

NWHCl – ein kleines und kompaktes chirales Molekül mit großen Paritätsverletzungseffekten im Schwingungsspektrum**

Detlev Figgen, Anton Koers und Peter Schwerdtfeger*

Chiralität spielt eine zentrale Rolle in vielen chemischen und biologischen Prozessen.^[1,2] Die Natur ist fast ausschließlich homochiral, und die Homochiralität der Biomoleküle ist eine der notwendigen Bedingungen für die Existenz des Lebens auf der Erde. Während der Ursprung dieser Homochiralität weiterhin intensiv diskutiert wird,^[3] ist die Paritätsverletzung (PV), d.h. das Brechen der Spiegelsymmetrie, in der Physik längst bekannt; die Ursache der Paritätsverletzung liegt in dem Austausch von Z-Bosonen zwischen Elektronen und Nukleonen, und das Standardmodell in der Physik sagt je nach untersuchtem chiralen System einen Energieunterschied von 10^{-11} kcal mol⁻¹ oder weniger zwischen den beiden Enantiomeren voraus.^[4,5] Trotz zahlreicher Versuche, diese kleinen Unterschiede zu messen, konnte die Paritätsverletzung in chiralen Molekülen bisher nicht eindeutig experimentell nachgewiesen werden.^[6–8] Über die letzten 30 Jahre wurden jedoch bedeutende Fortschritte bei den experimentellen Methoden erreicht, sodass diese inzwischen spektroskopische Auflösungen von etwa 0.01 Hz anstreben.^[9]

Die Synthese thermodynamisch stabiler enantiomerenreiner Verbindungen, die gleichzeitig große Paritätsverletzungen zeigen und für spektroskopische Untersuchungen geeignet sind, stellt derzeit eine Herausforderung auf diesem Forschungsgebiet dar.^[8,10–12] Bekannt ist aber, dass Paritätsverletzungseffekte auf elektronische wie auf Schwingungsübergänge mit Z^5 skalieren, wobei Z der Kernladung entspricht.^[13] Somit liegt nahe, dass chirale Moleküle mit Schweratomen im Chiralitätszentrum (oder nahe an demselben) besonders geeignete Kandidaten für große Paritätsverletzungseffekte sein sollten.^[14–16] Darüber hinaus sind kleine, kompakte Moleküle für Experimente auf diesem Gebiet besonders geeignet, weil sie eine günstige Zustandssumme aufweisen. Für schwingungsspektroskopische Untersuchungen spielt daneben auch der Frequenzbereich abstimmbarer Laser eine Rolle; beispielsweise nutzten Chardonnet und Mitarbeiter in ihren Experimenten frequenzstabilisierte CO₂-Laser im Bereich zwischen 878 und 1108 cm⁻¹.^[6] In den letz-

ten Jahren sind außerdem einige Moleküle mit Schweratomen und Schwingungsfrequenzen im geeigneten Frequenzbereich theoretisch untersucht worden.^[10,16–21]

Wir präsentieren hier mit N≡WHCl ein einfaches, kompaktes und thermodynamisch stabiles Moleköl, das in der Grundmode der N-W-Streckschwingung eine durch die Paritätsverletzung hervorgerufene Energiedifferenz von 0.71 Hz (2.4×10^{-11} cm⁻¹) zwischen beiden Enantiomeren aufweist. In Abbildung 1 sind die Bindungslängen sowie das simulierte

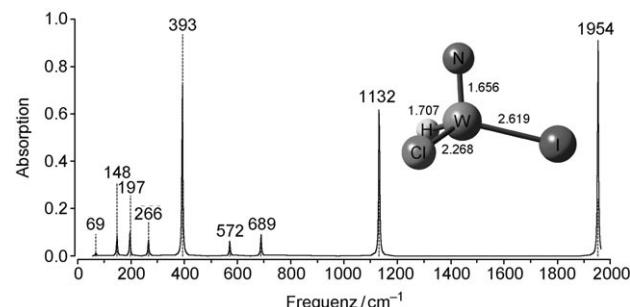


Abbildung 1. Auf B3LYP-Niveau simuliertes Schwingungsspektrum von (R)-NWHCl. Die Gleichgewichtsabstände sind in Å angegeben, die anharmonischen Frequenzen in cm⁻¹.

Schwingungsspektrum des *R*-Enantiomers wiedergegeben. Die Schwingungsspektren der verwandten Verbindungen NWH₃ und NWF₃ konnten von Wang und Mitarbeitern durch das Einbringen von Molekülen in eine Matrix aus festem Argon analysiert werden.^[22,23] Die Grundmoden der N-W-Streckschwingung dieser Moleküle liegen bei 1092 cm⁻¹ (NWH₃) und 1091 cm⁻¹ (NWF₃) und somit im Frequenzbereich des CO₂-Lasers; auf B3LYP-Niveau ergaben sich die Frequenzen in unseren Rechnungen zu 1148 bzw. 1143 cm⁻¹. Auf demselben theoretischen Niveau erhielten wir für N≡WHCl eine Frequenz von 1132 cm⁻¹, die einer experimentellen Frequenz von etwa 1078 cm⁻¹ entsprechen und somit im Frequenzbereich des CO₂-Lasers liegen sollte.

Zur Untersuchung der Stabilität von N≡WHCl betrachten wir die Umlagerung des Wasserstoffatoms vom Wolfram zum Stickstoff, die zu HN=WCII führt [Gl.(1)].



Auf B3LYP-Niveau liegt der Singulett-Zustand von HN=WCII um 5.8 kcal mol⁻¹ über dem globalen Minimum von N≡WHCl, bei dem es sich ebenfalls um einen Singulett-

[*] Dr. D. Figgen, Prof. Dr. P. Schwerdtfeger

Centre for Theoretical Chemistry and Physics, New Zealand Institute for Advanced Study, Massey University Albany Private Bag 102904, North Shore City, Auckland 0745 (Neuseeland)
E-Mail: p.a.schwerdtfeger@massey.ac.nz

A. Koers

Department of Theoretical Chemistry, Faculty of Sciences, Vrije Universiteit Amsterdam
De Boelelaan 1083, 1081 HV Amsterdam (Niederlande)

[**] Diese Arbeit wurde im Rahmen eines Marsden-Projekts (06MAU057) von der Royal Society of New Zealand gefördert. A.K. dankt L. Visscher (Amsterdam) für anhaltende Unterstützung. Wir danken Roman Schwerdtfeger für den Titelbildentwurf.

Zustand handelt, wobei die Aktivierungsenergie für die Wasserstoffumlagerung $28.7 \text{ kcal mol}^{-1}$ beträgt. Diese Barriere ist hoch genug, um ein Wasserstofftunnel zu verhindern. Allerdings liegt der Triplet-Zustand von $\text{HN}=\text{WHClI}$ nur um $0.1 \text{ kcal mol}^{-1}$ oberhalb von Singulett- $\text{N}\equiv\text{WHClI}$, aber auch hier findet man eine hohe Barriere von $53.0 \text{ kcal mol}^{-1}$ für die Umlagerung zum Triplet- $\text{N}\equiv\text{WHClI}$, das um $48.9 \text{ kcal mol}^{-1}$ über dem globalen Minimum liegt. Während diese energetische Quasientartung zwischen Singulett- $\text{N}\equiv\text{WHClI}$ und Triplet- $\text{HN}=\text{WHClI}$ die Synthese von $\text{N}\equiv\text{WHClI}$ erschweren kann, sollte sie keine Rolle für den Nachweis von Paritätsverletzungseffekten mithilfe von abstimmbaren Lasern spielen, da die Frequenz der N-W-Streckschwingung in $\text{HN}=\text{WHClI}$ um mehr als 100 cm^{-1} kleiner ist als in $\text{N}\equiv\text{WHClI}$ (1011 cm^{-1} gegenüber 1132 cm^{-1} auf B3LYP-Niveau). Auf demselben theoretischen Niveau ist das Dipolmoment von Triplet- $\text{HN}=\text{WHClI}$ (1.93 D) um mehr als 0.5 D kleiner als das von Singulett- $\text{N}\equiv\text{WHClI}$ (2.44 D). Der Zerfall zu $\text{HCl} + \text{NWI}$, $\text{HI} + \text{NWCl}$, $\text{CII} + \text{NWH}$ oder $\text{W} + \text{NHCII}$ ist, von den jeweils stabilsten Spinzuständen ausgehend, mit Energien von 77.3 , 78.9 , 126.3 und $217.4 \text{ kcal mol}^{-1}$ durchgehend endotherm, was die thermodynamische Stabilität von NWHClI belegt.

Der mit Abstand wichtigste Einzelbeitrag für die Paritätsverletzung ist der des Wolframs. Dieser Beitrag überwiegt den zweitwichtigsten Beitrag am Iod um einen Faktor von etwa 30 (B3LYP) bzw. 50 (LDA). Aus diesem Grund wird die auf B3LYP-Niveau erhaltene paritätsverletzende Energieverschiebung E_{PV} von -69 Hz ($-2.3 \times 10^{-9} \text{ cm}^{-1}$) für $(R)\text{-NWHClI}$ komplett vom Wolfram-Stereozentrum bestimmt. Die Absolutwerte von E_{PV} übertreffen die entsprechenden Werte für das kürzlich untersuchte SeOCII um eine Größenordnung.^[20,21] Die auf die Grundmode und die Obertöne der N-W-Streckschwingung wirkenden paritätsverletzenden Effekte genügen der Formel $\Delta\nu_{\text{PV}}^{0\rightarrow n} = a_1 n + a_2 n^2$ (n : Schwingungsquantenzahl); auf X2C-B3LYP-Niveau ergeben sich a_1 und a_2 zu 353 mHz und 2 mHz , auf X2C-LDA-Niveau zu 446 mHz und 4 mHz . Für die Differenz $\Delta_{\text{RS}}E_{\text{PV}}$ der paritätsverletzenden Effekte auf den $0\rightarrow 1$ -Übergang zwischen den beiden Enantiomeren erhält man demnach 0.71 Hz ($2.4 \times 10^{-11} \text{ cm}^{-1}$) auf B3LYP-Niveau und 0.90 Hz ($3.0 \times 10^{-11} \text{ cm}^{-1}$) auf LDA-Niveau. Somit übertreffen diese Effekte die paritätsverletzenden Effekte für die Se-O-Streckschwingung in SeOCII um den Faktor $6\text{--}8$ und die Effekte für die C-F-Streckschwingung in CHFBriI ^[24] gleich um zwei Größenordnungen. Es sei darauf hingewiesen, dass Faglioni und Lazzeretti für BiHFBr und BiHFI harmonische Frequenzverschiebungen im Hz-Bereich erhalten haben,^[25] allerdings treten diese für Frequenzen weit unterhalb des Frequenzbereichs des CO_2 -Lasers auf. Aufgrund unserer Ergebnisse ist $\text{N}\equiv\text{WHClI}$ somit momentan der vielversprechendste Kandidat für den Nachweis der Paritätsverletzung in einem chiralen Molekül; zusätzlich könnte $\text{N}\equiv\text{WHClI}$ auch für NMR- oder UV-spektroskopische Untersuchungen geeignet sein. Sollten sich die Synthese und Isolierung von $\text{N}\equiv\text{WHClI}$ im Labormaßstab als zu kompliziert erweisen, so könnten kleine Mengen an Molekülen in der Gasphase erhalten und nach Massenselektion in einer Falle bei tiefen Temperaturen analysiert werden.^[26]

Methoden

Die Minimumsgeometrien, Schwingungsfrequenzen und Normalmoden wurden für alle Moleküle unter Verwendung der Dichtefunktionaltheorie (DFT) berechnet;^[27] die hier durchgehend verwendeten anharmonischen Frequenzen wurden nach dem störungstheoretischen Ansatz von Schaefer, Barone und Mitarbeitern^[28,29] gewonnen. Für die leichteren Elemente (H, N, Cl) wurden augmentierte korrelationskonsistente Triple- ζ -Allelektronenbasissätze (AVTZ) verwendet,^[30–32] während für die schweren Atome (I, W) AVTZ-Basisätze in Verbindung mit energiekonsistenten Pseudopotentialen mit kleinem Rumpf^[33,34] eingesetzt wurden. Die paritätsverletzende Energie E_{PV} wurde in Dirac-Hartree-Fock(DHF)- und Dirac-Kohn-Sham(DKS)-Rechnungen^[35] an der Minimumsgeometrie bestimmt, wobei unterschiedliche DFT-Funktionale (LDA und B3LYP^[36]) verwendet wurden. Zur Beschreibung der endlichen Kerne wurden Ladungsverteilungen mit Gauß-Form benutzt.^[37] Für die Zahl der Nukleonen der betrachteten Kerne von H, N, Cl, I, und W wurden Werte von 1 , 14 , 35 , 127 bzw. 184 verwendet (siehe auch Lit. [8]). Bei der Berechnung von E_{PV} wurden für die leichten Elemente (H, N) die Dunning'schen AVTZ-Basisätze in nichtkontrahierter Form verwendet, während für die schwereren Elemente (Cl, I, W) Fagris „Dual-family“-Basisätze^[38] eingesetzt wurden, die vorher mit zusätzlichen Augmentationsfunktionen versehen wurden. Die verwendeten Basisätze sehen somit wie folgt aus: $6s\,3p\,2d$ für H, $11s\,6p\,3d\,2f$ für N, $16s\,10p\,5d\,3f$ für Cl, $22s\,19p\,11d\,4f\,3g$ für I und $24s\,22p\,16d\,11f\,4g$ für W. Diese vierkomponentigen DHF- und DKS-Rechnungen wurden durchgeführt, um die Anwendbarkeit des zweikomponentigen relativistischen Hamilton-Operators (X2C)^[39] unter Einsatz des AMFI-Programms^[40] zu belegen. Die Ergebnisse aus zweikomponentigen und vierkomponentigen Rechnungen stimmen gut überein, wobei die Abweichungen in der Regel weniger als 4% betragen, weshalb für die Berechnung der paritätsverletzenden Effekte auf die Schwingungsmoden ausschließlich die X2C-Näherung verwendet wurde. Die Frequanzanalyse wurde mit einer numerischen Numerov-Cooley-Methode vorgenommen, wodurch die auf einen Zustand mit Schwingungsquantenzahl n durch Paritätsverletzung induzierte Energieänderung ν_{PV}^n bestimmt werden konnte. Der Beitrag der Paritätsverletzung bei dem $n\rightarrow m$ -Schwingungsübergang kann dann nach $\Delta\nu_{\text{PV}}^{n\rightarrow m} = \nu_{\text{PV}}^m - \nu_{\text{PV}}^n$ berechnet werden. Diese eindimensionale Schwingungsanalyse enthält alle Anharmonizitätseffekte innerhalb der N-W-Streckschwingung, vernachlässigt jedoch die Kopplung mit anderen Schwingungen. Die anharmonische Frequenz bei Anwendung der eindimensionalen Analyse (1134 cm^{-1}) stimmt sehr gut mit dem Ergebnis von 1132 cm^{-1} bei Kopplung aller Schwingungen überein, was die Vernachlässigbarkeit der Kopplungsterme zwischen verschiedenen Schwingungen belegt. Die paritätsverletzenden Matrixelemente $E_{\text{PV}}(q)$ entlang der Normalkoordinate q der N-W-Streckschwingung wurden punktweise berechnet und anschließend durch ein Polynom genähert; die äußersten Punkte der so erhaltenen

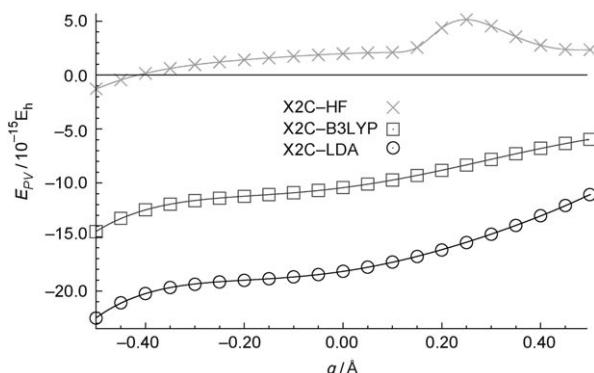


Abbildung 2. $E_{\text{PV}}(q)$ -Kurven entlang der Normalmode q der N-W-Streckschwingung von $(R)\text{-NWHClI}$.

Potentialkurve sind äquivalent zu einer Auslenkung von $\pm 0.5 \text{ \AA}$ entlang der Normalkoordinate. Diese Normalkoordinate beschreibt nahezu ausschließlich die Änderung des N-W-Abstands, wobei eine Auslenkung von 0.5 \AA entlang der Normalkoordinate einer Änderung des N-W-Abstands von 0.536 \AA entspricht. Die HF-Methode weist Unzulänglichkeiten bei der Beschreibung der Vergrößerung des N-W-Abstands auf, was zu einer komplizierten Form der so erhaltenen Kurve für $q > 0.1 \text{ \AA}$ führt (Abbildung 2), und kann somit nicht durch ein Polynom adäquat genähert werden. Aus diesem Grund wurden die paritätsverletzenden Effekte auf die Schwingungsübergänge nur auf DFT-Niveau bestimmt.

Eingegangen am 11. Dezember 2009,
veränderte Fassung am 8. Februar 2010
Online veröffentlicht am 23. März 2010

Stichwörter: Chiralität · Dichtefunktionalrechnungen · Paritätsverletzung · Schwingungsspektroskopie

- [1] R. N. Compton, R. M. Pagni, *Adv. At. Mol. Opt. Phys.* **2002**, *48*, 219.
- [2] P. Cintas, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 4090; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 4016.
- [3] U. J. Meierhenrich, *Amino Acids and the Asymmetry of Life*, Springer, Berlin, **2008**.
- [4] D. W. Rein, *J. Mol. Evol.* **1974**, *4*, 15.
- [5] V. S. Letokhov, *Phys. Lett. A* **1975**, *53*, 275.
- [6] C. Daussy, T. Marrel, A. Amy-Klein, C. T. Nguyen, C. J. Bordé, C. Chardonnet, *Phys. Rev. Lett.* **1999**, *83*, 1554.
- [7] A. Lahamer, S. M. Mahurin, R. N. Compton, D. House, J. K. Laerdahl, M. Lein, P. Schwerdtfeger, *Phys. Rev. Lett.* **2000**, *85*, 4470.
- [8] P. Schwerdtfeger in *Computational Spectroscopy* (Hrsg.: J. Gruenenberg), Wiley, New York, **2010**, zit. Lit.
- [9] C. Daussy, O. Lopez, A. Amy-Klein, A. Goncharov, M. Guinet, C. Chardonnet, F. Narbonneau, M. Lours, D. Chambon, S. Bize, A. Clairon, G. Santarelli, M. E. Tobar, A. N. Luiten, *Phys. Rev. Lett.* **2005**, *94*, 203904.
- [10] F. De Montigny, R. Bast, A. S. P. Gomes, G. Pilet, N. Vanthuyne, C. Roussel, L. Guy, P. Schwerdtfeger, T. Saue, J. Crassous, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, im Druck.
- [11] M. Quack, J. Stohner, M. Willeke, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2008**, *59*, 741, zit. Lit.
- [12] J. Crassous, C. Chardonnet, T. Saue, P. Schwerdtfeger, *Org. Biomol. Chem.* **2005**, *3*, 2218, zit. Lit.
- [13] J. K. Laerdahl, P. Schwerdtfeger, *Phys. Rev. A* **1999**, *60*, 4439.
- [14] R. A. Hegstrom, D. W. Rein, P. G. H. Sandars, *J. Chem. Phys.* **1980**, *73*, 2329.
- [15] P. Schwerdtfeger, J. Gierlich, T. Bollwein, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 1331; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 1293.
- [16] R. Bast, P. Schwerdtfeger, *Phys. Rev. Lett.* **2003**, *91*, 023001.
- [17] P. Schwerdtfeger, R. Bast, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 1652.
- [18] J. K. Laerdahl, P. Schwerdtfeger, H. M. Quiney, *Phys. Rev. Lett.* **2000**, *84*, 3811.
- [19] P. Schwerdtfeger, T. Saue, J. N. P. van Stralen, L. Visscher, *Phys. Rev. A* **2005**, *71*, 012103.
- [20] D. Figgen, P. Schwerdtfeger, *Phys. Rev. A* **2008**, *78*, 012511.
- [21] D. Figgen, P. Schwerdtfeger, *J. Chem. Phys.* **2009**, *130*, 054306.
- [22] X. Wang, L. Andrews, *Organometallics* **2008**, *27*, 4885.
- [23] X. Wang, L. Andrews, R. Lindh, V. Veryazov, B. O. Roos, *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 8030.
- [24] P. Schwerdtfeger, J. K. Laerdahl, C. Chardonnet, *Phys. Rev. A* **2002**, *65*, 042508.
- [25] F. Faglioni, P. Lazzarotti, *Phys. Rev. A* **2003**, *67*, 032101.
- [26] M. Schnell, G. Meijer, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 6124; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 6010.
- [27] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, J. A. Pople, *Programm Gaussian 03*, Revision C.02, Gaussian, Inc., Wallingford, CT, **2004**.
- [28] A. A. Clabo, Jr., W. D. Allen, R. B. Remington, Y. Yamaguchi, H. F. Schaefer III, *Chem. Phys.* **1988**, *123*, 187.
- [29] V. Barone, *J. Chem. Phys.* **2004**, *120*, 3059.
- [30] T. H. Dunning, Jr., *J. Chem. Phys.* **1989**, *90*, 1007.
- [31] R. A. Kendall, T. H. Dunning, Jr., R. J. Harrison, *J. Chem. Phys.* **1992**, *96*, 6796.
- [32] D. E. Woon, T. H. Dunning, Jr., *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 1358.
- [33] D. Figgen, K. A. Peterson, M. Dolg, H. Stoll, *J. Chem. Phys.* **2009**, *130*, 164108.
- [34] K. A. Peterson, D. Figgen, E. Goll, H. Stoll, M. Dolg, *J. Chem. Phys.* **2003**, *119*, 11113.
- [35] DIRAC, a relativistic ab initio electronic structure program, Release 3.1, von T. Saue, T. Enevoldsen, T. Helgaker, H. J. A. Jensen, J. K. Laerdahl, K. Ruud, J. Thyssen, L. Visscher. <http://dirac.chem.sdu.dk/>; T. Saue, K. Fægri, Jr., T. Helgaker, O. Gropen, *Mol. Phys.* **1997**, *91*, 937.
- [36] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648.
- [37] L. Visscher, K. G. Dyall, *At. Data Nucl. Data Tables* **1997**, *67*, 207.
- [38] K. Fægri, *Theor. Chem. Acc.* **2001**, *105*, 252.
- [39] M. Iliaš, T. Saue, *J. Chem. Phys.* **2007**, *126*, 064102.
- [40] B. Schimmelpfennig, Programm AMFI, Stockholm, Schweden.