

Physikalische Chemie 2005

Die Energie zweier Enantiomere in achiraler Umgebung ist entgegen früheren Annahmen nicht gleich, wie sich inzwischen berechnen lässt. Der experimentelle Nachweis steht noch aus. Die Reaktionskinetik baut immer mehr die Brücke von den mikroskopischen Details einer Elementarreaktion zur Modellierung realer, komplexer Reaktionssysteme. Die Entwicklungen bei spektroskopischen und theoretischen Methoden liefern heute Informationen über die Struktur von (Bio)Molekülen, die bislang unzugänglich waren.

Paritätsverletzung in Molekülen und die physikalisch-chemischen Grundlagen der Chiralität

◆ Haben Ergebnisse der Hochenergiephysik Konsequenzen für die Chemie? Vladimir Prelog (1906 – 1998), Nobelpreisträger für Chemie 1975 und Professor für organische Chemie an der ETH Zürich hat in seiner Nobelpreisrede noch darauf hingewiesen, dass die Energie von

Enantiomeren in achiraler Umgebung exakt gleich sei. Heute weiß man, dass dies nicht zutrifft. Dafür ist die Verletzung der Symmetrie unter Raumspiegelung verantwortlich, die 1956 entdeckt und seither in vielen Bereichen der Physik bestätigt wurde. Vieles deutet darauf hin, dass

diese Symmetrieverletzung auch Konsequenzen für die Chemie chiraler Moleküle allgemein und für die Molekülspektroskopie im Besonderen hat. Der experimentelle Nachweis steht aber noch aus. In den letzten Jahren wurden große Fortschritte in der theoretischen Berechnung erzielt und mögliche beobachtbare Phänomene qualitativ und quantitativ vorausgesagt.

Konsequenzen für die Chemie

◆ Im Jahre 2006 jährt sich die Entdeckung der Paritätsverletzung in der Kern- und Hochenergiephysik zum 50. Male.¹⁾ Die Paritätsverletzung konnte man zunächst als ein spezielles Phänomen der Physik ansehen. Im Laufe der Jahrzehnte hat sich allerdings gezeigt, dass es sich hierbei um einen Schlüssel zum Verständnis des Aufbaus der Materie im Rahmen des „Standardmodells“ als einer allgemeinen Theorie der Teilchenphysik handelt. Damit geht es in der Tat um das Verständnis der Existenz der Masse von Elementarteilchen und so auch von Atomen in der Chemie.²⁾ Aber auch für die Stereochemie ergeben sich weit reichende Konsequenzen mit Bedeutung für die Evolution der Homochiralität in der Molekularbiologie.³⁾

Die ersten Abschätzungen der molekularen paritätsverletzenden

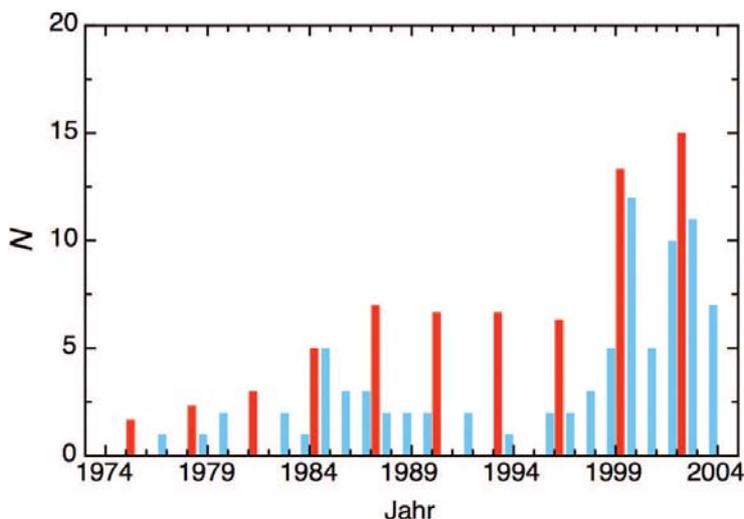


Abb. 1. Zahl N der Publikationen, die den Einfluss der Paritätsverletzung auf beobachtbare Größen (Energiedifferenzen, Frequenzverschiebungen etc. ohne makroskopische Größen) zwischen 1974 und 2004 untersucht haben (nach Lit.⁶⁾. Der rote Balken gibt die Gesamtzahl Publikationen an, die sich generell mit Paritätsverletzung in Molekülen befassen und zwar als Mittelwert über jeweils drei Jahre. Der blaue Balken gibt die nicht gemittelte Gesamtzahl der Publikationen an, die paritätsverletzende beobachtbare Größen berechnet haben.

Energiedifferenzen $\Delta_{pv}E$ zwischen zwei Enantiomeren vor 40 Jahren, die der überraschenden Existenz einer Reaktionsenthalpie für eine Stereomutation entsprechen

$$\Delta_R H_0^0 = N_A \Delta_{pv}E \neq 0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1},$$

war um viele Größenordnungen fehlerhaft. Seit etwa 25 Jahren gibt es Rechnungen zu diesem sehr kleinen Effekt und Vorschläge, wie dieser zu messen sei (für eine Literaturübersicht über die ältere Literatur siehe Lit.⁴⁾). Vor einem Jahrzehnt kam es nun zu einer weiteren überraschenden Entdeckung:⁵⁾ Verbesserte theoretische Methoden sagen für typische Beispielmoleküle wie H_2O_2 und H_2S_2 , aber auch zahlreiche andere chirale Moleküle eine bis zwei Größenordnungen größere Werte für $\Delta_{pv}E$ vorher als frühere Rechnungen.⁵⁾ Seither ist das Interesse an Rechnungen und Experimenten zur molekularen Paritätsverletzung erheblich gewachsen, wie eine Analyse der Publikationsaktivität zeigt (Abbildung 1).⁶⁾

Der Weg zum Verständnis molekulare Chiralität

◆ Wir wissen heute aus Rechnungen, dass für normale chirale Moleküle mit Lebensdauern von Tagen und mehr die Paritätsverletzung über den Tunneleffekt zur Umwandlung zwischen Enantiomeren dominiert und daher ein Energieschema wie in Abbildung 2 zutrifft: Man kann bei Enantiomeren von zwei im Grundzustand stabilen und durch

einen kleinen Energieunterschied verschiedenen, also nicht wirklich spiegelsymmetrischen Isomeren ausgehen (de lege Symmetriebrechung nach Lit.⁴⁾). Bei sehr kurzzeitig chiralen Molekülen wie H_2O_2 , die Stereomutationstunneln im ps-Bereich zeigen, trifft allerdings die traditionelle quantenmechanische Betrachtung in guter Näherung zu, wonach die Chiralität auf eine de facto Symmetriebrechung⁴⁾ zurückgeht.

Diese Ergebnisse haben eine profunde Bedeutung für das Verständnis der molekularen Chiralität:⁴⁾ Nur bei einer de lege Symmetriebrechung ist die enantiomere Struktur R oder S in einem absoluten Sinne beobachtbar. Ansonsten wäre die so genannte absolute Konfiguration als eine relative Konfiguration zu verstehen, bei der die Gegensätzlichkeit von R und S, nicht aber die Händigkeit der Struktur an sich beobachtbar wird.

Dies wird auch mit dem Begriff der Mittelbarkeit der absoluten Konfiguration zwischen zwei entfernten Zivilisationen im Weltall durch die Übermittlung einer kodierten Nachricht (ohne ein chirales Modell zu senden) erläutert:⁷⁾ Nur im Fall der de lege Symmetriebrechung etwa könnten wir einer entfernten Zivilisation mitteilen, dass wir fast ausschließlich aus S-Aminosäuren bestehen, z. B. nach dem Diagramm in Abbildung 2 durch die schlichte Mitteilung von Größe und Vorzeichen des Energieunterschiedes (oder von $\Delta_R H_0^0$).

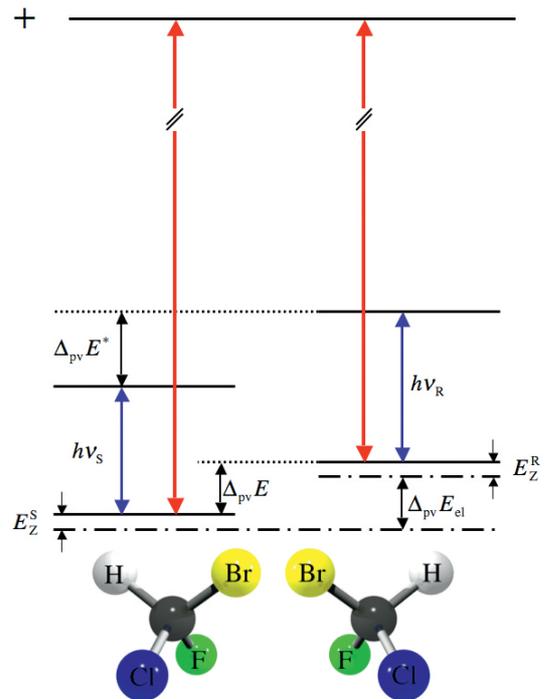


Abb. 2. Energieniveauschema der S- und R-Enantiomere eines chiralen Moleküls (hier CHBrClF , nach Lit.^{4,15)}). Für das Molekül berechnet sich ein paritätsverletzender Energieunterschied $\Delta_{pv}E$, der einer Reaktionsenthalpie $\Delta_R H_0^0 \approx 10^{-11} \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ entspricht. E_Z bezeichnet die Nullpunktsenergie, $h\nu$ (blauer Pfeil) die Energie des optischen Überganges (im Mikrowellen- oder Infrarotbereich), der rote Pfeil kennzeichnet einen Übergang zu einem Zustand definierter (positiver) Parität in einem elektronisch angeregten, achiralen Zustand, $\Delta_{pv}E$ sind die paritätsverletzenden Energieunterschiede (im Grundzustand, im angeregten Zustand mit Stern markiert und rein elektronisch ohne Nullpunktsenergiekorrektur).

Neuer Startpunkt für Experimente

◆ Diese theoretischen Ergebnisse gelten heute durch die Arbeiten mehrerer Gruppen als gesichert. Im Jahre 2005 wurden diese Ergebnisse und Berichte über experimentelle Anstrengungen erstmals auf einer internationalen Spektroskopietagung zusammengefasst: Die Tagung über hochauflösende Molekülspektroskopie in Salamanca im September 2005 widmete diesem Thema eine Sitzung. Wichtige theoretische Marksteine sind hier nach der ursprünglichen Entdeckung der neuen Größenordnung⁵⁾ die Entwicklung einer Multikonfigurationsmethode mit Linearer Resonanztheorie (MCLR),⁸⁾ die auch Moleküle wie Alanin der Berechnung zugänglich



Martin Quack, Jahrgang 1948, hat an der École Polytechnique Fédérale de Lausanne bei Jürgen Troe über unimolekulare Reaktionen promoviert.

Nach einem Postdocaufenthalt bei William H. Miller in Berkeley, 1976–77 hat er sich 1978 in physikalischer Chemie an der Universität Göttingen habilitiert. Nach kurzer Zeit als C4-Professor in Bonn, ist er seit 1983 Ordinarius für physikalische Chemie an der ETH Zürich und forscht über intramolekulare Kinetik, Infrarotvielphtonenanregung, höchstauflösende Infrarotspektroskopie und fundamentale Symmetrieprinzipien.



Jürgen Stohner, Jahrgang 1961, hat 1994 an der ETH Zürich bei Martin Quack über Infrarotvielphtonenanregung promoviert.

Nach einem Postdocaufenthalt bei Tucker Carrington an der Université de Montréal (1994–95) war er Oberassistent am Laboratorium für physikalische Chemie (1998–2002) an der ETH Zürich und hat sich 2002 in Frankreich habilitiert. Seit 1998 ist er Dozent für physikalische Chemie an der Zürcher Hochschule Winterthur (ZHAW) und gegenwärtig Gastwissenschaftler am Laboratorium für physikalische Chemie der ETH in der Gruppe von Martin Quack.

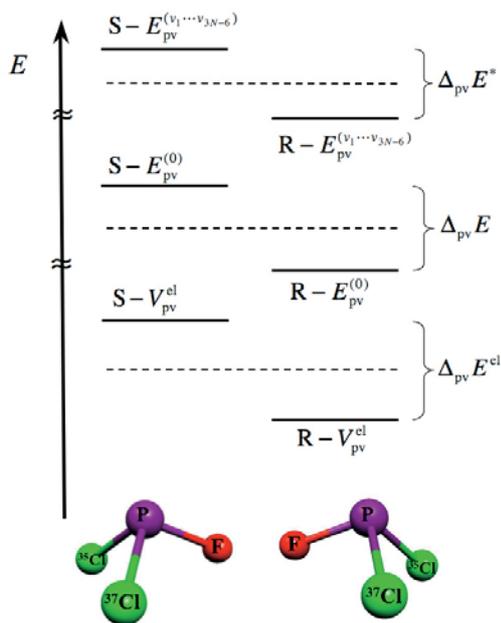


Abb. 3. Illustration des Isotopeneffektes, der auf der paritätsverletzenden schwachen Wechselwirkung beruht. Energieniveauschema der S- und R-Enantiomere am Beispiel von $P^{35}Cl^{37}ClF$ (nach Lit. ¹³). Die Energien der Paritätsverletzung sind maßstabsgetreu, die Nullpunktenergien und die Energien der angeregten Schwingungszustände sind es nicht.

macht, relativistische Vierkomponenten⁹) und Dichtefunktionalmethoden^{6,10}) sowie neuerdings auch elegante relativistische zweikomponentige Methoden.¹¹) Weitere neue Aspekte betreffen die Untersuchung der chemischen Abstimmbarkeit (durch Variation des molekularen Aufbaus) der Effekte des Tunnelns und der Paritätsverletzung¹²) sowie die quantitative Be-

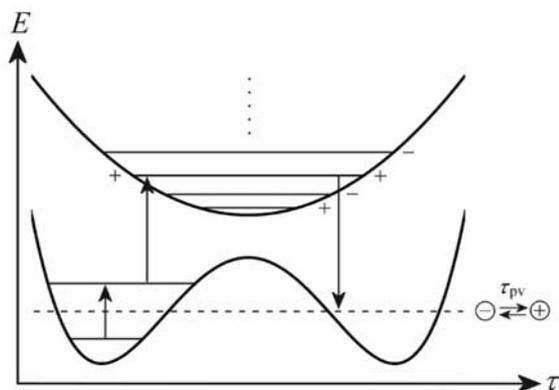


Abb. 4. Illustration eines experimentellen Schemas zur Messung von $\Delta_{pv}E = h \cdot \tau_{pv}^{-1}$ mit der Periode τ_{pv} der Paritätszeitentwicklung. Energieschema für rovibratorische Zustände- und Paritätsselektion mit einem achiral-planaren oder quasi-planaren elektronisch angeregten Zwischenzustand eines Moleküls, das im elektronischen Grundzustand chiral ist (vereinfacht, nach Lit. ¹⁴).

rechnung eines prinzipiell neuen Isotopeneffektes der auf die Paritätsverletzung zurückzuführen ist¹³) (Abbildung 3).

2005 wird vielleicht als Schlüsseljahr für einen neuen Startpunkt zur experimentellen Untersuchung der molekularen Paritätsverletzung gelten, wie die Diskussionen in Salamanca zeigten. Prinzipiell werden seit einigen Jahrzehnten drei Grundkonzepte (mit diversen Varianten) zur experimentellen Untersuchung der molekularen Paritätsverletzung diskutiert, die auf Letokhov (1975), Harris und Stodolski (1978) und Quack (1980/86) zurückgehen. Nur das letzte dieser Konzepte erlaubt die Messung des paritätsverletzenden Energieunterschiedes $\Delta_{pv}E$ oder $\Delta_R H_0^0$ der Stereomutationsreaktion und wird gegenwärtig in Zürich in verschiedenen Optionen weiterentwickelt.¹⁴) Die Untersuchungen am chiralen 1,3-Difluorallen haben hier Beispielcharakter (Abbildung 4).

Das Konzept von Letokhov erlaubt es, die Verschiebung von Spektrallinien im Infrarotspektrum (oder auch im Mikrowellenbereich etc.) zu messen. In der Vergangenheit wurde dies auch verschiedentlich experimentell angegangen und berechnet. Die zur Zeit genauesten Messungen nach diesem Verfahren stammen von einer Arbeitsgruppe in Paris.¹⁵)

Keines der experimentellen Verfahren hat bisher den schlüssigen Nachweis der molekularen Paritätsverletzung erbracht, die gegenwärtigen Aktivitäten lassen jedoch auf einen Erfolg in nicht allzu ferner Zukunft hoffen. Jedenfalls zeigen sich hier grundsätzlich neue Möglichkeiten und Entwicklungen zum Verständnis der molekularen Chiralität in Beziehung zur Grundlagen- und Hochenergiephysik.

Martin Quack, ETH Zürich
Jürgen Stohner, ZHW Winterthur

- 1) T. D. Lee, C. N. Yang, Phys. Rev. 1956, 104, 254; C. S. Wu, E. Ambler, R. W. Hayward, D. D. Hoppes, R. P. Hudson, Phys. Rev. 1957, 105, 1413.
- 2) M. J. G. Veltman, Rev. Mod. Phys. 2000, 72, 341; G. 't Hooft, Rev. Mod. Phys. 2000, 72, 333.

- 3) Y. Yamagata, J. Theoret. Biol., 1966, 11, 495; D. Rein, J. Mol. Evol. 1974, 4, 15.
- 4) M. Quack, Angew. Chem. 1989, 101, 588; M. Quack, Angew. Chem. 2002, 114, 4812.
- 5) A. Bakasov, T. K. Ha, M. Quack, J. Chem. Phys. 1998, 109, 726; A. Bakasov, T. K. Ha, M. Quack, J. Chem. Phys. 1999, 110, 6081; A. Bakasov, T. K. Ha, M. Quack, in: Proc. of the 4th Trieste Conference 1995, „Chemical Evolution: Physics of the origin and Evolution of Life“ (Hrsg. J. Chela-Flores, F. Rolin), Kluwer, Dordrecht, 1996, 287–296
- 6) M. Quack, J. Stohner, Chimia 2005, 59, 530.
- 7) M. Quack, Nova Acta Leopoldina, 1999, NF 81, 137.
- 8) R. Berger, M. Quack, J. Chem. Phys. 2000, 112, 3148; R. Berger, M. Quack, Chem-PhysChem. 2000, 1, 57.
- 9) J. K. Laerdahl, P. Schwerdtfeger, Phys. Rev. 1999, A60, 4439; P. Schwerdtfeger, A. Kuhn, R. Bast, J. Laerdahl, F. Faglione, P. Lazzarotti, Chem. Phys. Lett. 2004, 383, 496.
- 10) A. Hennum, T. Helgaker, W. Klopper, Chem. Phys. Lett. 2002, 354, 274; P. Schwerdtfeger, T. Saue, J. N. P. van Stralen, L. Visscher, Phys. Rev. 2005, A71, 012103.
- 11) R. Berger, C. van Wüllen, J. Chem. Phys. 2005, 122, 134316; R. Berger, N. Langermann, C. van Wüllen, Phys. Rev. 2005, A71, 042105.
- 12) M. Gottselig, M. Quack, J. Stohner, M. Willeke, Int. J. Mass Spectrometry 2004, 233, 373; M. Gottselig, D. Luckhaus, M. Quack, J. Stohner, M. Willeke, Helv. Chim. Acta 2001, 84, 1846.
- 13) R. Berger, G. Laubender, M. Quack, A. Sieben, J. Stohner, M. Willeke, Angew. Chem. 2005, 117, 3689; M. Hippler, M. Quack, „Isotope selective infrared spectroscopy and intramolecular dynamics“, in: Isotope Effects in Chemistry and Biology (Hrsg. A. Kohen, H.-H. Limbach), Taylor & Francis, Boca Raton, 2005, 305–359.
- 14) M. Gottselig, M. Quack, J. Chem. Phys. 2005, 123, 084305; M. Quack, M. Willeke, J. Phys. Chem. A 2006, im Druck
- 15) A. Bauder, A. Beil, D. Luckhaus, F. Müller, M. Quack, J. Chem. Phys. 1997, 106, 7558; C. Dausy, T. Marrel, A. Amy-Klein, C. Nguyen, C. Bordé, C. Chardonnet, Phys. Rev. Lett., 1999, 83, 1554; M. Ziskind, C. Dausy, T. Marrel, C. Chardonnet, Eur. Phys. J. 2002, D 20, 219; M. Quack, J. Stohner, Phys. Rev. Lett. 2000, 84, 3807; J. K. Laerdahl, P. Schwerdtfeger, H. M. Quiney, Phys. Rev. Lett. 2000, 84, 3811; R. Viglione, J. Chem. Phys. 2004, 121, 9959; M. Quack, J. Stohner, J. Chem. Phys. 2003, 119, 11228; P. Schwerdtfeger, J. Laerdahl, C. Chardonnet, Phys. Rev. 2002, A65, 042508.