

ASTROCHEMIE

Ist der Weltraum süß oder sauer?

Mit Hilfe der Photoionisations-Reflektron-Flugzeit-Massenspektrometrie konnten wir die Synthese von Glycerinsäure unter den Bedingungen eisiger Molekülwolken im tiefen Weltraum nachahmen. Dies simuliert den Übergang von kalten Molekülwolken zu Sternentstehungsgebieten. Die Ergebnisse liefern überzeugende Hinweise auf die Existenz von Glycerinsäure im nördlichen Kern von Sagittarius B2, einer riesigen Molekülwolke aus Gas und Staub mit reger Sternentstehung nahe am Zentrum der Galaxie.

Üblicherweise sind Zucker süß, aber Säuren wie Essig haben einen sauren Geschmack. Dieses wirft die Frage auf: Schmeckt der Weltraum eher süß oder sauer? Nun, mehr als 170 Jahre nach der ersten präparativen Synthese von Glykolsäure im Jahr 1851 durch den deutschen Chemiker Adolph Strecker, ist unser Team am W. M. Keck Research Laboratory in Astrochemistry der Universität Hawaii dieser Frage auf den Grund gegangen. Geleitet wird es von Ralf I. Kaiser, zum Team gehören die Postdocs Jia Wang und Joshua H. Marks sowie der Theoretiker Ryan C. Fortenberry von der University of Mississippi. Dazu haben wir Tieftemperatur-Synthesewege für Glycerinsäure ($\text{HOCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$) in interstellaren Eisanaloga, die aus Kohlendioxid und Ethylenglykol ($\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, als Frostschutzmittel bekannt) bestehen, im tiefen Weltraum entschlüsselt [1]. Glycerinsäure und ihre drei Alkoholgruppen (-OH) können süß oder sauer sein, und dieses Molekül trägt wahrscheinlich dazu bei, das Universum zu „würzen“.

Unabhängig von ihrem Geschmack ist Glycerinsäure in der modernen Biochemie die einfachste Zuckersäure. Es ist ein essenzielles Molekül für den Stoffwechsel lebender Organismen und trägt zur Glykolyse bei – dieses Molekül ist so etwas wie der Motor, der uns hilft, Nahrung in Energie aufzuspalten. Die vorliegende Studie legt nahe, dass Moleküle wie Glycerinsäure in Molekülwolken und in Sternentstehungsgebieten synthetisiert worden sein könnten, bevor sie über Kometen oder Meteoriten auf die Erde gelangten, und so zu den Bausteinen des Lebens beigetragen haben.

Die erfolgreiche Bildung von Glycerinsäure unter weltraumähnlichen Extrembedingungen bestärkt die Theorie, dass sich die für das Leben notwendigen Moleküle in den Weiten des Weltraums bilden können und im gesamten Universum verbreitet sein könnten. Sie fördert auch die Idee, dass die Entstehung von Leben nicht nur ein irdischer Zufall ist, sondern eine universelle Gewissheit. Wir hoffen nun, dass die Astronomie mit Hilfe von Teleskopen wie dem Atacama Large Millimeter/submillimeter Array (ALMA) in Sternentstehungsgebieten nach Glycerinsäure suchen und diese nachweisen kann.

Unsere Laborsimulation weltraumähnlicher Bedingungen beginnt damit, dass die Modelleise bei niedrigen Temperaturen (5 K) der galaktischen kosmischen Strahlung (GCR) ausgesetzt werden, um Glycerinsäure zu synthetisieren. GCR besteht vor

allem aus hochenergetischen Protonen und Alphateilchen und erzeugt Kaskaden von Sekundärelektronen, wenn sie Festkörper (Eise) durchdringt. Die Molekularstruktur von Glycerinsäure ist in Abbildung 1 dargestellt. Die verarbeiteten Eise werden dann erwärmt, um die neu gebildeten Moleküle zu sublimieren. Die Glycerinsäure wurde schließlich mit der Photoionisations-Reflektron-Flugzeit-Massenspektrometrie (PI-ReToF-MS) [2] in einer in Abbildung 2 dargestellten Weltraumsimulationskammer nachgewiesen, unter Ultrahochvakuumbedingungen von typischerweise 10^{-11} mbar.

In einem größeren Zusammenhang betrachtet, haben sich eisbeschichtete „interstellare Körner“ – also Silikat- und/oder kohlenstoffhaltige Kerne in Nanopartikelgröße –, die den Staub einer Molekülwolke bilden, in den letzten zehn Jahren als molekulare Fabriken für komplexe organische Moleküle wie Alkohole, Aldehyde, Karbonsäuren und Aminosäuren erwiesen. Solche Moleküle spielen eine wichtige Rolle in der Biochemie. In kalten Molekülwolken wird die chemische Synthese dadurch angetrieben, dass Eis, das Wasser, Kohlenmonoxid, Kohlendioxid, Methan, Ammoniak, Methanol und Formaldehyd enthält, energetischen GCRs ausgesetzt wird, die tief in das dunkle Innere der Molekülwolken eindringen.

Wissenschaftler auf der ganzen Welt bemühen sich darum, diese Prozesse zu reproduzieren, um neue Wege und neue organische Chemikalien, die für die Biochemie relevant sind, zu identifizieren. Dabei werden häufig die Fourier-Transform-Infrarot-Spektroskopie (FTIR) und die Elektronenstoß-Ionisations-Quadrupol-Massenspektrometrie (EI-QMS) eingesetzt. Diese Techniken haben grundlegende Erkenntnisse über die Synthese kleiner Moleküle mit nicht mehr als drei schweren Atomen geliefert – in der Astronomie gelten alle Elemente, die schwerer als Wasserstoff oder Helium sind, als schwer. Doch der Nachweis komplexerer

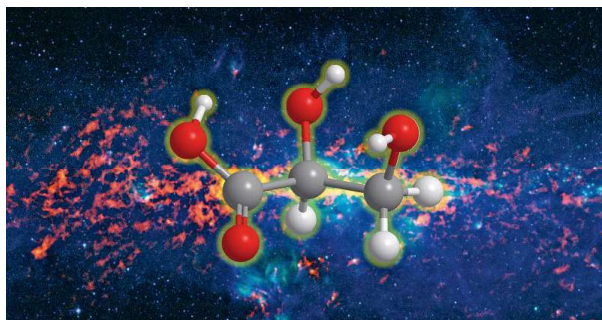


Abb. 1 Glycerinsäure vor dem Hintergrund des galaktischen Zentrums und von Sagittarius B2 (Bild: ESO/APEX & MSX/IPAC/NASA).

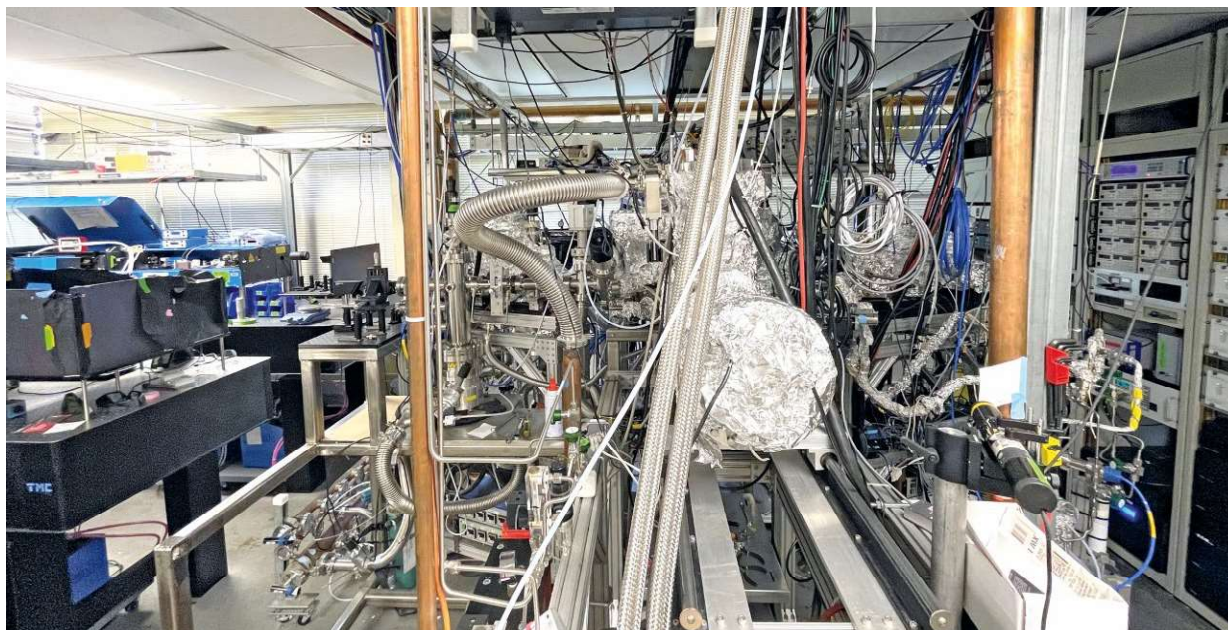


Abb. 2 Weltraumsimulationsinstrument im W. M. Keck-Forschungslabor für Astrochemie an der Universität von Hawaii. Links: Lasersysteme und Mischkammer zur Erzeugung des durchstimmbaren VUV-Lichts. Mitte: Ultrahochvakuum-Simulationskammer, kalter Kopf, der das Eis auf eine niedrige Temperatur von 5 K abkühlen kann, Elektronenkanone, die energiereiche Elektronen liefert, um die galaktische kosmische Strahlung (GCR) zu simulieren. FTIR-Spektroskopie überwacht die chemischen Veränderungen vor, während und nach der Verarbeitung des Eises. QMS kann die Ionen kleiner Moleküle sammeln, die hohe Ionisierungsenergien haben, wie Wasser, Kohlenmonoxid, Kohlendioxid. PI-ReToF-MS kann die Isomere der sublimierenden Moleküle selektiv nachweisen. Rechts: Kontrollsystem, das die Parameter für die Experimente überwacht und steuert.

organischer Stoffe von echter astrobiologischer Bedeutung hat sich als schwierig erwiesen. Der FTIR/EL-QMS-Ansatz wird durch unspezifische Infrarot-Absorptionen (Gruppenfrequenzen), eine oft starke Fragmentierung der Molekül-Eltern und die nicht isomerspezifische Ionisierung komplexer organischer Stoffe durch Elektronen beeinträchtigt.

Unser Team der Universität von Hawaii hat sich dieser Herausforderung gestellt und eine alternative, isomerselektive Nachweismethode entwickelt: PI-ReToF-MS. Bei diesem Ansatz werden neu synthetisierte Moleküle, die nach simulierter Bestrahlung in der Aufwärmphase aus dem Eis sublimieren, mit abstimmbaren Vakuum-Ultraviolett-Photonen (VUV) ionisiert. Nur wenn die Energie des VUV-Photons über der adiabatischen Ionisierungsenergie des Zielisomers liegt, kann dieses photoionisiert werden, und das Ionensignal kann mit Reflexion-Flugzeit-Massenspektrometrie aufgezeichnet werden. Ist die Energie des VUV-

Photons jedoch niedriger als die adiabatische Ionisierungsenergie des interessierenden Isomers, wird das Isomer nicht photoionisiert und folglich kein Ionensignal erzeugt. Daher ist PI-ReToF-MS durch die Abstimmung der Photonenenergie ein ideales Werkzeug zur Entschlüsselung der chemischen Zusammensetzung komplexer Eismischungen.

PI-ReToF-MS erfordert Referenzdaten für die Ionisierungsenergien nicht nur des Zielmoleküls, sondern auch der potenziellen Nebenprodukte. Einige Werte sind zwar in der Literatur verfügbar, viele jedoch nicht, so dass sie für diese Art von Studie erst erstellt werden müssen. Die theoretische Chemie bietet die beste Möglichkeit, diese Ionisierungsenergien zu ermitteln, da jedes interessante Molekül am Computer berechnet werden kann. Darüber hinaus bieten moderne Computermethoden eine außergewöhnliche Genauigkeit und können Referenz-Ionisierungsenergien für jedes Molekül erzeugen.

Um auf die Frage nach dem Geschmack des Weltraums zurückzukommen: Wahrscheinlich haben verschiedene Regionen im Welt- raum ihren eigenen einzigartigen Geschmack. Zucker und Moleküle mit einer hohen Dichte an Alkoholgruppen wie Ethylenglykol und Glycerinsäure sind typischerweise süß, während Säuren – die sich hier in Eis durch Reaktion mit Kohlendioxid bilden – für einen sauren Geschmack sorgen. Auf die Eingangsfrage können wir also nur antworten: beides!

Literatur

- [1] J. Wang et al., *Sci. Adv.* **2024**, *10*, ead3236.
- [2] A. M. Turner, R. I. Kaiser, *Acc. Chem. Res.* **2020**, *53*, 2791.

*Jia Wang, Joshua H. Marks,
Ralf I. Kaiser, University of
Hawaii, Honolulu, USA;
Ryan C. Fortenberry, University of
Mississippi, Mississippi, USA*