

Hochauflöste spektroskopische Untersuchungen des chiralen Metallkomplexes $[\text{CpRe}(\text{CH}_3)(\text{CO})(\text{NO})]$ – ein möglicher Kandidat für die Untersuchung der Paritätsverletzung**

Chris Medcraft, Robert Wolf und Melanie Schnell*

Abstract: Chirale Moleküle mit Schwermetallatomen wurden als vielversprechende Kandidaten für die Untersuchung von Paritätsverletzungseffekten vorgeschlagen. Hier stellen wir eine spektroskopische Untersuchung des chiralen Komplexes $[\text{CpRe}(\text{CH}_3)(\text{CO})(\text{NO})]$ mittels Breitband-Rotationsspektroskopie in der Gasphase vor. Die hochauflösten Molekülspektren sind aufgrund der beiden Rhenium-Isotopologen (^{185}Re und ^{187}Re), der Hyperfeinstruktur durch die Rhenium- und Stickstoffkerne sowie durch die Asymmetrie der chiralen Spezies sehr komplex. Da sich das Rheniumatom sehr nah am Molekülmassenschwerpunkt befindet, sind die Rotationskonstanten der beiden Rhenium-Isotopologen einander sehr ähnlich, ihre eindeutige Unterscheidung ist allerdings über die charakteristische Kernquadrupolhyperfeinaufspaltung möglich. Der Vergleich mit berechneten Kernquadrupolkopplungskonstanten zeigt, dass relativistische Basissätze, die die Gesamtzahl der Elektronen berücksichtigen, notwendig sind, um das Rheniumatom in dieser Art von Komplexen korrekt zu beschreiben.

Chiralität ist eine fundamental wichtige Moleküleigenschaft, da die beiden Enantiomere desselben chiralen Moleküls abweichende chemische Reaktivitäten und biologische Funktionen in einer homochiralen Umgebung wie der Natur zeigen. Während die (bio)chemischen Eigenschaften der Enantiomere sehr unterschiedlich sein können, sind ihre physikalischen Eigenschaften (wie Siede- und Schmelzpunkte) in sehr guter Näherung identisch. Die Paritätsverletzung

aufgrund der schwachen Wechselwirkung beeinflusst allerdings die Energieniveaustuktur chiraler Moleküle und führt zu einem Gesamtenergieunterschied zwischen den Enantiomeren,^[1,2] der zuerst von Rein und Letokhov Mitte der 1970er Jahre diskutiert wurde.^[3,4] Dieser kleine Energieunterschied wird unter anderem als Ursache für die beobachtete Homochiralität des Lebens auf der Erde diskutiert.^[5–7] In Molekülen konnte er bisher noch nicht nachgewiesen werden, aber theoretische Rechnungen besagen, dass seine Größe für Moleküle mit schweren Kernen nahe des stereogenen Zentrums des Moleküls zunimmt.^[8] Erst kürzlich wurden chirale Schwermetallkomplexe, zum Beispiel die Rhenium-Komplexe $[\text{CpRe}(\text{CO})(\text{NO})\text{X}]$ ($\text{X} = \text{H, Cl, I}$), als mögliche Kandidaten für Präzisionsexperimente vorgeschlagen, die darauf abzielen, diesen kleinen Energieunterschied zwischen den Enantiomeren zu bestimmen.^[9–11] Für $[\text{CpRe}(\text{CO})(\text{NO})\text{I}]$ beträgt der berechnete Energieunterschied zwischen den Enantiomeren circa 300 Hz.

Mit der rotationsspektroskopischen Untersuchung des chiralen Komplexes Carbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)methyl-nitrosylrhenium, $[\text{CpRe}(\text{CH}_3)(\text{CO})(\text{NO})]$, legen wir hier die Grundlage für nachfolgende Untersuchungen zur Paritätsverletzung, wie sie zum Beispiel basierend auf hochauflösender Infrarot- und Mikrowellenspektroskopie diskutiert wurden.^[11,12] Nach unserem Kenntnisstand ist dies die erste hochauflöste mikrowellenspektroskopische Untersuchung eines chiralen metallorganischen Komplexes dieser Größe. Bisher wurden einige achirale Moleküle dieses Typs, wie $[\text{HRe}(\text{CO})_5]$,^[13] $[\text{CpRe}(\text{CO})_3]$,^[14] $[(\text{CH}_3)\text{Re}(\text{C}_2\text{H}_2)\text{O}_2]$,^[15] und $[(\text{CH}_3)\text{ReO}_3]$,^[16] mittels hochauflösender Mikrowellenspektroskopie untersucht.

Verglichen mit diesen bisher untersuchten Molekülen sind in $[\text{CpRe}(\text{CH}_3)(\text{CO})(\text{NO})]$ vier verschiedene Liganden an das zentrale Rheniumatom koordiniert. Sowohl die Cyclopentadienyl(Cp)- als auch die Methylgruppe können im Prinzip relativ zum Rest des Moleküls intern rotieren. Diese internen Rotationen können zu charakteristischen Linienaufspaltungen in den Spektren führen. Außerdem haben die beiden natürlichen Rhenium-Isotope sowie ^{14}N einen Kernspin $I \geq 1$ ($I_{\text{Re}} = 5/2$ und $I_{\text{N}} = 1$), sodass wir eine signifikante Hyperfeinstruktur beobachten, die durch die Kopplung der Kernspins mit der Gesamtrotation des Moleküls entsteht. Die Größe dieser Hyperfeinaufspaltung spiegelt die Anisotropie im elektrischen Feldgradienten, der den Quadrupolkern umgibt, wider und kann somit zur Beschreibung der Bindungssituation in der Nähe des entsprechenden Kerns verwendet werden. Diese Informationen können mit denen verwandter Moleküle und mit berechneten elektronischen Eigenschaften verglichen werden.^[17]

[*] Dr. C. Medcraft, Priv.-Doz. Dr. M. Schnell
Max-Planck-Institut für Struktur und Dynamik der Materie
Luruper Chaussee 149, 22761 Hamburg (Deutschland)
und
Center for Free-Electron Laser Science
Luruper Chaussee 149, 22761 Hamburg (Deutschland)
E-Mail: melanie.schnell@mpsd.mpg.de
Prof. Dr. R. Wolf
Universität Regensburg, Institut für Anorganische Chemie
Universitätsstraße 31, 93053 Regensburg (Deutschland)

[**] Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für finanzielle Unterstützung im Rahmen der Sachbeihilfe SCHR1280/1-1 sowie dem Fonds der Chemischen für ein Dozentenstipendium (M.S.). Diese Arbeit wurde außerdem von der Jungen Akademie (M.S. und R.W.) und dem Exzellenzcluster „The Hamburg Centre for Ultrafast Imaging—Structure, Dynamics and Control of Matter at the Atomic Scale“ der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt. R.W. bedankt sich bei D. Herrmann, C. Hoidn, D. Paul und S. Pelties für ihre Unterstützung bei der Synthese des chiralen Rheniumkomplexes.

 Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201406071> zu finden.

Wir verwenden Breitbandrotationsspektroskopie, um das Rotationsspektrum des racemischen $[\text{CpRe}(\text{CH}_3)(\text{CO})(\text{NO})]$ in der Gasphase zu untersuchen und nutzen dafür das Hamburger „chirped-pulse Fourier transform microwave“ (CP-FTMW)-Spektrometer COMPACT, das in Lit. [18] näher beschrieben ist. Rotationsspektren können uns detaillierte Informationen über die strukturellen und elektronischen Moleküleigenschaften sowie Einblicke in intramolekulare Dynamik, wie der internen Rotation, geben. Das Breitbandspektrometer deckt den Frequenzbereich von 2 bis 8.5 GHz ab und ist damit besonders für die Untersuchung größerer und schwererer Moleküle geeignet, die große Trägheitsmomente und damit kleine Rotationskonstanten aufweisen, wie auch $[\text{CpRe}(\text{CH}_3)(\text{CO})(\text{NO})]$. Der Mikrowellenchirp umfasst mehrere GHz innerhalb nur weniger Mikrosekunden und wird zur Anregung des Moleküleensembles verwendet. Die breitbandige Detektion erfolgt mit einem schnellen, digitalen Oszilloskop. Unser Spektrometer ist mit einer Pulsdüse ausgestattet, mit der die $[\text{CpRe}(\text{CH}_3)(\text{CO})(\text{NO})]$ -Moleküle in einer Überschallexpansion ins Vakuum gebracht werden. Die Synthese erfolgte entsprechend der in Lit. [19] beschriebenen Vorschrift. Um genügend Dampfdruck zu erzeugen, wurde $[\text{CpRe}(\text{CH}_3)(\text{CO})(\text{NO})]$ auf circa 105 °C erwärmt, mit Neon als inertem Trägergas verdünnt und anschließend überschallexpandiert. Weitere experimentelle Details sind in den Hintergrundinformationen gegeben.

Das Rotationsspektrum von $[\text{CpRe}(\text{CH}_3)(\text{CO})(\text{NO})]$ im Frequenzbereich von 3 bis 8 GHz ist in Abbildung 1 (obere Kurve), zusammen mit der berechneten Struktur des globalen Minimums basierend auf Dichtefunktionaltheorie-Geometrioptimierungen (B3LYP), dargestellt. Innerhalb unseres Frequenzbereichs (2–8.5 GHz) befinden sich vier Rotationsübergänge (a-Typ), die mit den Rotationsquantenzahlen J , K_a und K_c bezeichnet sind. J ist die Quantenzahl des Rotationsdrehimpulses, und K_a und K_c sind die Projektionen von J

auf die Hauptträgheitsachsen des Moleküls für die Grenzfälle des prolaten bzw. oblaten symmetrischen Kreisels. Die Rotationsübergänge zeigen eine reichhaltige Unterstruktur aufgrund der Anwesenheit der beiden Rhenium-Isotopologen in natürlicher Häufigkeit (^{185}Re (37.4%), blaue Kurve, und ^{187}Re (62.6%), rote Kurve) sowie aufgrund der Quadrupolkopplungen der Rhenium- und Stickstoffkerne, die in Abbildung 2 und Abbildung 3 detaillierter dargestellt und Gegenstand der folgenden Diskussion sind. Die genaue Kenntnis der Kernquadrupolhyperfeinstruktur ist von entscheidender Bedeutung für nachfolgende Präzisionsmessungen zur Paritätsverletzung in chiralen Molekülen. Zusätzliche Linienaufspaltungen aufgrund interner Rotationen der Cyclopentadienyl(Cp)- oder der Methylgruppen wurden nicht aufgelöst, in Übereinstimmung mit berechneten Barrierenhöhen, die in den Hintergrundinformationen zusammengestellt sind.

Die Kernquadrupolmomente der Rhenium- und Stickstoffkerne unterscheiden sich um mehr als zwei Größenordnungen. Daraus folgt, dass jeder Rotationsübergang zunächst in mehrere Rhenium-Hyperfeinübergänge aufgespalten ist, welche durch die Kopplung mit dem Stickstoffquadrupolkern auf einer geringeren Skala erneut aufgespalten sind. Derartige Aufspaltungen sind sehr charakteristisch und können auch zur Unterscheidung der beiden Rhenium-Isotopologen verwendet werden, die extrem ähnliche Rotationskonstanten aufweisen. Erste Zuordnungen und Anpassungsrechnungen der Rotationsübergänge wurden mit dem PGOPHER-Programmpaket durchgeführt.^[20] Diese wurden dann mithilfe des Pickettschen Programmpakets CALPGM^[21] und Watsons A-reduziertem Hamilton-Operator in der I -Repräsentation verfeinert. Die Kernquadrupolkopplung wurde mit einem sequentiellen Spin-Kopplungsschema entsprechend $J + I_{\text{Re}} = F_1$ und $F_1 + I_{\text{N}} = F$ beschrieben. Hier sind I_{Re} und I_{N} die Rhenium- bzw. Stickstoff-Kernspins und F der Gesamtdrehimpuls.^[22] Die aus den verbesserten Anpassungsrechnungen erhaltenen Molekülpараметer sind in Tabelle 1 zusammen mit Ab-initio-Werten zusammengefasst. Diese wurden mit dem Dichtefunktionalansatz (B3LYP) unter Verwendung des Douglas-Kroll-Hess-Hamilton-Operators und des cc-pVQZ-Basisatzes für die leichten Atome sowie des ANO-RCC-Basisatzes („atomic natural orbital relativistic core correlation“)^[23] für das Rheniumatom mit dem Gaussian09-Programmpaket^[24] berechnet. Die aus den Anpassungsrechnungen erhaltenen Molekülpараметer wurden verwendet, um Rotationsspektren zu simulieren, die zum Vergleich in der unteren Kurve der Abbildung 1 gezeigt sind. SPFIT-Ausgabedaten und Details zu den Ab-initio-Berechnungen sind in den Hintergrundinformationen gegeben.

Eine vergrößerte Darstellung des $(J+1)_{K_a K_c} \leftarrow J_{K_a K_c} = 5_{05} \leftarrow 4_{04}$ -Rotationsübergangs ist in Abbildung 2 dargestellt. Sie zeigt den signifikanten Überlapp der beiden Isotopologen. Die dominante Substruktur stammt von der Rhenium-Kernquadrupolkopplung. Jeder Rhenium-Hyperfeinübergang ist durch Stickstoff-Quadrupolkopplung weiter aufgespalten, wie in Abbildung 2 (Einschub) sowie in Abbildung 3 für die Rotationsübergänge $3_{13} \leftarrow 2_{12}$, $4_{04} \leftarrow 3_{03}$ und $5_{15} \leftarrow 4_{14}$ gezeigt ist. Die Rhenium-Kernquadrupolhyperfeinstruktur unterscheidet sich deutlich für die ^{185}Re - und ^{187}Re -Isotopologe. Das wird aus den Spektren direkt ersichtlich (Abbildung 2): die

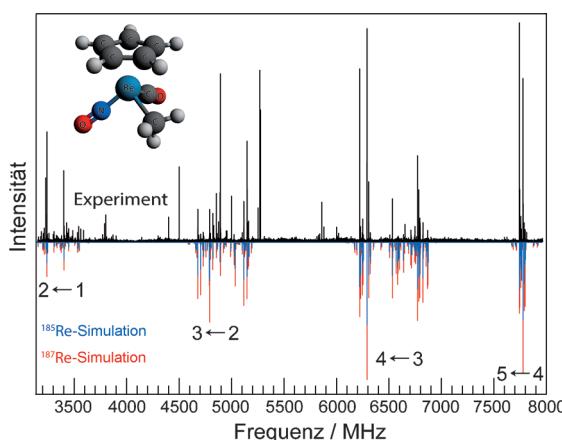


Abbildung 1. Breitband-Rotationsspektrum (3–8 GHz, 50000 aufsummierte Einzelmessungen, obere Kurve), simulierte Spektren basierend auf den Molekülparametern aus den Anpassungsrechnungen (siehe Tabelle 1; untere Kurve) und berechnete Minimumstruktur von $[\text{CpRe}(\text{CH}_3)(\text{CO})(\text{NO})]$. Die vier Rotationsübergänge sind mit ihren entsprechenden J -Quantenzahlen gekennzeichnet. Die Reichhaltigkeit des Spektrums stammt von den beiden Rhenium-Isotopologen, der K -Substruktur sowie von den Rhenium- und Stickstoff-Hyperfeinstrukturen.

Tabelle 1: Molekülparameter für $[\text{CpRe}(\text{CH}_3)(\text{CO})(\text{NO})]$. Alle Werte sind in MHz gegeben.

| Molekül- parameter | ^{187}Re | | ^{185}Re | | Verhältnis $^{185}\text{Re}/^{187}\text{Re}$ |
|-------------------------------|-------------------|------------------------|-------------------|------------------------|---|
| | Experiment | Theorie ^[a] | Experiment | Theorie ^[a] | |
| A | 1232.1883(107) | 1232.70 | 1232.2187(128) | 1232.73 | 1.00003 |
| B | 897.20692(88) | 878.27 | 897.23098(101) | 878.30 | 1.00003 |
| C | 749.82214(62) | 740.21 | 749.83700(75) | 740.23 | 1.00002 |
| $\chi_{aa}^{(\text{Re})}$ | 681.555(39) | 641.31 | 720.210(61) | 675.37 | 1.057 |
| $\chi_{bb}^{(\text{Re})}$ | -202.391(71) | -305.39 | -216.065(75) | -321.59 | 1.056 |
| $\chi_{cc}^{(\text{Re})}$ | -477.165(71) | -335.92 | -504.145(75) | -353.78 | 1.056 |
| $\sim\chi_{ab}^{(\text{Re})}$ | 348.203(203) | 282.68 | 368.39(81) | 297.74 | 1.058 |
| $\sim\chi_{bc}^{(\text{Re})}$ | 119.308(208) | 62.70 | 120.27(172) | 66.02 | 1.09 |
| $\chi_{aa}^{(14\text{N})}$ | 0.560(35) | 0.60 | 0.475(40) | 0.61 | 0.60 |
| $\chi_{bb}^{(14\text{N})}$ | 0.387(38) | 0.46 | 0.446(58) | 0.46 | 1.026 |
| $\chi_{cc}^{(14\text{N})}$ | -0.947(38) | -1.06 | -0.921(58) | -1.06 | 1.026 |
| Anzahl | 172 | - | 130 | - | |
| Übergänge | | | | | |
| Rms-Fehler | 0.020 | - | 0.016 | - | |

[a] Für die Ab-initio-Berechnungen wurden das B3LYP-Dichtefunktional mit dem Douglas-Kroll-Hess-Hamilton-Operator sowie einem ANO-RCC-Basisatz für Rhenium und einem cc-pVQZ-Basisatz für die leichteren Elemente (H, C, N und O) verwendet.

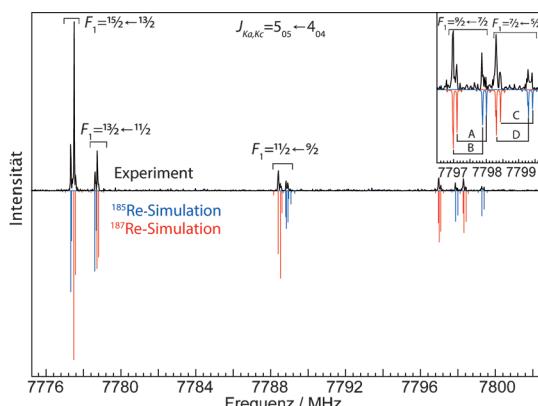


Abbildung 2. Rhenium-Hyperfeinstruktur für den Rotationsübergang $(J+1)_{K_a,K_c} \leftarrow J_{K_a,K_c} = 5_{05} \leftarrow 4_{04}$. Die beiden Isotopologe unterscheiden sich in ihrer charakteristischen Quadrupol-Hyperfeinaufspaltung (^{187}Re (rote, durchgezogene Kurve) und ^{185}Re (blaue, gestrichelte Kurve)). Jeder Rhenium-Hyperfeinübergang eines Rotationsübergangs ist durch die Quadrupolkopplung des Stickstoffs weiter aufgespalten. Diese zusätzliche Hyperfeinaufspaltung ist im Einschub für die Rhenium-Hyperfeinübergänge $F_1 = 9/2 \leftarrow 7/2$ und $F_1 = 7/2 \leftarrow 5/2$ gezeigt, mit A: $F = 11/2 \leftarrow 9/2$ und $F = 7/2 \leftarrow 5/2$ (nicht aufgelöst), B: $F = 9/2 \leftarrow 7/2$, C: $F = 9/2 \leftarrow 7/2$ und $5/2 \leftarrow 3/2$, D: $F = 7/2 \leftarrow 5/2$, sowie den Definitionen $F = F_1 + I_N$ und $F_1 = J + I_{\text{Re}}$ (siehe Text).

niederfrequenten Hyperfeinübergänge des ^{185}Re -Isotopologen liegen bei niedrigeren Frequenzen als die entsprechenden Übergänge des ^{187}Re -Isotopologs. Für die höherfrequenten Komponenten ist dieses genau umgekehrt, was die insgesamt geringere Aufspaltung für die ^{187}Re -Isotopologen widerspiegelt. Diese Beobachtung ist in Übereinstimmung mit den atomaren Werten ($Q(^{185}\text{Re}) = +218.0(20) \text{ fm}^2$ und $Q(^{187}\text{Re}) = +207.0(20) \text{ fm}^2$). Der klare Unterschied erlaubt es uns also, die beiden Rhenium-Isotopologe eindeutig zu unterscheiden. Typischerweise lassen sich Isotopologe mithilfe ihrer ver-

schiedenen Rotationskonstanten unterscheiden. Da das Rheniumatom in $[\text{CpRe}(\text{CH}_3)(\text{CO})(\text{NO})]$ sehr nah am Massenschwerpunkt des Moleküls lokalisiert ist, sind die resultierenden Rotationskonstanten nahezu identisch (Tabelle 1), und eine Unterscheidung basierend nur auf den Rotationskonstanten ist nicht möglich.

Ein signifikanter Anteil der Rhenium-Quadrupolkopplung lässt sich auf Außerdiagonalelemente des Quadrupoltensors, χ_{ab} und χ_{bc} , zurückführen, die in anderen Fällen häufig keine nennenswerte Rolle spielen. Für $[\text{CpRe}(\text{CH}_3)(\text{CO})(\text{NO})]$ ist ihr Effekt allerdings so groß, dass die Komponenten der Rotationsübergänge ohne ihre Berücksichtigung nicht mit experimenteller Genauigkeit gefittet werden konnten. Der durchschnittliche Fehler der Anpassungsrechnungen betrug ohne die Außerdiagonalelemente circa 1.7 MHz. Die schrittweise Berücksichtigung von χ_{ab} und χ_{bc} verringert den Fehler auf 0.5 MHz bzw. 0.02 MHz. Bei zusätzlicher Berücksichtigung von χ_{ac} konnte hingegen keine nennenswerte weitere Verbesserung gefunden werden. Die entsprechenden Anpassungsrechnungen mit χ_{ac} ergeben $\chi_{ac} \approx 1 \text{ MHz}$, welches kleiner ist als seine Standardabweichung, sodass χ_{ac} nicht in der endgültigen Anpassungsrechnung berücksichtigt wurde (Tabelle 1).

Die Hyperfeinaufspaltung durch die Kernquadrupolkopplung des Stickstoffs ist in Abbildung 3 für drei verschiedene Rotationsübergänge mit zunehmender Quantenzahl J gezeigt. Die experimentellen Daten sind in den oberen Kurven gegeben, während in den unteren Kurven simulierte Spektren basierend auf den Anpassungsrechnungen gezeigt sind. Typisch für Kernquadrupolkopplungen nehmen die entsprechenden Aufspaltungen mit zunehmendem J ab.

Die Kernquadrupolkopplungskonstanten können uns wichtige Informationen über die elektronische Umgebung der entsprechenden Kerne liefern, insbesondere im Vergleich mit ähnlichen Molekülen. In der vorliegenden Studie zum chiralen $[\text{CpRe}(\text{CH}_3)(\text{CO})(\text{NO})]$ wird ein quantitativer Vergleich mit zuvor untersuchten Molekülen jedoch durch die Symmetrieunterschiede sowie durch die große Bedeutung der Außerdiagonalelemente erschwert. Die Größenordnung von χ_{aa} für $[\text{CpRe}(\text{CH}_3)(\text{CO})(\text{NO})]$ ist allerdings mit der der bereits untersuchten symmetrischen Kreisel-Moleküle $[\text{CpRe}(\text{CO})_3]$ und $[(\text{CH}_3)\text{ReO}_3]$ vergleichbar (siehe Tabelle S1 in den Hintergrundinformationen). Ein vertiefter Einblick in die chemische Umgebung des Stickstoffatoms ist zudem schwierig, da die entsprechenden Bindungen nicht entlang der Symmetrieachsen ausgerichtet sind.

Hochauflösende Rotationsspektroskopie ist als nützliches Verfahren für die hochgenaue Bestimmung von Molekülstrukturen in der Gasphase bekannt, wie beispielsweise kürzlich für die beiden vergleichsweise großen Molekülsysteme Erdbeerdehyd und dem Sevofluran-Benzol-Komplex gezeigt werden konnte.^[25,26] Mithilfe der Isotopensubstitution (oft auch in natürlicher Häufigkeit) können die Positionen der einzelnen Atome bezogen auf den Molekülmassen-
schwerpunkt bestimmt werden. In der vorliegenden Untersuchung lassen sich allerdings keine Strukturparameter direkt

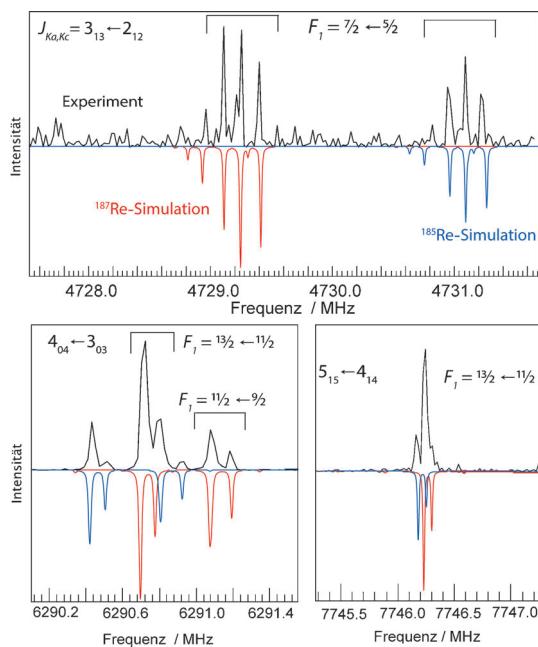


Abbildung 3. Stickstoff-Hyperfeinstruktur von $[\text{CpRe}(\text{CH}_3)(\text{CO})(\text{NO})]$ für drei verschiedene Rotationsübergänge. Die Kernquadrupolaufspaltung nimmt mit zunehmender Rotationsquantenzahl J ab. Die oberen Kurven zeigen jeweils das experimentelle Spektrum, während die unteren Kurven Simulationen basierend auf den Anpassungsrechnungen darstellen (^{187}Re (rote, durchgezogene Kurve), ^{185}Re (blaue, gestrichelte Kurve)).

aus den experimentellen Daten ableiten, da wir nur die beiden Rhenium-Isotopologe eindeutig zuordnen konnten und keine ^{13}C -Isotopologe. Der Vergleich der experimentell bestimmten Molekülparameter mit denen aus quantenchemischen Berechnungen gibt uns allerdings hilfreiche Rückmeldung auf die Güte der quantenchemisch bestimmten Geometrien, da die Rotationskonstanten auf bereits kleine Strukturänderungen sehr empfindlich reagieren. Eine gute Übereinstimmung zwischen Experiment und Theorie gibt hier also einen starken Hinweis auf die zugrunde liegende Molekülstruktur.

Zusammenfassend haben wir das chirale schwere Molekül $[\text{CpRe}(\text{CH}_3)(\text{CO})(\text{NO})]$ mittels Breitband-Rotationsspektroskopie in der Gasphase untersucht, welches ein viel versprechender Kandidat für die Bestimmung paritätsverletzender Effekte in chiralen Molekülen ist. Wir finden ein reiches Spektrum aufgrund der beiden Rhenium-Isotopologe $[\text{Cp}^{185}\text{Re}(\text{CH}_3)(\text{CO})(\text{NO})]$ und $[\text{Cp}^{187}\text{Re}(\text{CH}_3)(\text{CO})(\text{NO})]$, der signifikant aufgespaltenen Rhenium-Hyperfeinstruktur sowie der um zwei Größenordnungen geringeren Stickstoff-Hyperfeinstruktur. Obwohl die Rotationskonstanten beider Isotopologe einander sehr ähnlich sind, da das Rheniumatom sehr nahe des Molekülmassenschwerpunkts lokalisiert ist, können wir die Isotopologe mithilfe ihres charakteristischen Hyperfeinaufspaltungsmusters eindeutig zuordnen. Vergleiche der experimentell bestimmten mit berechneten Kernquadrupolkoefizienten zeigen deutlich, dass die Berücksichtigung relativistischer Effekte inhärent notwendig ist, um Rhenium in dieser Art von Molekülen korrekt beschreiben zu

können. In unseren Spektren sind Linienaufspaltungen durch interne Rotationen der Cp- oder der Methylgruppe nicht aufgelöst, in Übereinstimmung mit Ergebnissen von Ab-initio-Berechnungen. Mit diesen hochauflösenden rotationspektroskopischen Untersuchungen an $[\text{CpRe}(\text{CH}_3)(\text{CO})(\text{NO})]$ zeigen wir, dass selbst ein derart asymmetrisches und schweres Molekül in der Gasphase untersucht und detaillierte spektroskopische Informationen erhalten werden können. Deren Kenntnis ist eine wichtige Voraussetzung für nachfolgende Präzisionsmessungen an chiralen schwermetallhaltigen Spezies unter Verwendung gut kontrollierter, langsamer Molekülstrahlen und hochauflösender Spektroskopieaufbauten.

Eingegangen am 10. Juni 2014
Online veröffentlicht am 5. September 2014

Stichwörter: Chiralität ·

Chirp-Fourier-Transform-Rotationsspektroskopie · Kernquadrupolkopplung · Mikrowellenspektroskopie · Paritätsverletzung

- [1] „The Search for Parity Violation in Chiral Molecules“: P. Schwerdtfeger in *Computational Spectroscopy* (Hrsg.: J. Grunenberg), Wiley-VCH, Weinheim, **2010**.
- [2] M. Quack, J. Stohner, M. Willeke, *Ann. Rev. Phys. Chem.* **2008**, *59*, 741–769.
- [3] D. Rein, *J. Mol. Evol.* **1974**, *4*, 15–22.
- [4] V. Letokhov, *Phys. Lett. A* **1975**, *53*, 275–276.
- [5] R. Wesendrup, J. K. Laerdahl, R. N. Compton, P. Schwerdtfeger, *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 6668–6673.
- [6] W. A. Bonner, *Chirality* **2000**, *12*, 114–126.
- [7] M. Quack, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 4618–4630; *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 4812–4825.
- [8] J. K. Laerdahl, P. Schwerdtfeger, *Phys. Rev. A* **1999**, *60*, 4439–4453.
- [9] P. Schwerdtfeger, J. Gierlich, T. Bollwein, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 1293–1296; *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 1331–1334.
- [10] P. Schwerdtfeger, R. Bast, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 1652–1653.
- [11] B. Darquie, C. Stoeffler, S. Zrig, J. Crassous, P. Soulard, P. As-selin, T. R. Huet, L. Guy, R. Bast, T. Saue, P. Schwerdtfeger, A. Shelkovnikov, C. Daussy, A. Amy-Klein, C. Chardonnet, *Chirality* **2011**, *22*, 870–884.
- [12] M. Schnell, J. Küpper, *Faraday Discuss.* **2011**, *150*, 33–49.
- [13] S. G. Kukolich, S. M. Sickafoose, *J. Chem. Phys.* **1993**, *99*, 6465–6469.
- [14] B. J. Drouin, P. A. Cassak, S. G. Kukolich, *J. Chem. Phys.* **1998**, *108*, 8878–8883.
- [15] S. G. Kukolich, B. J. Drouin, O. Indris, J. J. Dannemiller, J. P. Zoller, W. A. Herrmann, *J. Chem. Phys.* **2000**, *113*, 7891–7900.
- [16] P. Wikrent, B. J. Drouin, S. G. Kukolich, J. C. Lilly, M. T. Ashby, W. A. Herrmann, W. Scherer, *J. Chem. Phys.* **1997**, *107*, 2187–2192.
- [17] M. Schnell, J.-U. Grabow, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3465–3470; *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 3544–3549.
- [18] D. Schmitz, V. A. Shubert, T. Betz, M. Schnell, *J. Mol. Spectrosc.* **2012**, *280*, 77–84.
- [19] J. R. Sweet, W. A. G. Graham, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 2811–2815.
- [20] C. M. Western, *PGOPHER, A Programm for Simulation Rotational Structure*, <http://pgopher.chm.bris.ac.uk>.
- [21] H. M. Pickett, *J. Mol. Spectrosc.* **1991**, *148*, 371–377.

- [22] H. Benz, A. Bauder, H. Günthard, *J. Mol. Spectrosc.* **1966**, *21*, 156–164.
- [23] D. A. Pantazis, X.-Y. Chen, C. R. Landis, F. Neese, *J. Chem. Theory Comput.* **2008**, *4*, 908–919.
- [24] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, 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, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, D. J. Fox, *Gaussian09*, Wallingford CT, **2009**.
- [25] S. T. Shipman, J. L. Neill, R. D. Suenram, M. T. Muckle, B. H. Pate, *J. Phys. Chem. Lett.* **2011**, *2*, 443–448.
- [26] N. A. Seifert, D. P. Zaleski, C. Perez, J. L. Neill, B. H. Pate, M. Vallejo-Lopez, A. Lesarri, E. J. Cacinero, F. Castano, I. Kleiner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 3210–3213; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 3274–3277.