

arretieren, indem sie ihn gegen den Thorax zieht und ihn dort mittels des Klettverschluß-Systems fixiert. Dabei büßt der Kopf an Beweglichkeit ein; die Manövrierfähigkeit der Libelle bleibt aber weitgehend erhalten. Die Libelle kann dieses Arretiersystem jederzeit wieder aktiv lösen. Solche erstaunlichen Erscheinungen, die für Ingenieure noch viele Herausforderungen und lohnende Studienobjekte darstellen, finden sich ausgerechnet bei Insekten, die von Zoologen anhand entsprechender Kriterien als einfach oder gar primitiv charakterisiert werden.

Harald Binder

Literatur

- GORB SN (1999a) Serial elastic elements in the damselfly wing: mobile vein joints contain resilin. *Naturwissenschaften* 86, 552-555.
- GORB SN (1999b) Evolution of the dragonfly head-arresting system. *Proc. R. Soc. Lond. B* 266, 525-535.
- GORB S, SCHWARZ U & FRESE W (2000) Was Libellen zu Flugkünstlern macht. *Spektr. Wiss.* 7/2000, 12-13.
- WOOTTON RJ (1991) Das Design von Insektenflügeln. *Spektr. Wiss.* 1/1991, 58-65.
- WOOTTON RJ, KUKALOVA-PECK J, NEWMAN DJS & MUZON J (1998) Smart engineering in the Mid-Carboniferous: How well could Paleozoic dragonflies fly? *Science* 282, 749-751.
- WOOTTON RJ & KUKALOVA-PECK J (2000) Flight adaption in Palaeozoic Palaeoptera (Insecta). *Biol. Rev.* 75, 129-167.

Eine neue Erklärung für die Entstehung der Homochiralität?

Für Leben sind viele Voraussetzungen nötig. Eine davon betrifft die genaue räumliche Gestalt lebensnotwendiger Moleküle. Aminosäuren, Zucker und sehr viele andere Lebens-Bausteine kommen nur in einer von zwei spiegelbildlichen Formen vor bzw. nur die eine Form ist in einem bestimmten Organismus oder für eine bestimmte Funktion

brauchbar. Diese molekulare Asymmetrie der Natur nennt man Homochiralität. Den Begriff „Chiralität“ prägte Lord Kelvin in einer Fußnote seiner „Baltimore Lectures“ (KELVIN 1904). Chiralität ist die Erscheinung, daß ein Molekül oder sonstiger Gegenstand in zwei zueinander spiegelbildlichen Formen existieren kann (Abb. 1). Chiralität heißt übersetzt Händigkeit, denn die

beide Alternativen gleich wahrscheinlich und eine natürliche Ursache dieses Naturphänomens schwer vorstellbar, wird aber gesucht (BONNER 2000, FERINGA & VAN DELDEN 1999, CLINE 1996, IMMING 1996).

Bisherige Erklärungsversuche. Alle Erklärungshypothesen lassen sich einer von zwei Gruppen zuordnen: (1) Ein (statistisch nahezu unmögliches, im Detail unbekanntes) Ereignis hat das Gleichgewicht irgendwann zugunsten des einen Enantiomeren verschoben. (2) Ein physikalischer Einfluß hat die Entstehung oder Zersetzung des einen Enantiomeren begünstigt. Diese Hypothesen konnten bisher jedoch nicht erfolgreich getestet werden. Vor kurzem erschien eine Publikation mit einer neuen Hypothese der zweiten Kategorie. Diese Arbeit (RIKKEN & RAUPACH 2000) soll hier diskutiert werden.

Prinzipiell lautet die Frage, ob man eine chemische Reaktion mit achiralen oder racemischen Ausgangsstoffen (Edukten), aber chiralen Produkten so beeinflussen kann, daß kein Racemat entsteht, sondern bevorzugt eines der Enantiomere. Als mögliche Einflußgröße wird seit langem immer wieder ein Magnetfeld versucht oder diskutiert. Das geht auf ein leider oft falsch verstandenes Experiment Faradays aus dem Jahr 1846 zurück. Er ließ ein Magnetfeld auf linear polarisiertes Licht einwirken. Die Ebene des Lichtes wurde dadurch gedreht. Da eine Lösung eines reinen Enantiomeren ebenfalls die Ebene des linear polarisierten Lichtes dreht, wurde von manchen Wissenschaftlern der physikalisch nicht haltbare Schluß gezo-

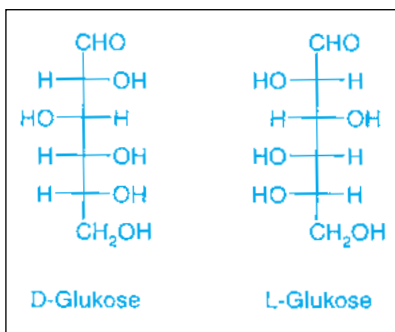


Abb. 1: Die Enantiomere von Glucose (Traubenzucker). Nur das D-Isomer kommt in der Natur vor.

Hände sind ein Beispiel für chirale Objekte. Zwei zueinander spiegelbildliche Moleküle heißen „Enantiomere“, ein 1:1-Gemisch zweier Enantiomere „Racemat“.

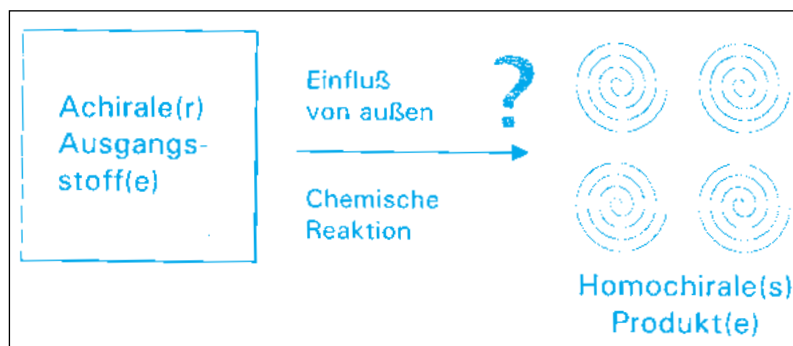
„Homochiralität“ bedeutet, daß von den beiden Enantiomeren nur das eine vorgefunden wird. Genau das ist eines der großen Naturrätsel. Beispielsweise kommt in der Natur nur D-Glucose (Traubenzucker) vor, jedoch nicht sein Spiegelbild L-Glucose (Abb. 1). Am Anfang, also vor der Entstehung von Lebewesen, muß irgendwann die Entscheidung zugunsten der einen Sorte Enantiomer gefallen sein. Enantiomere haben – bis auf einen sehr kleinen Unterschied – den gleichen Energieinhalt. Daher sind in einer abiotischen Umgebung

gen, das eine Phänomen (Faradays magneto-optische Rotation) sei die Ursache des anderen (natürliche optische Rotation). Auf der Basis dieses Irrtums versuchte beispielsweise Pasteur homochirale Kristalle in einem Magnetfeld zu züchten. Lord Kelvin stellte allerdings schon klar, daß „der magnetischen Rotation [Faradays Experiment] die Eigenschaft der Links- oder Rechtshändigkeit fehlt, sie also nicht chiral ist. Das hatte Faraday schon genau verstanden und in seinen Publikationen deutlich gemacht“ (KELVIN 1904). Faradays und Kelvins Klarstellungen konnten nicht verhindern, daß immer wieder versucht wurde, mittels eines Magnetfelds einen Enantiomerenüberschuß zu erzeugen. Der für die Wissenschaft peinlichste Versuch dieser Art war eine Arbeit (ZADEL et al. 1994), die in einer der renommiertesten Fachzeitschriften der Chemie erschien, sich aber als bewußte Fälschung eines wissenschaftlichen Mitarbeiters herausstellte (GÖLITZ 1994). Nach dem Erscheinen dieser Arbeit und noch vor dem Bekanntwerden als Fälschung hatte es einen Kommentar gegeben, der die physikalische Unmöglichkeit der Ergebnisse klarstellte (BRADLEY 1994). Knapp und anschaulich gesagt: Ein noch so starkes Magnetfeld ist ebenso wenig in der Lage, eine chemische Reaktion in Richtung eines Enantiomeren zu drücken wie ein Blatt von einem Baum zu lösen.

Ist der magneto-chirale Dichroismus die Lösung?

Die hier diskutierte Arbeit begeht nicht den Fehler, einen achiralen physikalischen Einfluß für die Entstehung molekularer Chiralität benutzen zu wollen. Vielmehr nutzt sie den magneto-chiralen Dichroismus (= magneto-chirale Anisotropie), der 1982 vorhergesagt (WAGNIERE & MEIER 1982) und 1997 beobachtet wurde (RIKKEN & RAUPACH 1997). Unter Dichroismus versteht man eine richtungsabhängige Absorption von Licht. Beim magneto-chiralen Dichroismus wird ein Lichtstrahl parallel oder antiparallel zu einem Magnetfeld durch eine Lösung chiraler Moleküle geleitet (Abb. 3). Das Licht wird jeweils unterschiedlich stark absorbiert. Der Effekt tritt auch mit nicht polarisiertem Licht auf.

Abb. 3 zeigt schematisch den Versuchsaufbau und Abb. 4 die chemische Reaktion, bei der mittels des beschriebenen Effektes ein kleiner Überschuß des einen oder anderen Enantiomeren (**1** und **2**) erzeugt wurde. Es handelt sich um eine lichtkataly-



lysierte Umlagerung des Chrom(III)trioxalat-Komplexes. Der Komplex ist kinetisch instabil, d.h. er zerfällt und entsteht rasch wieder neu. Da er helikal chiral ist, d.h. wie ein Propeller oder eine Schraube gebaut, kann er in zwei enantiomeren Formen (**1** und **2**) vorliegen. In Abhängigkeit von der Richtung des angelegten Magnetfeldes relativ zum katalysierenden Laser-Lichtstrahl entstand das eine oder das andere Enantiomer bevorzugt. Der Enantiomerenüberschuß bestand solange, bis das Magnetfeld oder der Laser abgeschaltet wurden; dann relaxierte das System wieder zum Racemat.

Homochiralität bleibt naturalistisch unerklärt.

Ist damit eine plausible Erklärung für die natürliche Homochiralität gefunden? Einige kritische Anmerkungen sind angebracht.

(1) Würde der beobachtete Effekt bei Molekülen auftreten, die für die Entstehung der Moleküle des Lebens von Belang sind? Der Chrom-Komplex wurde gewählt, weil er paramagnetisch ist. Aufgrund seines Paramagnetismus konnte man bei ihm erwarten, einen meßbaren Effekt zu erhalten. Diamagnetische Moleküle – die meisten Kohlenstoff-Verbindungen, die für Lebewesen not-

Abb. 2: Kann man eine chemische Reaktion mit achiralen Edukten, aber chiralen Produkten so beeinflussen, daß kein Racemat entsteht, sondern bevorzugt oder ausschließlich eines der Enantiomeren?

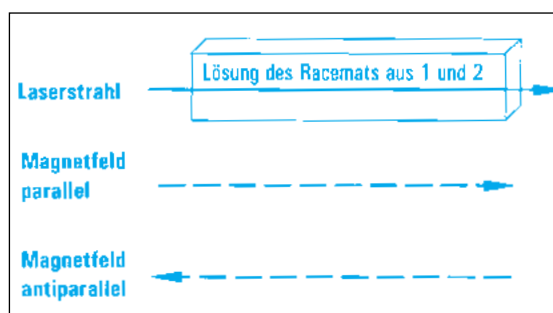


Abb. 3: Der Versuchsaufbau: ein Laserstrahl durchquert die Lösung eines Racemats aus **1** und **2** (Abb. 4). Ein starkes Magnetfeld wird parallel oder antiparallel zum Laserstrahl angelegt.

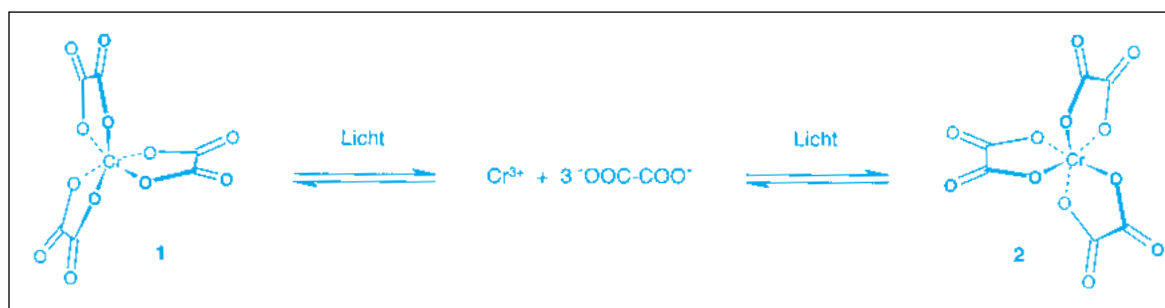


Abb. 4: In einem sehr starken Magnetfeld entsteht Laser-katalysiert ein geringfügiger Überschuß von **1** oder von **2**, je nach Richtung des äußeren Magnetfeldes.

wendig sind – können in diesem Experiment nicht ansprechen.

(2) Der Enantiomerenüberschuß war sehr klein – ähnlich klein wie bei Experimenten, wo man mit circular polarisiertem Licht Enantiomerenüberschüsse erzeugt hat (z. B. STEVENSON & VERDIECK 1969). Noch geringer wäre übrigens ein – bisher nur theoretisch diskutierter – Überschuß aufgrund der elektroschwachen Kraft (BONNER 2000). Damit gilt für alle drei physikalischen Kräfte, die zur Erklärung der Entstehung der Homochiralität herangezogen werden, das Folgende: „Es gibt zwar schwache asymmetrische Kräfte in der unbelebten Natur, aber jedes geringfügige Vorherrschen von D- oder L-Formen [d.h. des einen oder anderen Enantiomeren] würde in einer geologischen Umgebung durch Razemisierungsreaktionen wieder aufgehoben werden“ (DOSE 1987).

(3) RIKKEN und RAUPACH betonen, daß polarisiertes Licht für das Zustandekommen des Effektes nicht notwendig war, sondern „normales“ Licht ausreichte. Zwei andere nicht-triviale Anforderungen waren aber nötig: (a) Es wurde nicht wirklich „normales“ Licht eingesetzt, sondern ein Laser, und zwar mit der Wellenlänge des Absorptionsmaximums des Chromkomplexes – keine selbstverständlichen Gegebenheiten einer eventuellen präbiotischen Welt. (b) Zum anderen hatte das verwendete Magnetfeld eine Feldstärke von 7.5 Tesla. Die mittlere Feldstärke des Erdmagnetfeldes, gemessen an der Erdoberfläche, beträgt am Äquator etwa 0.032 Nanotesla, d.h. das im Experiment eingesetzte Feld war etwa 234 Milliarden mal stärker als das gegenwärtige, in der Natur vorgefundene. Es ist auszuschließen, daß auf der Erde einmal ein auch nur annähernd so starkes Feld geherrscht haben könnte. Bei schwächeren Feldern wäre jedoch eine eventuelle Enantiomerenanreicherung praktisch nicht mehr gegeben.

(4) Aber vielleicht hat es irgendwo ein lokal begrenztes, sehr starkes Feld gegeben, und ein einmal entstandener Enantiomerenüberschuß hat sich von dort aus durchgesetzt? Diese Hypothese führt uns zu einer letzten kritischen Anmerkung. Der magnetochirale Dichroismus ist in der Tat eine chirale Einflußgröße im Sinne der gegenwärtig akzeptierten Definition von Chiralität, die im Unterschied zur Definition Kelvins eine Zeitumkehr und damit auch bewegungsabhängige Prozesse (Molekül- und Reaktionsdynamik) einschließt (AVALOS et al. 1998). Der magnetochirale Effekt ist aber – wie in der diskutierten Arbeit gezeigt – umkehrbar. Wenn Lichtstrahl und Magnetfeld parallel sind, entsteht bevorzugt das eine Enantiomere; wenn sie antiparallel sind, sein Spiegelbild. In einem präbiotischen Universum zufälliger chemisch-physikalischer Vorgänge wäre nun einmal die eine, dann die andere relative Orientierung von Lichtstrahl und Magnetfeld vorzufinden. „Netto“ liegt also kein chiraler Einfluß vor; die eventuelle Anrei-

cherung des einen Enantiomeren hier wird durch die Anreicherung seines Spiegelbildes dort aufgehoben. Oder man führt noch eine weitere Annahme ein: das magnetochirale Ereignis habe nur an einer Stelle einmal stattgefunden mit nur einer relativen Anordnung der Felder.

„Die Frage nach dem Ursprung der Homochiralität ist weit davon entfernt, beantwortet zu sein.“

Der magnetochirale Dichroismus fordert eine Häufung notwendiger, auf der heutigen Erde nirgendwo vorgefundener Voraussetzungen. Ist das plausibel? RIKKEN und RAUPACH formulieren am Ende ihres Artikels: „Clearly, the question of the origin of the homochirality of life is far from answered.“ Sie dürften recht haben.

Peter Imming

Literatur

- AVALOS M, BABIANO R, CINTAS P, JIMENEZ JL, PALACIOS JC & BARRON LD (1998) Absolute Asymmetric Synthesis under Physical Fields: Facts and Fictions. *Chem. Rev.* 98, 2391-2404.
- BONNER WA (2000) Parity violation and the evolution of biomolecular homochirality. *Chirality* 12, 114-126.
- BRADLEY D (1994) A new twist in the tale of nature's asymmetry. *Science* 264, 908.
- CLINE DB (Hg.) (1996) Physical origin of homochirality in life. American Institute of Physics, Woodbury, New York. (Air conference proceedings 379)
- DOSE K (1987) Präbiotische Evolution und der Ursprung des Lebens. *Chemie uns. Zeit* 21, 177-185.
- FERINGA BL & VAN DELDEN RA (1999) Absolute asymmetrische Synthese: Ursprung, Beeinflussung und Verstärkung von Chiralität. *Angew. Chem.* 111, 3624-3645.
- GÖLITZ P (1994) Enantioselektive Reaktionen im statischen Magnetfeld? – Falscher Alarm! *Angew. Chem.* 106, 1525.
- IMMING P (1996) Die fehlenden Spiegelbilder. *Stud. Int. J.* 3, 82-86. (Kurzer einführender Artikel)
- LORD KELVIN (1904) Baltimore Lectures on Molecular Dynamics and the Wave Theory of Light. CJ Clay and Sons, London.
- RIKKEN GLJA & RAUPACH E (1997) Observation of magnetochiral dichroism. *Nature* 390, 493-494.
- RIKKEN GLJA & RAUPACH E (2000) Enantioselektive magnetochiral photochemistry. *Nature* 405, 932-935.
- STEVENSON KL & VERDIECK JF (1969) Partial photoresolution II. Application to some chromium complexes. *Mol. Photochem.* 1, 271-288.
- WAGNIERE G & MEIER A (1982) The influence of a static magnetic field on the absorption coefficient of a chiral molecule. *Chem. Phys. Lett.* 93, 78-81.
- ZADEL G, EISENBRAUN C, WOLFF G-J & BREITMAIER E (1994) Enantioselektive Synthese im statischen Magnetfeld. *Angew. Chem.* 106, 460-463.