieumwandlung, über neuartige Fermentierungsprozesse sowie über die Einordnung bekannter Beispiele, über neue Beschreibungen der Dispersionswechselwirkung zwischen Atomen, über Aerosolzerfall oder über Moleküle im Weltall nachdenken. Wann immer wir über die chemische Bindung sprechen oder Strukturchemie unterrichten, können wir die Vorstellungskraft und den Glucose-Verbrauch der Studierenden anregen, wenn wir danach fragen, ob es „hinter dem Berg“ vielleicht noch etwas Stabileres gibt.