

Astrochemie

Methantetrol, der verbotene Alkohol

Ein Molekül, das vermeintlich nur im All stabil ist, haben Forschende auf die Erde geholt. In einer Anlage stellten sie die Bedingungen im Weltraum nach, synthetisierten die Verbindung und brachen so die Erlenmeyer-Regel.

Die Erlenmeyer-Regel hat 150 Jahre gehalten. Ihr zufolge sind organische Moleküle mit mehr als einer Hydroxylgruppe am selben Kohlenstoffatom nicht stabil und neigen dazu, Wasser abzuspalten. Die Regel bröckelt jedoch spätestens, seit im Jahr 2025 Forschende eine Reaktion im Weltraum auf der Erde nachstellten.

Solche Verbindungen sind instabil, da sie beim Zerfallen eine C=O-Doppelbindung bilden, deren Bindungsenergie höher ist als die zweier C-O-Einfachbindungen. Außerdem stoßen sich die benachbarten Hydroxylgruppen sterisch und elektronisch ab. Der Regel zufolge sind die Polyalkohole Methandiol ($\text{CH}_2(\text{OH})_2$), Methantriol ($\text{CH}(\text{OH})_3$) und Methantetrol ($\text{C}(\text{OH})_4$) instabil und bilden bei Wasserabspaltung Formaldehyd (H_2CO), Ameisensäure (HCOOH) und Kohlensäure (H_2CO_3). Je mehr Hydroxylgruppen, desto instabiler die organische Verbindung. Methantetrol ($\text{C}(\text{OH})_4$) sollte also am instabilsten sein. Doch Erlenmeyer zog seine Schlüsse aus Ergebnissen auf der Erde – wie reagieren Moleküle im Weltraum?

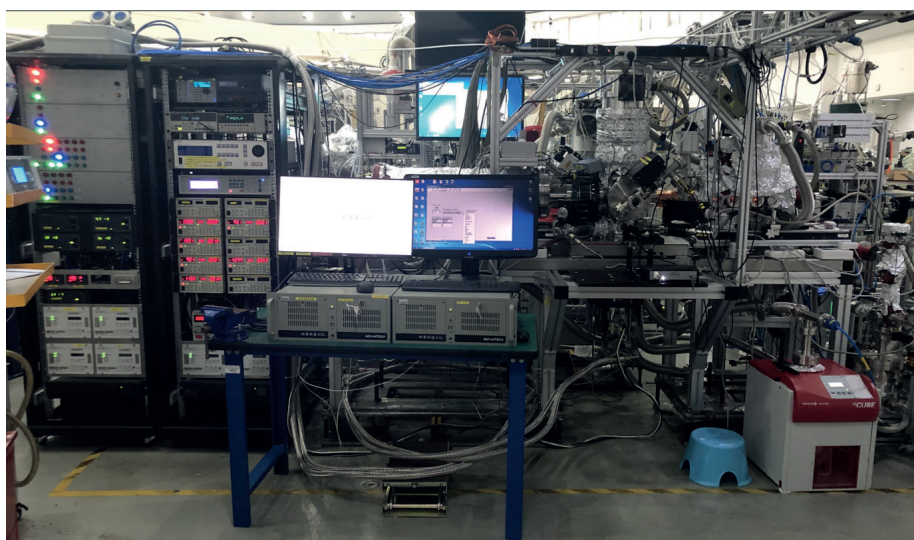
Den Weltraum nachgebaut

Vor 100 Jahren postulierte Ernst Wilke die Existenz von Methantetrol. Da Wasser mit Kohlendioxid zu Kohlensäure reagiert, dachte er, die Reaktion mit einem weiteren Wassermolekül müsse auf dem Papier Methantetrol erzeugen. Nun hat ein Forscherteam aus den USA,

China und Russland, geleitet von Ralf-Ingo Kaiser von der Universität Hawaii, unter den extremen Bedingungen des interstellaren Raums im Labor Methantetrol hergestellt und nachgewiesen.¹⁾ Dazu waren Simulationsexperimente und Berechnungen der elektronischen Struktur nötig: Joshua Marks (Hawaii) und Xilin Bai (Shanghai) replizierten die Bedingungen eisbeschichteter Nanopartikel in interstellaren kalten Molekülwolken – extrem verdünnte Regionen des Weltraums mit Temperaturen von 5 bis 10 K (Foto). Unserer retrosynthetischen Analyse zufolge sollte $\text{C}(\text{OH})_4$ aus H_2O und H_2CO_3 entstehen. Diese Bildung erfordert Nichtgleichgewichtsbedingungen, die im Eis kosmischen Staubs herrschen, das von galaktischen kosmischen Strahlen bestrahlt wird.

In einer Ultrahochvakuumkammer bei Temperaturen von 5 K erzeugten die Experimentatoren amorphes Eis aus H_2O und CO_2 . Das Eis setzten sie energiereicher Strahlung aus, die kosmische Strahlung nachahmt: Hochenergetische Teilchen bombardieren Eis und treiben im Weltraum chemische Reaktionen an. So wurde Methantetrol im Labor erst synthetisiert und anschließend aus dem Eis in die Gasphase sublimiert.

Ralf I. Kaiser forscht seit dem Jahr 2002 an der University of Hawai'i at Manoa, derzeit als Professor für Chemie und Direktor des W.-M.-Keck-Forschungslabors für Astrochemie. Habilitiert hat er sich zuvor an der Universität Chemnitz und an der Academia Sinica in Taiwan. Kaiser promovierte im Jahr 1994 in Chemie an der Universität Münster.



Diese Anlage diente dazu, Methantetrol erstmals auf der Erde zu synthetisieren und dabei die Intermediate nachzuweisen. Foto: D Tao Yang / East China Normal University, Shanghai

Stabil ist $\text{C}(\text{OH})_4$ nur in einer Matrix aus inerten Teilchen oder als isoliertes Molekül in der Gasphase. Massenspektrometrie mit Elektronenimpakt-Ionisation unterscheidet nicht zwischen Isomeren, weshalb Photoionisierung genutzt wurde. Vakuum-Ultraviolett(VUV)-Licht mit starker und durchstimmbarer Synchrotronstrahlung ionisierte die Methantetrol-Moleküle in der Gasphase.²⁾ Dabei entstanden $[\text{C}(\text{OH})_4]^+$ -Ionen, die genug innere Energie besitzen, um eine Hydroxylgruppe abzugeben und so zu $[\text{C}(\text{OH})_3]^+$ -Ionen zu fragmentieren. Dieses Ion wiesen wir im Reflektoren-Flugzeit-Massenspektrometer nach.

Allerdings waren die Ionisierungsenergien der Konformere von Methantetrol und ihrer Vorläufer unbekannt, weshalb wir sie berechneten. Alexander Mebel (Florida), Ryan Fortenberry (Mississippi) und Anatoliy A. Nikolayev (Samara, Russland) lieferten die errechneten Photonenenergien zur Ionisierung der subli-

mierenden Moleküle in der Gasphase. Die Experimente und Rechnungen bewiesen nicht nur, dass sich Methantetrol aus CO_2 und H_2O gebildet hatte, sondern auch wie (Kasten).

Barriere blockt Erlenmeyer-Regel

Kohlenstoffdioxid reagiert thermisch nicht mit Wasser bei 5 K, also erfordern die Reaktionswege zu Methantetrol Chemie im Nichtgleichgewicht.^{3,4)} Genauer gesagt sind suprathermische Wasserstoffatome nötig, das heißt solche mit überschüssiger kinetischer Energie, die Aktivierungsbarrieren überwinden, um an Kohlenstoff-Sauerstoff-Doppelbindungen zu addieren. In interstellaren Eisparkeln schießt hochenergetische galaktische kosmische Strahlung die Wasserstoffatome aus der H-O-Bindung und liefert so die nötige kinetische Energie.

Methantetrol ist kinetisch stabil, sobald es durch Sublimation aus

den Eiskörnern in Sternentstehungsgebieten in die Gasphase des interstellaren Mediums freigesetzt wird. Das liegt an der hohen Aktivierungsenergie, die überschritten werden müsste, damit sich Methantetrol zu Kohlensäure und Wasser zersetzt. Diese Barriere verhindert, dass das Molekül der Erlenmeyer-Regel gehorcht – zumindest in der Gasphase bei Temperaturen, die die Barriere zur Zersetzung überschreiten, und Ultrahochvakuum, also typischerweise unter 10^{-13} bar.

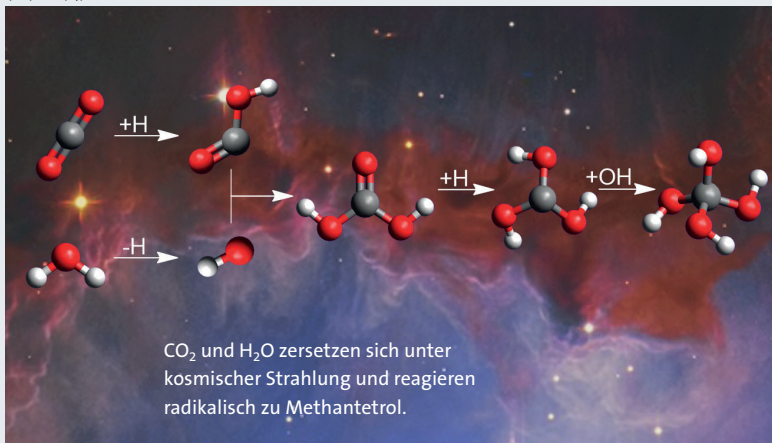
Die Stabilität einer Verbindung, die vier Hydroxygruppen an einem C-Atom hat, ist einzigartig im Weltraum und bei Simulationsexperimenten auf der Erde. Auf dem Weg zur Erde würde Methantetrol in der Erdatmosphäre wasser- und säurekatalysiert zersetzt. Der interstellare Raum ist ein natürliches Labor für die Synthese von Molekülen, die auf der Erde nicht existieren – zumindest normalerweise.

Am Horizont

In künftigen Studien potenziell präbiotischer Moleküle in terrestrischen und extraterrestrischen Umgebungen werden sich Gruppen mit Star Forming Regions befassen, also Gebieten, in denen Sterne entstehen.⁵⁾ Dass sich Methantetrol im All bildet, deutet darauf hin, dass selbst instabile, sauerstoffreiche Moleküle als Intermediate für die Vorläufer des Lebens dienen können. Indem Methantetrol die Lücken zwischen einfachen Molekülen wie Wasser und Kohlendioxid und komplexeren organischen Stoffen schließt, hilft es, die komplexe Chemie vor der Biogenese zu verstehen. ■

SYNTHESE: H_2O und CO_2 werden zu Kohlensäure Methantetrol

Strahlen hochenergetische Teilchen auf ein tiefgekühltes Eis aus Wasser und CO_2 , spaltet sich H_2O in ein Hydroxyl-Radikal ($\text{OH}^\bullet$) und ein hochenergetisches Wasserstoffatom ($\text{H}^\bullet$) (Abbildung). $\text{H}^\bullet$ addiert an eine C=O-Doppelbindung eines Kohlendioxid-Moleküls und bildet so ein Hydroxycarbonyl-Radikal ($\text{HOCO}^\bullet$). Dieses reagiert dann mit dem benachbarten $\text{OH}^\bullet$ zu Kohlensäure (H_2CO_3); Kohlensäure wurde auch als Monomer und Dimer im Experiment durch Photoionisation mit VUV-Licht nachgewiesen. Von H_2CO_3 im Eis zu Methantetrol ($\text{C}(\text{OH})_4$) fehlt formal ein Wassermolekül. Dieses spaltet sich ebenfalls in $\text{OH}^\bullet$ und hochenergetisches $\text{H}^\bullet$ und addiert an das Sauerstoffatom einer C=O-Doppelbindung – diesmal in der Kohlensäure. Dabei bildet sich das Trihydroxymethyl-Radikal ($\text{C}(\text{OH})_3^\bullet$); dieses reagiert mit $\text{OH}^\bullet$ zum Zielmolekül: Methantetrol ($\text{C}(\text{OH})_4$).



- 1) J. H. Marks, X. Bai, A. A. Nikolayev et al., Nat. Commun. 2025, 16, 6468
- 2) C. Zhu, H. Wang, I. Medvedkov et al., J. Phys. Chem. Lett. 2022, 13, 6875–6882
- 3) R. J. Morton, R. I. Kaiser, Planet. Space Sci. 2003, 51, 365–373
- 4) R. I. Kaiser, K. Roessler, Astrophys. J. 1998, 503, 959–975
- 5) A. M. Turner, R. I. Kaiser, Acc. Chem. Res. 2020, 53, 2791