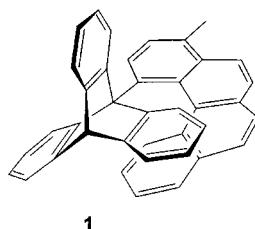


Ein Kampf gegen Windmühlen? Der zweite Hauptsatz der Thermodynamik siegt

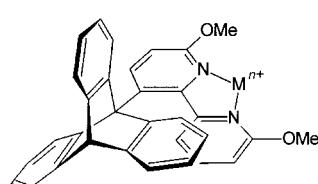
Anthony P. Davis*

Der zweite Hauptsatz der Thermodynamik gehört sicherlich zu den lästigsten naturwissenschaftlichen Prinzipien. In puritanischer Weise schreibt er uns vor, daß wir nicht dürfen, was wir so gerne täten: die enormen vorhandenen Mengen an thermischer Energie bei Raumtemperatur in nutzbringende Arbeit umzuwandeln. Er verspricht uns aber weder Erlösung noch eine Belohnung als Ausgleich für diese Einschränkung. Im Grunde sind wir dazu verdammt, in einem Meer der öden Uniformität unterzugehen, wenn die Entropie ihrem düsteren Ende entgegenstrebt.^[1] Leider scheint der zweite Hauptsatz aber auch zu den sichersten der naturwissenschaftlichen Prinzipien zu gehören. Die Vorstellung von einer Vorrichtung, die ihn bräche, ein Perpetuum mobile der zweiten Art, wurde schon seit langem als abseits jeglicher ernsthaften Wissenschaft, als Beleg für Torheit oder sogar als Quacksalberei betrachtet.

Daher ist es bemerkenswert und auch erfrischend, in der *Angewandten Chemie* eine Arbeit zu entdecken, die den zweiten Hauptsatz in raffinierter und eleganter Weise herausfordert.^[2] Wohl in weiser Voraussicht gehen die Autoren nicht direkt auf die thermodynamischen Konsequenzen ihrer Experimente ein, doch sind ihre Absichten sicherlich eindeutig. Kelly und seine Mitarbeiter vom Boston College in Massachusetts synthetisierten die als „molekulares Sperrad“ bezeichnete Verbindung **1**.^[2] Deren polycyclische Struktur ist ziemlich starr, hat aber einen inneren Freiheitsgrad für eine Rotation um eine Einfachbindung zwischen der Triptycen-



1



2

und der Benzophenanthren-Einheit. Wie bei der zuvor von derselben Arbeitsgruppe beschriebenen „molekularen Brem-

[*] Prof. A. P. Davis
Department of Chemistry, Trinity College
Dublin 2 (Irland)
Fax: (+ 353) 1-671-2826
E-mail: adavis@mail.tcd.ie

se“ **2**^[3] ist die Rotation um diese Bindung eingeschränkt, da die Zähne des Triptycen-„Zahnrad“ durch eine „Sperrklinke“ behindert werden.

Bei **2** stand im Vordergrund, wie diese Hinderung beeinflußt werden kann. In Gegenwart von Metallionen war die Bremse „angezogen“, doch ohne Metallionen war die Bremswirkung durch Rotation innerhalb der Bipyridineinheit vermindert, die Bremse also „gelockert“. Bei **1** liegt das Augenmerk hingegen auf der Asymmetrie der Helicen-Sperrklinke. Aufgrund ihrer helicalen Chiralität hängt ihre Wirkung auf die rotierende Triptycen-Einheit von der Drehrichtung ab. Dreht sich die Triptycen-Einheit im Uhrzeigersinn, so baut sich der Widerstand stetig auf, während bei entgegengesetzter Rotation eine viel steilere Barriere wirksam wird (Abb. 1).

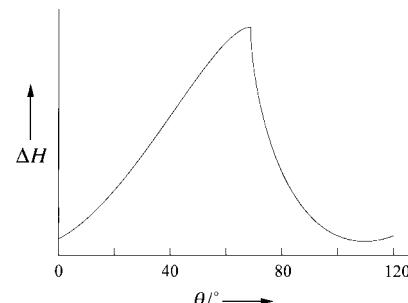


Abb. 1. Berechnetes Energieprofil (AM1) für die Rotation um die Helicen-Triptycen-Bindung in **1**. Die Zunahme von θ entspricht der Rotation im Uhrzeigersinn entsprechend dem Formelbild.

Dies erinnert sehr an ein makroskopisches Sperrad (Abb. 2): Bei diesem ist die Bewegung in der einen Richtung effektiv gehemmt, während sie in der entgegengesetzten Richtung nahezu ungehindert möglich ist. Würde man kleine, sich schnell ändernde Drehmomente auf das Rad wirken lassen, so müßte eine Rotation in der bevorzugten Richtung erfolgen.

Kann dieses makroskopische Bild auf die mikroskopische Ebene übertragen werden? Wird sich ein „molekula-

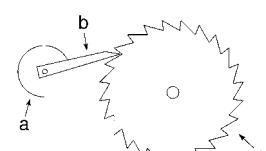


Abb. 2. Ein makroskopisches Sperrad, bestehend aus a) Feder, b) Sperrklinke und c) Zahnrad mit asymmetrischer Zähnung.

res Sperrad“ wie **1**, das wegen seiner thermischen Energie ständig in Bewegung ist, vorzugsweise in einer bestimmten Richtung drehen? Ehe wir diese Frage beantworten, ist es wichtig, sich der Konsequenzen einer positiven Antwort bewußt zu werden. Nehmen wir an, das molekulare Sperrad wäre an einen mikroskopischen Flaschenzug gekoppelt. Unbelastet würde das Rad eindeutig in einer Richtung rotieren; bei sehr geringer Belastung würde sich die Bewegung zwar verlangsamen, aber nicht zum Stillstand kommen. Die Last würde angehoben, Arbeit würde verrichtet, und die einzige Energiequelle wäre die thermische Energie des Sperrads (das dabei abkühlen würde).^[4] Die thermische Energie könnte natürlich durch die Umgebung nachgeliefert werden, so daß die Bewegung weiterginge, bis sich die Umgebung des Sperrads auf eine kritische Temperatur abgekühlt hätte.

Ein so funktionierendes Sperrad würde die Existenz anderer Geräte implizieren, vor allem einer in nur einer Richtung durchlässigen Membran. Eine solche Membran wäre für Moleküle von Gasen oder Flüssigkeiten eine asymmetrische Barriere, deren Energieprofil von der Annäherungsrichtung abhängt („molekulare Falltür“, in Analogie zur makroskopischen Welt).^[5] Moleküle würden die Membran in der bevorzugten Richtung schneller überwinden und so eine Druckdifferenz aufbauen. Diese könnte zum Antrieb einer Turbine dienen, um Strom zu erzeugen, und wieder wäre die thermische Bewegung der Gasmoleküle die Energiequelle. Zwar würde das Gas dabei kälter als die Umgebung werden, der Energienachschub aus der Umgebung wäre aber kein Problem. Unsere Energieversorgungsprobleme wären somit gelöst.

Natürlich besagt der zweite Hauptsatz der Thermodynamik, daß dies nicht erreicht werden kann, so wie das Prinzip der mikroskopischen Reversibilität (das mit dem zweiten Hauptsatz über die oben genannten Argumente verknüpft ist) vorschreibt, daß die Durchtrittshäufigkeit durch eine Gibbs-Energie-Fläche zwischen Zuständen gleicher Energie in beiden Richtungen gleich groß sein muß. Können diese Prinzipien Irrtümer sein? Um die Bevorzugung einer Richtung von **1** nachzuweisen, machten sich Kelly et al. auf elegante Weise die Spinpolarisations-NMR-Technik zu Nutze.^[6] Die Rotation der Triptycen-Einheit ist auf der NMR-Zeitskala langsam, so daß man für die drei aromatischen „Zähne“ getrennte Signale detektiert. Durch Polarisation der Kerne eines Rings und Messung des Spektrums nach aufeinanderfolgenden Wartezeiten kann die Bewegung der Triptycen-Einheit verfolgt werden. Eine Rotation ohne Bevorzugung einer Richtung

führt zu gleichen Geschwindigkeiten des Polarisationstransfers auf beide anderen Positionen. Ein Transfer in nur einer Richtung würde eine Rotation ebenfalls nur in einer Richtung implizieren oder aber eine Racemisierung bedeuten (eine Möglichkeit, die also ausgeschlossen werden müßte). Leider ist die Antwort enttäuschend, doch vorhersehbar: Die Rotation erfolgt ohne Richtungsbevorzugung, das Prinzip der mikroskopischen Reversibilität bleibt gewahrt, und der zweite Hauptsatz bleibt bestehen.

Man könnte argumentieren, daß dieses Experiment von einer falschen Vorstellung ausging. Den zweiten Hauptsatz in Frage zu stellen, mag als wissenschaftliche Ketzerei aufgefaßt werden (eine nette Ironie, wenn man den jesuitischen Ursprung des Boston College bedenkt), und die theoretischen Argumente gegen molekulare Sperrräder und Falltüren sind gut ausgearbeitet.^[4, 5, 7] Als Wissenschaftler sollten wir jedoch auf dem Standpunkt beharren, daß nichts heilig ist, daß experimentelle Befunde gegenüber jeglichen theoretischen Überlegungen mehr Gewicht haben und daß es durchaus angebracht ist, alte Fragestellungen wieder aufzugreifen, wenn neue Methoden verfügbar werden. Der Arbeitsgruppe vom Boston College muß man gratulieren für ihren mutigen, wenn auch fast als Donquichotterie anmutenden Versuch des „Unmöglichen“. Wunschdenken wird den zweiten Hauptsatz nicht beseitigen, aber wenn es je eine Chance gäbe, seinem tödlichen Griff zu entkommen, so sollten wir sie ergreifen.

Stichwörter: Helicale Strukturen • Molekulare Maschinen • Thermodynamik • Triptycene

[1] Andere (maßgeblichere) Ansichten zum zweiten Hauptsatz: P. W. Atkins, *The Second Law: Energy, Chaos and Form*, Freeman, New York, **1994**, zit. Lit.

[2] T. R. Kelly, I. Tellitu, J. P. Sestelo, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1969; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1866.

[3] T. R. Kelly, M. C. Bowyer, K. V. Bhaskar, D. Bebbington, A. Garcia, F. Lang, M. H. Kim, M. P. Jette, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 3657.

[4] Eine theoretische Analyse eines ähnlichen Mechanismus: R. P. Feynman, R. B. Leighton, M. Sands, *The Feynman Lectures on Physics, Bd. 1*, Addison-Wesley, Reading, MA, USA, **1963**, Kap. 46.

[5] C. H. Bennett, *Sci. Am.* **1987**, *257*(5), 88.

[6] F. W. Dahlquist, K. J. Longmur, R. B. Du Vernet, *J. Magn. Reson.* **1975**, *17*, 406.

[7] Beispielsweise führt Feynman^[4] aus, daß Bewegungen auf molekularer Ebene vollständig elastisch sind und im thermischen Gleichgewicht die Sperrlinke in ständiger Bewegung sein muß. Wenn sie sich hebt, ermöglicht sie die Bewegung in beiden Richtungen mit gleicher Wahrscheinlichkeit.