

Neue Einblicke in den Ursprung der Homochiralität biologisch relevanter Moleküle – Grundstoffe des Lebens aus dem All?

Joachim Podlech*

Die entscheidenden Bausteine der belebten Natur (Aminosäuren, Nucleinsäuren, Zucker etc.) sind chiral und kommen meist nur in einer der beiden enantiomeren Formen vor. Der Grund für diese Homochiralität, die wohl essentiell für die Existenz von Leben sein dürfte, wird kontrovers diskutiert.^[1-3] Da alle vorgeschlagenen Mechanismen nur mehr oder weniger niedrige Enantiomerenüberschüsse hervorbringen können, sind Verstärkungsmechanismen notwendig, zu denen es viele Theorien gibt.^[1, 4] Häufig wird auch ein extraterrestrischer Ursprung der chiralen Homogenität in Erwägung gezogen. Die Möglichkeit, daß die Homochiralität auf die Paritätsverletzung der schwachen Wechselwirkung zurückzuführen sein könnte, dürfte allerdings von untergeordneter Bedeutung sein: Dieser tatsächlich nur schwache Effekt würde Verstärkungen um einen Faktor 10^{17} erfordern, um zu nennenswerten Enantiomerenüberschüssen zu führen.^[5] Beweise für die eine oder andere These sind schwer zu erbringen und naturgemäß meist wenig zwingend. Dennoch haben nun die Verfechter des extraterrestrischen Ursprungs der Homochiralität neuen Aufwind bekommen.

Seit etwa 30 Jahren werden kohlenstoffreiche, chondritische Meteorite, darunter vor allem der 1969 über Australien niedergegangene Murchison-Meteorit, intensiv untersucht. In diesen Meteoriten konnte eine Vielzahl von α -, β -, γ - und δ -Aminosäuren,^[6] Hydroxy-,^[7] Phosphon- und Sulfonsäuren^[8] sowie weitere organische Verbindungen^[9] nachgewiesen werden (Abbildung 1).

Insbesondere den Aminosäuren als Bausteinen des Lebens galt dabei vorrangiges Interesse. Aufsehen erregte die Mitteilung von Cronin et al., daß zumindest einige dieser Aminosäuren enantiomerenangereichert in den Meteoriten vorliegen.^[10] Zur Vermeidung nachträglicher Enantiomerenanreicherung und um terrestrische Kontamination auszuschließen, haben die Autoren bei ihren Untersuchungen ausschließlich α -verzweigte Aminosäuren untersucht, die auf der Erde sonst nicht vorkommen (Abbildung 2).^[11] Zudem weist **1**, eine der untersuchten Aminosäuren, zwei stereogene Zentren auf; dadurch erscheint eine nachträgliche Enantiomerenanreicherung – möglicherweise bedingt durch

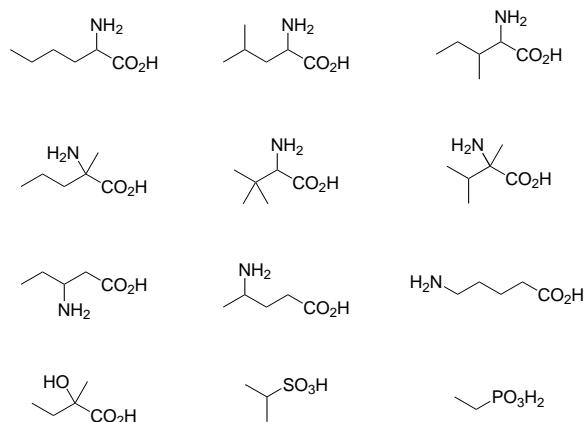


Abbildung 1. Eine Auswahl von Amino-, Hydroxy-, Sulfon- und Phosphonsäuren, die aus dem Murchison-Meteoriten isoliert wurden.

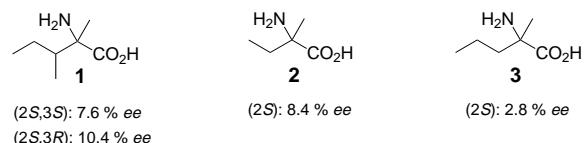


Abbildung 2. Nichtracemische Aminosäuren aus dem Murchison-Meteoriten mit den gemessenen Enantiomerenüberschüssen.

die Aufschlußverfahren – sehr unwahrscheinlich. Die sehr sorgfältig durchgeführten Untersuchungen ergaben für die Aminosäuren **1**–**3** Enantiomerenüberschüsse bis knapp über 10% ee. α -Aminobuttersäure und Norvalin wiesen dagegen keine signifikanten ee-Werte auf.

Der Grund für diese Enantiomerenüberschüsse blieb allerdings weiterhin unbekannt. Bailey und Mitarbeiter konnten nun ein entscheidendes Puzzle-Teil beisteuern, indem sie über die Beobachtung von zirkular polarisiertem Infrarotlicht im Weltall berichteten.^[5] Die Strahlungsquelle ist eine Staubwolke im Sternbild Orion, die besonders viele organische Substanzen enthält. Die Autoren vermuten, daß die polarisierte Strahlung z.B. durch Lichtstreuung an nicht-sphärischen Staubkörnern entstehen kann, die in einem Magnetfeld ausgerichtet vorliegen. Wie Berechnungen ergeben, legt der Nachweis von zirkular polarisiertem Infrarotlicht auch die Existenz entsprechend polarisierter UV-Strahlung nahe. Leider absorbiert die Staubwolke, in der die Polarisierung erzeugt wird, die UV-Strahlung und verhindert so deren direkten Nachweis. Man weiß seit den 70er Jahren,

[*] Dr. J. Podlech
Institut für Organische Chemie der Universität
Pfaffenwaldring 55, D-70569 Stuttgart
Fax: (+49) 711-685-4269
E-mail: joachim.podlech@po.uni-stuttgart.de

daß durch zirkular polarisierte UV-Strahlung bei Aminosäuren und auch anderen chiralen Verbindungen Enantiomerenüberschüsse erzielt werden können, indem – je nach Polarisierung der Strahlung – eines der beiden Enantiomere bevorzugt zersetzt wird.^[1,2] Die so erreichbaren *ee*-Werte entsprechen ungefähr denen, die im Murchison-Meteoriten nachgewiesen wurden.

Eine einfache Rechnung ergibt, daß im Laufe der Erdgeschichte ca. 6×10^{13} t Aminosäuren (die zu etwa 60 ppm in den kohlenstoffreichen Chondriten vorkommen, die wiederum 3% aller Meteoriten ausmachen) auf der Erde niedergingen, davon 6×10^{11} t in einem Zeitraum, in dem die Erde ausreichend abgekühlt war.^[2] Es ist also möglich, daß die Erde in einer frühen Phase der Entstehung des Lebens mit Materie (Staub, Meteoriten oder Kometen) aus Regionen beschossen wurde, die einer solchen zirkular polarisierten Strahlung ausgesetzt war. Der dadurch bedingte Enantiomerenüberschuß der Aminosäuren könnte das Zünglein an der Waage gewesen sein, das nötig war, um die Entstehung des uns bekannten Lebens zu begünstigen. Der globale Enantiomerenüberschuß auf der Erde war – bedingt durch Racemisierung und Verdünnung – sicherlich niedriger als der in den Meteoriten vorliegende und dürfte nach Schätzungen von Bailey et al. bei 5×10^{-3} bis 10^{-7} % *ee* gelegen haben, punktuell durch Meteoriteneinschlag auch deutlich darüber.^[5] Diese *ee*-Werte sind um Zehnerpotenzen größer als die durch die Paritätsverletzung (10^{-17} % *ee*) oder die stochastischen Effekte erklärbaren Überschüsse.^[1, 5] Natürlich könnten nach diesem Mechanismus in anderen Regionen des Universums – je nach Polarisierung der Strahlung – auch Moleküle mit umgekehrtem Drehsinn vorherrschen.

Sicherlich bleiben viele Fragen offen; die Beweiskette ist immer noch weit davon entfernt, lückenlos zu sein. Vielleicht können die hier beschriebenen Erkenntnisse der letzten Zeit dennoch neue Hinweise darauf geben, wo der Ursprung des Lebens zu suchen ist.

Stichwörter: Aminosäuren • Chiralität • Extraterrestrische Chemie • Präbiotische Chemie

-
- [1] W. A. Bonner, *Origins Life Evol. Biosphere* **1991**, *21*, 59–111.
 - [2] *Comets and the Origin and Evolution of Life* (Hrsg.: P. J. Thomas, C. F. Chyba, C. P. McKay), Springer, New York, **1997**.
 - [3] a) J. S. Siegel, *Chirality* **1998**, *10*, 24–27; b) M. Quack, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 588–604; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 571–586; c) M. Quack, *Chem. Phys. Lett.* **1994**, *231*, 421–428.
 - [4] a) M. Bolli, R. Micura, A. Eschenmoser, *Chem. Biol.* **1997**, *4*, 309–320; b) bei Polymerisationen wurden besonders deutliche Chiralitätsverstärkungen beobachtet: M. M. Green, J. V. Selinger, *Science* **1998**, *282*, 880–881.
 - [5] J. Bailey, A. Chrysostomou, J. H. Hough, T. M. Gledhill, A. McCall, S. Clark, F. Ménard, M. Tamura, *Science* **1998**, *281*, 672–674.
 - [6] J. R. Cronin, S. Pizzarello, *Geochim. Cosmochim. Acta* **1986**, *50*, 2419–2427.
 - [7] J. R. Cronin, S. Pizzarello, S. Epstein, R. V. Krishnamurthy, *Geochim. Cosmochim. Acta* **1993**, *57*, 4745–4752.
 - [8] G. W. Cooper, W. M. Onwo, J. R. Cronin, *Geochim. Cosmochim. Acta* **1992**, *56*, 4109–4115.
 - [9] J. R. Cronin, S. Chang in *The Chemistry of Life's Origins* (Hrsg.: J. M. Greenberg, C. X. Mendoza-Gomez, V. Pirronello), Kluwer, Dordrecht, **1993**, S. 209–258.
 - [10] J. R. Cronin, S. Pizzarello, *Science* **1997**, *275*, 951–955.
 - [11] Bereits in den 80er Jahren durchgeführte Untersuchungen, bei denen Enantiomerenüberschüsse für biogene Aminosäuren festgestellt wurden, sind wegen möglicher Kontaminationen angezweifelt worden; siehe zit. Lit. in Lit. [10].
 - [12] a) J. J. Flores, W. A. Bonner, G. A. Massey, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 3622–3625. b) Kürzlich wurde gezeigt, daß Leucin oder Valin (z. B. durch zirkular polarisiertes Licht enantiomerenangereichert auf ca. 2% *ee*) als Initiator einer autokatalytischen asymmetrischen Dialylzink-Addition an Aldehyde dienen kann. Das Produkt wird dabei mit bis zu 50% *ee* erhalten: T. Shibata, J. Yamamoto, N. Matsumoto, S. Yonekubo, S. Osanai, K. Soai, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 12157–12158.

International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 477–478