

Das „richtige“ Lehren: eine Lektion aus dem falsch verstandenen Ursprung der Rotationsbarriere im Ethan^{**}

Peter R. Schreiner*

...when will chemistry textbooks begin to serve as aids, rather than barriers, to this enriched quantum-mechanical perspective...

F. Weinhold (2001)

Als ich in der Schule das erste mal mit der Chemie in Berührung kam, wurden Elektronen („chemischer Klebstoff“) einfach als Punkte um Atome herum beschrieben. Magisch und gleichfalls unbegreiflich war das Teilen dieser Punkte einer „chemischen Bindung“ gleichzusetzen und alles was man tun musste, war bis acht zu zählen, um herauszufinden, wie viele Elektronen zu teilen und Bindungen zuzuordnen waren. Das war leicht. Wir zählten Ionen, glichen Redoxreaktionen aus und hatten Spaß mit Oxidationsstufen einfacher organischer und anorganischer Verbindungen. Dann wurde es schwieriger: Das Bohrsche Atommodell verfeinerte unsere trivialen Zählmethoden, sodass wir von dann an nur noch zwei Elektronen in die innerste und acht in die nächste Schale setzen durften. Keiner wusste, was danach kam, und weil dies alles mit einer komplizierten Quantentheorie zu tun hatte, die wir nicht verstehen würden, sollten wir die Dinge einfach so akzeptieren. Und genau das taten wir, bis man uns zwei Jahre später eröffnete, dass das Bohrsche Atommodell nur eine grobe Näherung darstellt und die Natur der chemischen Bindung doch deutlich komplizierter sei. Diese sollten vielmehr auf der Basis der Quantenmechanik, d.h. in der Sprache der Molekülorbitale verstanden werden. Alle Bindungstypen (mehrfach, metallisch, mit Rückbindung usw.) seien voneinander zu unterscheiden und die Dinge seien nun mathematisch *wirklich* kompliziert. Ich kann mich noch sehr gut an die seltsam

anmutenden, hantelartigen Styropormodelle der verschiedenen *d*-Orbitale erinnern und dachte sofort, dass die Natur nicht so derart kompliziert sein könnte. Und vor allem würde man uns ein paar Jahre später sowieso sagen, dass doch alles anders sei. Deshalb entschied ich mich, diese seltsame Quantentheorie abzulehnen, nur um darauf hin in der nächsten Stunde genau darüber abgefragt zu werden. Es erübrigts sich zu erwähnen, dass ich die schlechteste Note meines chemischen Lebens erhielt und mich vor der ganzen Klasse blamierte. Unmittelbar danach entschied ich mich, Chemiker zu werden.

Der Grund, warum ich diese Geschichte erzähle ist, weil es auch hier – wie immer – zwei Seiten gibt. Auf der einen kann es leicht passieren, dass Lehrer (Dozierende) ihre Schüler (Studierende) mit den neuesten, komplizierten Erkenntnissen verwirren und frustrieren. Auf der anderen Seite werden motivierte Studierende einfache Modelle ablehnen, wenn diese ständig durch marginal verfeinerte ersetzt werden. Der Vereinfachungsansatz mag in der gymnasialen Oberstufen vielleicht noch angebracht sein, solange sie den Kern des Wissens vermitteln. An höheren Ausbildungsstätten ist diese Praxis allerdings unakzeptabel, da wir es den Studierenden schuldig sind, ihnen das zur Zeit wissbare und interpretierbare einer Wissenschaft nahe zu bringen. Visuell anschauliche und leider oft auch bequeme Erklärungen komplizierter chemischer Phänomene dürfen dabei allerdings korrekte physikalische Deskriptoren nicht ersetzen. Letztere sind durch guten Näherungslösungen der Schrödinger-Gleichung mittels moderner Quantenmechanik innerhalb der Born-Oppenheimer-Näherung in Form von Potentialoberflächen zugänglich. Folglich liefert die Quantenmechanik eine genaue theoretische Beschreibung einer physikalisch-chemischen Größe. Die darauffolgende Interpretation ist ein zwar nützliches, aber für unser Verständnis nicht unbedingt erforderliches Modell.

Ein gutes Beispiel hierfür ist der Ursprung für die Rotationsbarriere im Ethan, eine alte aber immer noch viel diskutierte Frage.^[1] Den Ursachen dieser Barriere muss man auf den Grund gehen, um die organische Strukturchemie im Allgemeinen, von der Konformationsanalyse einfacher Alkane bis hin zur Proteinfaltung,^[2] zu verstehen.

Eine kürzlich zu diesem Thema erschienene Veröffentlichung von Goodman und Pophristic,^[3] die die Bedeutung hyperkonjugativer Wechselwirkungen in der bevorzugten

[*] Prof. Dr. P. R. Schreiner^[+]

Department of Chemistry
The University of Georgia
Athens, GA, 30602-2556 (USA)
Fax: (+1) 706-542-1963
E-mail: prs@chem.uga.edu

[+] Neue Adresse: Institut für Organische Chemie
Justus-Liebig-Universität Giessen
Heinrich-Buff-Ring 58
35392 Giessen (Deutschland)

[**] Diese Arbeit wurde von der University of Georgia unterstützt. Ich danke den Professoren W. D. Allen, R. K. Hill, G. Majetich, M. Quack und G. H. Robinson für anregende Diskussionen und Kommentare.

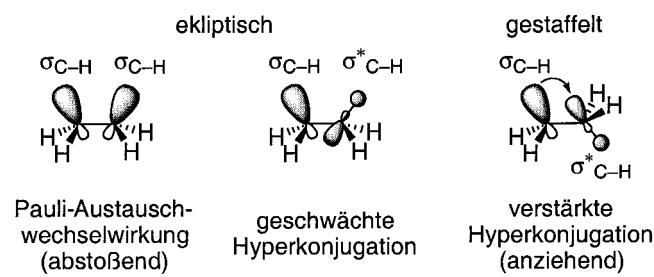
gestaffelten Konformation des Ethans hervorheben,^[4] kam für mich etwas überraschend, denn ich war überzeugt, dass andere schon vor vielen Jahren zu genau der gleichen Schlussfolgerung gekommen waren. Als ein Bewunderer der Eleganz und nichtintuitiven Schönheit der Molekülorbitaltheorie hatte ich nämlich genau das, was im Detail in obiger Veröffentlichung dargelegt wird, meinen Studenten beschrieben, in der Annahme, dass dies jeder so tun würde. Beim Durchblättern einiger einführender organisch-chemischer Lehrbücher fiel mir jedoch schnell auf, dass nahezu alle (Ausnahmen werden in der Veröffentlichung erwähnt^[5-7]) sterische Abstoßung der C-H-Bindungen als Grund für die Rotationsbarriere im Ethan anführen. Ich erkannte, dass ich selbst Glück hatte, Lehrer zu haben, die, wie es Goodman ausdrückt, sich nicht von der so durchschaubaren und einfachen Repulsions-Erklärung verführen ließen, sondern stattdessen das auf Überlappung basierende Hyperkonjugationsmodell als Erklärung heran nahmen.^[8]

Während das Erkennen der Rotationsbarriere im Ethan oft Kemp und Pitzer (1936) zugeordnet wird,^[9] sind es wahrscheinlich Ebert (1929)^[10] und Wagner (1931),^[11] die dies zuerst vorschlugen. Die physikochemische Bestimmung der molaren Wärmekapazitäten von Ethan blieb zwar erst unbestätigt,^[12] konnte aber schon kurz darauf (1933) durch Eucken et al. bewiesen werden.^[13] Basierend auf quantentheoretischen Berechnungen der Temperaturabhängigkeit der molaren Wärmekapazität des Ethans konnten Teller und Weigert die Existenz der Rotationsbarriere nahelegen.^[14] Es erübrigt sich zu erwähnen, dass diese Schlussfolgerungen heftig diskutiert wurden. Die Veröffentlichung von Kemp und Pitzer, die allerdings die früheren Arbeiten von Ebert und Wagner nicht zitiert, scheint den Disput der verschiedenen Arbeitsgruppen geschlichtet zu haben.^[9] Unabhängig davon betonte Wilson (der die Kemp/Pitzer-Ergebnisse aus dem Jahr 1936 nicht erwähnt), dass es eine messbare Rotationsbarriere von etwa 3 kcal mol⁻¹ geben müsse und diese nicht von Kernspin- oder Symmetrieffekten herrühren kann.

Diese frühen Arbeiten zeigen, dass das interne Rotationsprofil des Ethans drei entartete Minima, die allesamt identischen, gestaffelten Konformeren entsprechen, aufweist.^[15] Diese Konformere werden durch eine geringfügig höherliegende, ekliptische Konformation (etwa 3 kcal mol⁻¹)^[16] von einander getrennt. Aber was ist der Grund für die Rotationsbarriere? Sterische Repulsion aufgrund der Überlappung zweier besetzter C-H-Bindungssorbitale (die damit das Pauli-Ausschlussprinzip verletzen)^[17] in der ekliptischen Konformation scheint in der Tat auf den ersten Blick eine attraktive Erklärung. Popristic und Goodman zeigen allerdings rechnerisch, dass die Torsionskurven der gegeneinander verdrehten Methylgruppen auch bei „Ausschalten“ dieser Wechselwirkung zusammenfallen. Das bedeutet, dass die gestaffelte Konformation auch ohne Austauschwechselwirkung bevorzugt ist. Es ist deshalb falsch anzunehmen, so wie es leider die meisten einführenden Texte tun, dass sterische Wechselwirkungen für die Rotationsbarriere im Ethan und sicherlich auch in vielen anderen Strukturen ausschlaggebend sind. Diese Ergebnisse lassen sich auch auf andere einfache Systeme übertragen, wie zum Beispiel auf die internen Rotationsbarrieren des Methanols^[18] und Methylamins, die

beide trotz kürzerer zentraler Bindungslängen deutlich niedriger sind als im Ethan (1–2 kcal mol⁻¹).^[19] Sterische Wechselwirkungen spielen allerdings eine entscheidende Rolle für n-Butan und höhere Alkane, die die Repulsion zwischen den C-H-Bindungen der Methyl- und Methylengruppen innerhalb von Van-der-Waals-Kontakten deutlich spüren.

Es steht also fest, dass es eine zweite, weniger offensichtliche quantenmechanische Wechselwirkung für das beobachtete Rotationsprofil geben muss, nämlich Hyperkonjugation.^[20] Diese Wechselwirkung führt von einem partiellen Elektronentransfer aus besetzten σ_{C-H}-Bindungssorbitalen zu unbesetzten σ^{*}_{C-H} antibindenden Orbitalen her. Obwohl hier ein tiefliegendes, besetztes Orbital mit einem höherliegenden, unbesetzten wechselwirkt, besagt die Quantenmechanik, dass diese Interaktion nichtsdestotrotz stabilisierend ist.^[21] Schaltet man, wie von Goodman und Popristic gezeigt, die Hyperkonjugation rechnerisch aus, verschwindet die Bevorzugung der gestaffelten Konformation. Folglich wird diese Konformation nicht eingenommen, um sterische Überfrachtung zu vermeiden, sondern vielmehr, um die „interne Delokalisation“ (Resonanz) zu maximieren (Schema 1).



Schema 1. Sterische und quantenmechanische Erklärungsmodelle für die Bevorzugung der gestaffelten Konformation des Ethans.

Es sei an dieser Stelle bemerkt, dass Mulliken bereits 1939 schloss, dass „...Hyperconjugation in ethane [is present but] should not appreciably hinder free rotation.“ und, in etwas inkonsistenter Weise, „...that the observed hindering potentials are entirely consistent with the existence of appreciable energy effects due to hyperconjugation, which might manifest themselves in other ways than in conjugation with free rotation.“^[20]

Die Hyperkonjugation ist damit auch für die C-C-Bindungsverlängerung, die die interne Rotation begleitet, verantwortlich.^[22] Das heißt, die Torsionskoordinate schließt auch die C-C-Bindungscoordinate ein;^[23, 24] sonst wäre die σ_{C-H} → σ^{*}_{C-H}-Erklärung nicht mehr gültig. Dieser Schluss wird durch den drastischen Abfall der Rotationsbarriere im Disilan (ca. 1 kcal mol⁻¹)^[25] bestärkt. Die Verringerung dieser Barriere geht sowohl auf die Verminderung der paarweisen Abstoßungen, die in den stärker polarisierten Si-H-Bindungen deutlich wichtiger sind, als auch auf die verminderte Hyperkonjugation zurück.^[26]

Das hyperkonjugative Modell kann auch zur Erklärung verwandter Phänomene herangenommen werden, zum Beispiel des anomeren Effekts (d.h. die axiale Präferenz der OH-Funktion am „anomeren“ Kohlenstoff in Glucose neben dem Ringsauerstoff trotz des höheren sterischen Anspruchs dieser

Konformation. Diese axiale Bevorzugung resultiert aus einer elektronischen Stabilisierung der OCOC-Einheit in der synclinalen gegenüber der antiperiplanaren Anordnung).^[27, 28] Sehr oft wird der anomere Effekt durch Dipolabstoßung^[29] („Hasenohren“ an den Sauerstoffatomen in Zuckern zum Beispiel), anstatt durch anziehende Wechselwirkungen erklärt. Ein einfacher Vergleich der Bildungswärmen von z.B. 1,3- gegenüber 1,4-Dioxan macht die inhärent stabilisierende Natur dieses Effekts deutlich: 1,3-Dioxan ist um 5.5 kcal mol⁻¹ begünstigt.^[30]

Es gibt viele Beispiele dieser Art, und allzu oft machen wir es uns zu leicht, oder noch schlimmer, wir glauben am Ende sogar, dass die einfachen Modelle korrekt wären. Nehmen wir zum Beispiel Lewis-Strukturen, die streng genommen lediglich geometrische, aber keinesfalls elektronische Strukturen beschreiben:^[31] Trotz der formalen positiven Ladung haben Ammoniumkationen nun mal keine positive Partialladung am Stickstoff. Diese sitzt vielmehr auf den elektropositiven Atomen, d.h. auf den Wasserstoffatomen in NH₄⁺.^[32] Basen deprotonieren Ammoniumkationen und greifen nicht den Stickstoff an, so wie es das formale Bild verschlagen würde! Dasselbe gilt auch für viele sauerstoffhaltende Kationen (Hydronium, Oxonium, Acylkation, protonierte Enole usw.), die praktisch nie einen positiv polarisierten Sauerstoff enthalten.^[33]

Obwohl die zentrale, hier kommentierte Veröffentlichung die Hyperkonjugationshypothese eindrucksvoll belegt, ist diese Idee keineswegs neu. Wie schon oben erwähnt, war es anscheinend Mulliken 1939, der dies als erster vorschlug.^[20] Im Anschluss daran gab es einen kontinuierlichen Fluss an Publikationen mit immer besser werdenden Methoden. Insbesondere zu erwähnen sind hier die Arbeiten von Lowe,^[34–36] England und Gordon,^[37] sowie Brunck, Weinhold und Reed.^[2, 19, 38] Die Veröffentlichung von Goodman und Pophristic macht durch ihre detaillierte Analyse dieses komplexen Problems klar, dass die Chemie oft nicht so leicht ist, wie wir uns dies wünschen oder wie wir sie gerne lehren würden. Weinhold bringt dies auf den Punkt indem er sagt „when will chemistry textbooks begin to serve as aids, rather than barriers, to this enriched quantum-mechanical perspective“.^[39]

Eingegangen am 7. Februar 2002 [E30039]

- [1] R. M. Pitzer, *Acc. Chem. Res.* **1983**, *16*, 207–210.
 [2] T. K. Brunck, F. Weinhold, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 1700–1709.
 [3] V. Pophristic, L. Goodman, *Nature* **2001**, *411*, 565–568.

- [4] I. V. Alabugin, T. A. Zeidan, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 3175–3185.
 [5] E. L. Eliel, S. H. Wilen, *Stereochemistry of Organic Compounds*, Wiley, New York, **1994**.
 [6] E. L. Eliel, S. H. Wilen, M. P. Doyle, *Basic Organic Stereochemistry*, Wiley-Interscience, New York, **2001**.
 [7] J. Clayden, N. Greeves, S. Warren, P. Wothers, *Organic Chemistry*, Oxford University Press, Oxford, **2001**.
 [8] J. Goodman, V. Pophristic, *Chem. Eng. News* **2001**, *79*(23), 10.
 [9] J. D. Kemp, K. S. Pitzer, *J. Chem. Phys.* **1936**, *4*, 749.
 [10] L. Ebert, *Leipziger Vorträge* **1929**, S. Hirzel Verlag, Stuttgart, 74.
 [11] C. Wagner, *Z. Phys. Chem. Abt. B* **1931**, *14*, 166.
 [12] A. Eucken, A. Parts, *Z. Phys. Chem. Abt. B* **1933**, *20*, 184–194.
 [13] A. Eucken, K. Weigert, *Z. Phys. Chem. Abt. B* **1933**, *23*, 265–277.
 [14] E. Teller, K. Weigert, *Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, Geschäftliche Mitt.* **1933**, 218.
 [15] Man bemerke, dass die Begriffe „Konformer“ und „Konformation“ nicht synonym sind, obwohl dies oft übersehen und beide Worte unterschiedslos benutzt werden. Auf einer Rotationspotentialfläche gibt es eine unendliche Zahl von Konformationen aber nur die Minima werden als Konformere bezeichnet.
 [16] A. G. Csaszar, W. D. Allen, H. F. Schaefer, *J. Chem. Phys.* **1998**, *108*, 9751–9764.
 [17] J. K. Badenhoop, F. Weinhold, *J. Chem. Phys.* **1997**, *107*, 5406–5421.
 [18] V. Pophristic, L. Goodman, *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 1642–1646.
 [19] J. K. Badenhoop, F. Weinhold, *Int. J. Quant. Chem.* **1999**, *72*, 269–280.
 [20] R. S. Mulliken, *J. Chem. Phys.* **1939**, *7*, 339–352.
 [21] F. Weinhold, *J. Chem. Educ.* **1999**, *76*, 1141–1146.
 [22] P. V. Schleyer, M. Kaupp, F. Hampel, M. Bremer, K. Mislow, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 6791–6797.
 [23] L. Goodman, H. Gu, V. Pophristic, *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 4268–4275.
 [24] R. M. Stevens, M. Karplus, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 5140–5141.
 [25] B. Beagley, A. R. Conrad, J. M. Freeman, J. J. Monaghan, B. G. Norton, G. C. Holywell, *J. Mol. Struct.* **1972**, *11*, 371–380.
 [26] V. Pophristic, L. Goodman, C. T. Wu, *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 7454–7459.
 [27] a) P. Petillo, L. Lerner in *The Anomeric Effect and Associated Stereoelectronic Effects* (Hrsg.: G. R. J. Thatcher), American Chemical Society, New York, **1993**; b) A. J. Kirby, *The Anomeric Effect and Related Stereoelectronic Effects on Oxygen*, Springer-Verlag, New York, **1983**.
 [28] C. J. Cramer, A. M. Kelterer, A. D. French, *J. Comput. Chem.* **2001**, *22*, 1194–1204.
 [29] P. M. Collins, R. J. Ferrier, *Monosaccharides: Their Chemistry and Their Roles in Natural Products*, Wiley-Interscience, New York, **1995**.
 [30] K. Byström, M. Manson, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1982**, 565–569.
 [31] G. H. Purser, *J. Chem. Educ.* **1999**, *76*, 1013–1018.
 [32] H. P. Cheng, *J. Chem. Phys.* **1996**, *105*, 6844–6855.
 [33] D. Zahn, J. Brickmann, *Isr. J. Chem.* **1999**, *39*, 469–482.
 [34] J. P. Lowe, *Science* **1973**, *179*, 527–532.
 [35] J. P. Lowe, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 3799.
 [36] J. P. Lowe, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 3759–3764.
 [37] W. England, M. S. Gordon, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 4649.
 [38] A. E. Reed, F. Weinhold, *Isr. J. Chem.* **1991**, *31*, 277–285.
 [39] F. Weinhold, *Nature* **2001**, *411*, 539–540.