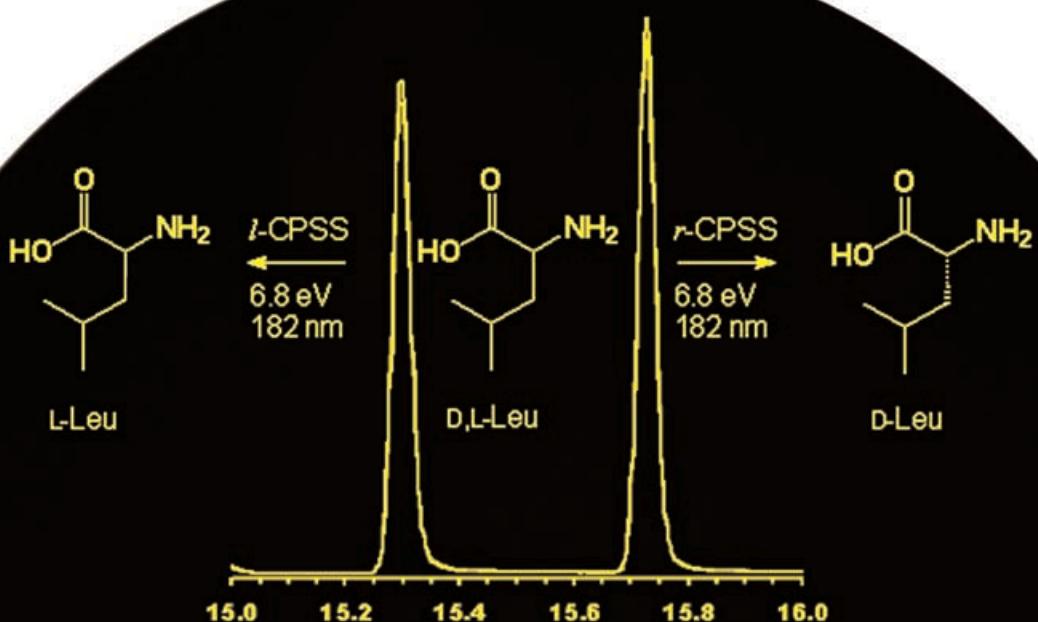


## Zuschriften



Der Ursprung der biomolekularen Asymmetrie könnte in interstellaren Bereichen zu finden sein, von denen angenommen wird, dass sich dort Aminosäuren gebildet haben. Die Bestrahlung von festen Proben von D,L-Leucin mit rechts-circular polarisiertem Synchrotronlicht bei 182 nm erzeugte einen Enantiomerenüberschuss des D-Enantiomers von 2.6%. Einzelheiten erfahren Sie in der Zuschrift von U. Meierhenrich, L. Nahon et al. auf den folgenden Seiten. Die gezeigte Aufnahme entstand im Juni 1998 an Bord der Discovery.

## Homochiralität

DOI: 10.1002/ange.200501311

## Asymmetrische Vakuum-UV-Photolyse der Aminosäure Leucin in fester Phase\*\*

Uwe J. Meierhenrich,\* Laurent Nahon,\*  
Christian Alcaraz, Jan Hendrik Bredehöft,  
Søren V. Hoffmann, Bernard Barbier und André Brack

Das Phänomen der biomolekularen Asymmetrie, wonach proteingebundene Biomoleküle wie Aminosäuren dieselbe Chiralität haben, bedarf nach wie vor der Erklärung. Ein

Ursprung könnte in interstellaren Tieftemperaturprozessen zu finden sein,<sup>[1-6]</sup> denn unter interstellaren Bedingungen sind chirale Aminosäuren in fester Phase circular polarisierter Vakuum-UV-Strahlung (VUV-Strahlung) ausgesetzt. Bislang wurden chiroptische Eigenschaften von Aminosäuren jedoch lediglich in flüssiger Phase untersucht, unter Bedingungen also, die für astrophysikalische Verhältnisse nicht relevant sind.

Den Aminosäuren kommt vermutlich eine Schlüsselaktion sowohl in Prozessen zur Entstehung des Lebens auf der Erde als auch in der Herausbildung der biomolekularen Asymmetrie zu. Einige dieser Aminosäuren wurden in Meteoriten, speziell den kohligen Chondriten, nachgewiesen.<sup>[1,2]</sup> Dabei zeigten sie Enantiomerenüberschüsse (*ee*-Werte) und Isotopenmuster,<sup>[3]</sup> die auf einen extraterrestrischen Ursprung der biomolekularen Asymmetrie schließen lassen. Zudem konnten Aminosäuren im Labor synthetisiert werden, indem photochemische Reaktionen in interstellarem/circumstellarem Eis simuliert wurden.<sup>[4,5]</sup> Proteine sind ausschließlich aus Monomeren von L-Aminosäuren aufgebaut, und generell wird der Gebrauch von homochiralen Monomeren als vorteilhaft für die präbiotische Synthese von Proteinstrukturen angesehen.<sup>[7-9]</sup> Interessanterweise lassen sich selbst kleine *ee*-Werte durch autokatalytische Reaktionen bis annähernd zur Homochiralität verstärken.<sup>[10,11]</sup>

Zahlreiche asymmetrische Mechanismen wurden vorgeschlagen und experimentell getestet, darunter die Einwirkung von circular polarisiertem Licht (cpL) als externe chirale Kraft.<sup>[12-14]</sup> Astronomische cpL-Quellen,<sup>[15,16]</sup> die an der Selektion von Enantiomeren interstellarer organischer Moleküle beteiligt gewesen sein könnten, wurden im IR-Bereich detektiert.<sup>[17]</sup> Die elektromagnetische Strahlung von magnetischen oder binären Weißen Zwergen kann bis zu 12 % bzw. 50 % circular polarisiert sein.<sup>[18]</sup> Ferner kann cpL durch Staubpartikel in Reflexionsnebeln und Sternbildungsregionen erzeugt werden, sofern die Staubpartikel durch Magnetfelder ausgerichtet sind.

Seit den bahnbrechenden Arbeiten von Kuhn et al., die den enantioselektiven Photoabbau von Ethyl- $\alpha$ -brompropionat und *N,N*-Dimethyl- $\alpha$ -azidpropionamid über elektronisch angeregte Zustände untersuchten,<sup>[19,20]</sup> wurde über zahlreiche Experimente zur asymmetrischen Photolyse von chiralen Verbindungen berichtet.<sup>[21,22]</sup> In einer Studie von 1997 wurden die Aminosäuren Alanin<sup>[23]</sup> und Leucin<sup>[24]</sup> enantioselektiv in wässriger Phase durch Anregung des elektronischen ( $\pi^*, n$ )-Übergangs bei 213 nm abgebaut, wobei ein *ee*-Wert von 2.5 % resultierte.<sup>[24]</sup> Der zugrunde liegende Photolysemechanismus wurde kürzlich beschrieben.<sup>[25,26]</sup> Bis heute konnte auf photochemischem Wege kein höherer Enantiomerenüberschuss in Aminosäuren induziert werden.

Bislang wurden cpL-Experimente in Lösung und somit unter Bedingungen durchgeführt, die für astrophysikalische Verhältnisse nicht relevant sind. Wegen der Absorption des Lösungsmittels unterhalb von 200 nm waren derartige Studien auf Anregungen des elektronischen ( $\pi^*, n$ )-Übergangs beschränkt (bei Leucin 213 nm), sodass lediglich Teile des UV/VUV-Absorptionsspektrums sichtbar waren. Dies ist unzulänglich, insbesondere weil Aminosäuren größere Absorptionsquerschnitte für die elektronischen ( $\pi^*, \pi_1$ )-Über-

[\*] Priv.-Doz. Dr. U. J. Meierhenrich  
Laboratoire A.S.I. et Laboratoire de Chimie Bioorganique  
UMR 6001 CNRS-UNSA  
Université de Nice-Sophia Antipolis  
Faculté des Sciences  
Parc Valrose, 06108 Nice (Frankreich)  
Fax: (+33) 4-9207-6125  
E-mail: uwe.meierhenrich@unice.fr  
Dr. L. Nahon,<sup>[†]</sup> Dr. C. Alcaraz  
Laboratoire pour l'Utilisation du Rayonnement Electromagnétique  
LURE  
Université Paris-Sud  
Bâtiment 209D, B.P. 34, 91898 Orsay (Frankreich)  
Fax: (+33) 1-6446-4148  
E-mail: laurent.nahon@synchrotron-soleil.fr  
Dr. L. Nahon<sup>[†]</sup>  
CEA/DRECAM/SPAM et  
LFP/CNRS URA 2453  
CE de Saclay  
91191 Gif sur Yvette (Frankreich)  
Priv.-Doz. Dr. U. J. Meierhenrich, J. H. Bredehöft  
Physikalische Chemie  
Universität Bremen  
Leobener Straße, 28359 Bremen (Deutschland)  
Dr. S. V. Hoffmann  
Institute for Storage Ring Facilities  
University of Aarhus  
Ny Munkegade, 8000 Aarhus C (Dänemark)  
Dr. B. Barbier, Dr. A. Brack  
Centre de Biophysique Moléculaire CNRS  
Rue Charles-Sadron, 45071 Orléans (Frankreich)

[†] Derzeitige Anschrift:  
SOLEIL, l'Orme des Merisiers  
St Aubin, BP48, 91192 Gif sur Yvette Cedex (Frankreich)  
[\*\*] Diese Arbeit wurde durch die EU, das CNES, die FNAD, die Region Centre und das Département du Cher (Frankreich) finanziert. Wir danken Mai Julie Nguyen, Romain Jacquet, Bertrand Pilette, den Synchrotron-Arbeitsgruppen von ASTRID und LURE für Unterstützung sowie Wolfram H.-P. Thiemann, Henri B. Kagan und Odile Dutuit für hilfreiche Diskussionen. U.J.M. dankt Le Studium für eine Postdoc-Stelle am CBM, der Deutschen Forschungsgemeinschaft für finanzielle Unterstützung seiner Arbeitsgruppe an der Universität Bremen und der Universität Nizza für eine CNRS-Stelle.

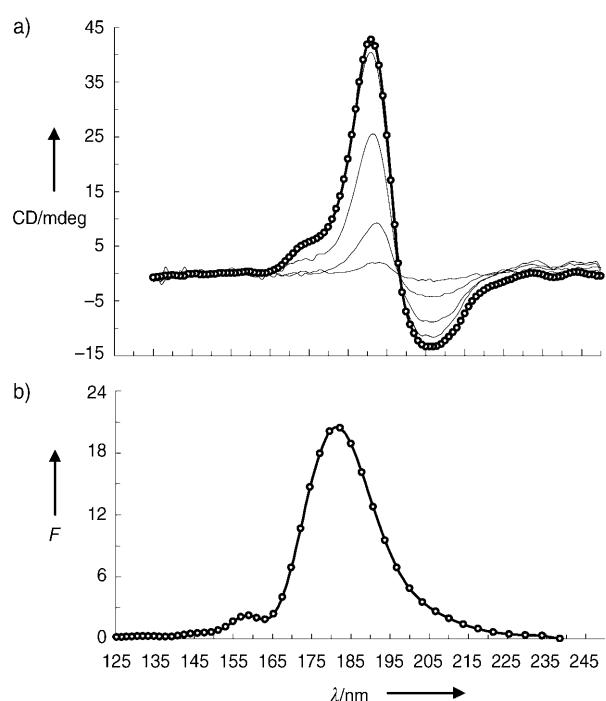
 Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag (Details zur circular polarisierten VUV-Synchrotronstrahlung und zur enantioselektiven GC-MS-Analytik) sind im WWW unter <http://www.angewandte.de> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.

gänge aufweisen, die somit von besonderem Interesse sind. Es sei erwähnt, dass Inoue et al. racemisches (*E*)-Cycloocten mit links-circular polarisierter Synchrotronstrahlung (*l*-cpSS) und mit rechts-circular polarisierter Synchrotronstrahlung (*r*-cpSS) bei 190 nm bestrahlten und dabei einen enantioselektiven Photoisomerisierungseffekt beobachteten.<sup>[27]</sup> Hier berichten wir über chiroptische Eigenschaften und die asymmetrische Photolyse von *D,L*-Leucin, das erstmals in fester Phase bei 170 nm und 182 nm VUV *l*-cpSS und *r*-cpSS ausgesetzt wurde, um asymmetrische Photoreaktionen über elektronische ( $\pi^*, \pi_1$ )-Übergänge zu induzieren.

Für die Studien zum asymmetrischen Photoabbau in fester Phase wurde die Aminosäure Leucin aus folgenden Gründen ausgewählt: 1) Die Photochemie des elektronischen ( $\pi^*, n$ )-Übergangs ist ausführlich beschrieben. 2) Unter den kanonischen Aminosäuren hat Leucin den größten Anisotropiefaktor  $g$  ( $g = \Delta\epsilon/\epsilon$ ).<sup>[24]</sup> Es ist bekannt, dass der durch Photolyse erreichbare Zugewinn an Enantiomerenüberschuss eines Racemats sowohl von  $g$  als auch vom Reaktionsfortschritt abhängt.<sup>[22]</sup> 3) Techniken zur Enantiomerentrennung ermöglichen hohe Trennfaktoren  $\alpha$  und hohe Auflösungen  $R_s$ . 4) Leucin racemisiert langsamer als andere Aminosäuren.<sup>[28]</sup>

Um die geeigneten Bedingungen zur enantioselektiven Photolyse von Leucin in fester Phase zu ermitteln, wurden elektronische Übergänge und der Circulardichroismus (CD) für Photonenenergien im VUV-Bereich untersucht. Leucin wurde in fester Phase mit einer Filmdicke von 1  $\mu\text{m}$  auf  $\text{MgF}_2$ -Fenster aufgetragen. Am Lichtkanal SA-61 des Super-ACO-Rings am LURE in Orsay (Frankreich) wurden durch Absorptionsspektroskopie mit Synchrotronstrahlung VUV-Absorptionsspektren zwischen 110 und 220 nm aufgenommen. Ein intensitätsschwacher ( $\pi^*, n$ )-Elektronenübergang des Leucins wurde bei 211 nm registriert, ein fünfmal stärkerer ( $\pi^*, \pi_1$ )-Elektronenübergang bei 183 nm. Weitere Elektronenübergänge wurden unterhalb von 150 nm detektiert.

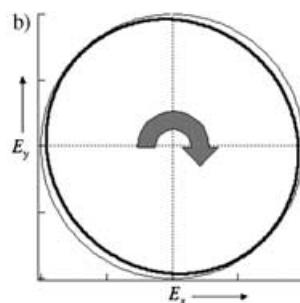
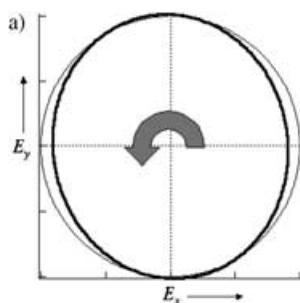
Das VUV-CD-Spektrum von gelöstem *L*-Leucin in 1,1,1,3,3,3-Hexafluorisopropylalkohol ist bereits publiziert worden.<sup>[29]</sup> Es zeigt einen positiven ( $\pi^*, n$ )-Elektronenübergang bei 194 nm und einen negativen ( $\pi^*, \pi_1$ )-Elektronenübergang bei 168 nm. Im Rahmen unserer Studie wurden VUV-CD-Spektren von *D*-Leucin-Filmen mit Filmdicken zwischen 0.2 und 1  $\mu\text{m}$  auf  $\text{MgF}_2$ -Fenstern in fester Phase unterhalb 200 nm am Institute for Storage Ring Facilities an der Universität Århus (Dänemark) am Synchrotron-Lichtkanal UV1-ASTRID aufgenommen. Das erhaltene CD-Spektrum ist in Abbildung 1 (oben) wiedergegeben. Es zeigt eine negative Bande bei 207 nm und eine positive Bande bei 191 nm und unterscheidet sich deutlich von dem in Lösung aufgenommenen Spektrum. Aus einem Vergleich der CD-Daten mit dem Absorptionsspektrum folgern wir, dass der ( $\pi^*, \pi_1$ )-Elektronenübergang in drei CD-Banden aufspaltet: eine negative Bande oberhalb von 200 nm, die mit der ebenfalls negativen ( $\pi^*, n$ )-Bande überlappt, sowie zwei positive Banden bei 191 nm und bei 175 nm. Ursache für die Aufspaltung der CD-Bande ist vermutlich eine gekoppelte Anregung, ausgelöst durch Kopplungsprozesse zwischen den Leucinmolekülen in fester Phase. Wir schließen aus den CD-Daten, dass die ( $\pi^*, n$ )-Elektronenübergänge am *D*-Leucin vorzugsweise durch *r*-cpL und die beiden positiven ( $\pi^*, \pi_1$ )-



**Abbildung 1.** Spektrale Abhängigkeit des Circulardichroismus der Aminosäure Leucin und der Synchrotronstrahlung. a) VUV-CD-Spektrum von Leucin in fester Phase, aufgenommen am Synchrotron-Zentrum ISA, Universität Århus (Dänemark); fette Linie: Messung in hoher Auflösung von *D*-Leucin mit 1  $\mu\text{m}$  Filmdicke; dünne Linien: Messungen in geringerer Auflösung von *D*-Leucin mit Filmdicken von 0.2, 0.4, 0.6 und 0.8  $\mu\text{m}$ . Die Leucinfilme wurden auf  $\text{MgF}_2$ -Fenstern immobilisiert. b) Spektraler Fluss ( $F$ ) des Ondulators OPHELIE am SU5-Lichtkanal des Synchrotron-Zentrums LURE in Orsay (Frankreich), der für die Bestrahlungen mit cpSS bei 6.8 eV (182 nm) genutzt wurde.

Elektronenübergänge am *D*-Leucin vorzugsweise durch *l*-cpL angeregt werden. Da Elektronenübergänge im VUV die Photolyse des Leucins auslösen (maßgeblich durch Decarbonylierung), ist zu erwarten, dass die Bestrahlung von *D,L*-Leucin mit *r*-cpL am ( $\pi^*, n$ )-Elektronenübergang einen Enantiomerenüberschuss an *L*-Leucin produziert. Umgekehrt sollte die Anregung des positiven ( $\pi^*, \pi_1$ )-Elektronenübergangs mit *r*-cpL durch Photoabbau des *L*-Leucins zu einem Enantiomerenüberschuss von *D*-Leucin führen. Bei entgegengesetzter Helizität der Photonen, also mit *l*-cpL, sollten entgegengesetzte Enantiomerenreicherungen resultieren.

Um die asymmetrische VUV-Photolyse von *D,L*-Leucin in fester Phase auszulösen, wurde quasi-perfekte cpSS eingesetzt (Abbildung 2), wie sie am OPHELIE-Ondulator<sup>[30]</sup> des VUV-SU5-Lichtkanals<sup>[31]</sup> erzeugt wird. Die Proben wurden mit Photonen der Energien 6.8 eV (182 nm; Abbildung 1, unten) und anschließend 7.3 eV (170 nm) bestrahlt, sodass Informationen über die Energieabhängigkeit der Photolysereaktion gewonnen werden konnten. Die erste Energie wurde so gewählt, dass in die Mitte der beiden positiven CD-Banden des ( $\pi^*, \pi_1$ )-Elektronenübergangs eingestrahlt wird, wohingegen die zweite Energie den verschwindenden CD-Beitrag an der kurzweligen Seite trifft. Feste Filme von *D,L*-Leucin wurden mit *r*-cpSS und *l*-cpSS in getrennten Experimenten bestrahlt. Nach der Photolysereaktion wurde das verbliebene



**Abbildung 2.** Ellipsen der Polarisation (fette Linien) am Ort der bestrahlten Leucinproben. Die Polarisationen wurden für *l*-cpSS (a) und *r*-cpSS (b) bei 6.8 eV (182 nm) ermittelt, wie sie vom Ondulator OPHELIE am SU5-Lichtkanal produziert werden. Die absoluten Circularpolarisationsraten betragen 91% (*r*-cpSS) und 94% (*l*-cpSS). Die dünnen Linien markieren perfekt circular polarisiertes Licht. Die gestrichelten Linien kennzeichnen die Achsen der Ellipse, die den Komponenten  $E_x$  und  $E_y$  des elektrischen Feldes des Lichts entsprechen. Die gebogenen Pfeile beschreiben die Helizität der Photonen, wie sie vom Betrachter wahrgenommen wird, der auf den aus der Abbildungsebene herauskommenden Lichtstrahl blickt.

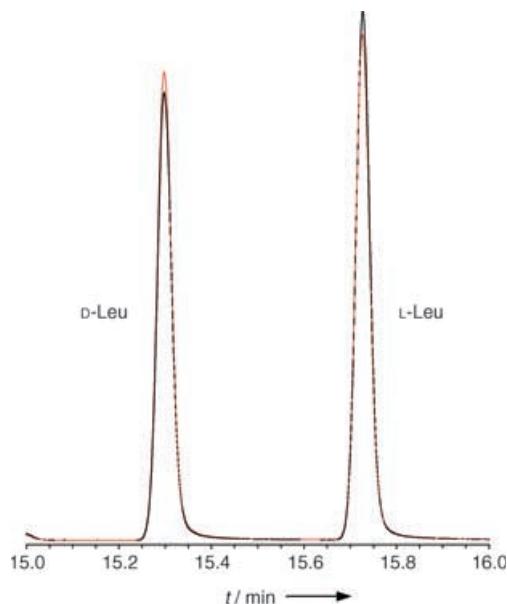
Leucin extrahiert und durch enantioselektive GC-MS analysiert. Wie in Tabelle 1 wiedergegeben, wurden fünf Proben eingesetzt. Probe 1 wurde nicht bestrahlt und zur Normalisierung.

**Tabelle 1:** Enantiomerenüberschüsse (gemittelt über drei bis sechs Proben für jeweils gleiche Bestrahlungsbedingungen) nach Bestrahlung von *D,L*-Leucin mit *l*-cpSS und *r*-cpSS.<sup>[a]</sup>

Nr.	$E_{\text{Phot.}} [\text{eV}] / \lambda [\text{nm}]$	Strahlung	$ee$ ( <i>D</i> -Leucin) [%]	$VI_{95}^{[b]}$
1 <sup>[c]</sup>	–	–	0.00	0.38
2	6.8/182	<i>l</i> -cpSS	–0.88	0.28
3	6.8/182	<i>r</i> -cpSS	2.60	0.16
4	7.3/170	<i>r</i> -cpSS	0.75	0.36
5	7.3/170	<i>l</i> -cpSS	0.53	0.48

[a] Vollständige Angaben finden sich in den Hintergrundinformationen (Tabelle S1). [b]  $VI_{95}$ : 95-proz. Vertrauensintervall, bestimmt durch mehrfache Analyse einzelner Proben. [c] Nicht bestrahlte Blindprobe.

sierung verwendet. Die anderen Proben wurden mit Licht unterschiedlicher Photonenenergien und cpL-Helizitäten bestrahlt. Die Proben 1, 3 und 4 wurden jeweils sechsmal parallel analysiert, Probe 2 wurde dreimal analysiert und Probe 5 viermal (siehe Tabelle S1 in den Hintergrundinformationen). Die überlagerten Chromatogramme der bestrahlten und getrennten Leucin-Enantiomere sind in Abbildung 3 gezeigt. Mit der verwendeten GC-MS-Technik konnten keine Abbauprodukte des Leucins identifiziert werden. Die erwarteten flüchtigen Abbauprodukte, Kohlendioxid und primäre Amine, werden im Hochvakuum des Synchrotron-Lichtkanals evakuiert und entziehen sich somit dem chemischen Nachweis.



**Abbildung 3.** Überlagerte Gaschromatogramme von bestrahltem *D,L*-Leucin; wiedergegeben sind die getrennten Enantiomere nach Bestrahlung mit 6.8 eV (182 nm) *l*-cpSS (schwarze Linie) und *r*-cpSS (rote Linie) am SU5-Lichtkanal des Synchrotron-Zentrums LURE in Orsay (Frankreich). Das zuerst eluierende Enantiomer ist *D*-Leucin. Das mit *r*-cpSS bestrahlte *D,L*-Leucin zeigt einen enantioselektiven Photoabbau von *L*-Leucin, und der ermittelte *ee*-Wert für *D*-Leucin beträgt +2.60%. Die Chromatogramme wurden im Einzelionenmodus bei  $m/z$  158 aufgenommen. Zur Überlagerung der Gaschromatogramme wurde die Fläche der mit *r*-cpSS bestrahlten Probe mit dem Faktor 1.61 multipliziert.  $t$  = Retentionszeit.

Der höchste Zugewinn eines Enantiomerenüberschusses wurde mit  $ee = +2.6\%$  *D*-Leucin unter Bestrahlung mit *r*-cpSS bei 6.8 eV (182 nm) ermittelt. Bei 182 nm werden die beiden positiven ( $\pi^*, \pi_1$ )-Elektronenübergänge angeregt. Die Bestrahlung mit *l*-cpSS von 6.8 eV führte zu einem Enantiomerenüberschuss von +0.88% *L*-Leucin. Die Proben wurden jeweils 3 Stunden bestrahlt, wobei der Photonenfluss nicht konstant war, da der Elektronenfluss im Super-ACO-Ring mit der Zeit gerätebedingt nachlässt. Der Photonenfluss wurde während der Bestrahlung gemessen, indem der Photoemissionsstrom eines hochtransparenten Goldnetzes aufgezeichnet wurde, das strahlauwärts im Synchrotron-Lichtkanal platziert war. Es lässt sich folgern, dass die Probe 2 mit einer um 25% kleineren Strahlungsdosis (Strahlungsfluss  $\times$  Strahlungsdauer) bestrahlt wurde als die Probe 3. Dies könnte einen Teil der Differenz zwischen den mit entgegengesetzten Lichthelizitäten ermittelten *ee*-Werten erklären. Als weitere Ursache können Unterschiede in den räumlichen transversalen Flussdichten und -richtungen bei *r*-cpSS und *l*-cpSS herangezogen werden, die sich aus einer nicht-perfekten Symmetrie am OPHELIE-Ondulator ergeben.<sup>[32]</sup> Infolgedessen haben die Bestrahlungen mit entgegengesetzter Helizität nicht die gleiche Wirksamkeit. Zudem können geringfügige Inhomogenitäten der festen Leucinproben 2 und 3 dazu führen, dass die Proben nicht symmetrisch im Synchrotron-Lichtstrahl justiert werden.

Die Ergebnisse belegen, dass durch Anregung des  $(\pi^*, \pi_1)$ -Elektronenübergangs ein signifikanter Enantiomerenüberschuss in D,L-Aminosäuren in fester Phase induziert werden kann. Die Bestrahlung von D,L-Leucin in fester Phase mit cpSS bei einer höheren Energie von 7.3 eV (170 nm) induziert einen kleineren Enantiomerenüberschuss, der zudem sein Vorzeichen bei Änderung der Richtung der Photonenhelizität beibehält. Diese Beobachtung lässt sich dadurch erklären, dass das CD-Signal von Leucin bei 170 nm verschwindet (vgl. Abbildung 1).

Zusammenfassend konnte in Leucinproben ein Enantiomerenüberschuss detektiert werden, der aus asymmetrischen photochemischen VUV-Reaktionen unter realistischen interstellaren/circumstellaren Bedingungen hervorging. Die experimentellen Daten stützen die Annahme, dass in winzigen interstellaren/circumstellaren Eiskörnern bei Bestrahlung mit circular polarisiertem UV-Licht asymmetrische Reaktionen ablaufen. Verschiedene Familien von Aminosäuren sind in kohligen Meteoriten identifiziert worden,<sup>[1,2,33]</sup> und ee-Werte sowie Isotopenmuster<sup>[3]</sup> deuten auf einen extraterrestrischen Ursprung der biomolekularen Asymmetrie hin. Um die Prozesse zur asymmetrischen Bildung von Aminosäuren und deren Funktion in der präbiotischen Chemie gründlicher verstehen zu können, werden systematische Studien zur asymmetrischen VUV-Photolyse weiterer Aminosäuren in fester Phase erforderlich sein. Die vorliegenden Daten lassen die Folgerung zu, dass asymmetrische interstellare/circumstellare photochemische VUV-Prozesse in fester Phase die Entwicklung der biomolekularen Asymmetrie auslösten und damit zum Beginn des Lebens beitrugen.

## Experimentelles

Zur Herstellung der Leucinproben in fester Phase wurden 600 µg D,L-Leucin (Raumgruppe P1, triklin) lyophilisiert und in 200 µL m-Xylo suspendiert. 2.5 µL der Suspension wurden in eine 1 × 5 mm große Aushöhlung auf der Oberfläche eines VUV-transparenten MgF<sub>2</sub>-Fensters überführt. Die Proben wurden in einem Exsikkator über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> bei Normaldruck getrocknet. Auf diese Weise wurden auf der Oberfläche der MgF<sub>2</sub>-Fenster homogene Leucinfilme erhalten.

Die VUV-cpSS wurde am elektromagnetischen polarisierenden Ondulator OPHELIE<sup>[30]</sup> im Super-ACO-Ring des LURE in Orsay (Frankreich) erzeugt, der den hochauflösenden variablen Polarisations-Lichtkanal SU5 speist.<sup>[31]</sup> Die Gitterdiffraction wurde am Monochromator in nullter Ordnung eingestellt. Unter diesen Bedingungen korrespondiert das in Abbildung 1 (unten) dargestellte, auf die Probe treffende Spektrum der Synchrotronstrahlung mit einem auf die zentrale Photonenergie  $\varepsilon_c$  eingestellten Peak mit 11% relativer Bandbreite ( $\Delta\lambda/\lambda_c$ ). Der integrierte Fluss, gemessen durch die VUV-Photodiode, beträgt  $10^{14}$  Photonen pro Sekunde. Die absoluten Circularpolarisationsraten wurden mit einem VUV-Polarimeter am Ort der Probe gemessen. Sie variieren in einem Energiebereich von 6 bis 28 eV zwischen 90 und 100%.<sup>[32]</sup> Mit den Photonenergien von 6.8 eV und 7.3 eV (die unterschiedlichen Einstellungen am Ondulator entsprechen) erreichen die Circularpolarisationen 91% (für r-cpSS) und 94% (für l-cpSS). Die entsprechenden Ellipsen der Polarisation sind in Abbildung 2 wiedergegeben.

Nach der Bestrahlung mit cpSS wurde das verbleibende Leucin aus der Aushöhlung des MgF<sub>2</sub>-Fensters mit 3 × 20 µL 0.1M Salzsäure extrahiert. Der Extrakt wurde in eine Reaktionsphiole (1 mL Volumen) überführt und mit 30 µL eines Ethanol-Pyridin-Gemisches (3:1, v/v) versetzt. Nach Zugabe von 6 µL Ethylchlorformiat wurde die

Phiole verschlossen und 10 Sekunden stark geschüttelt, um das Leucin in den N-Ethoxycarbonylethylester (ECEE-Leucin) zu überführen.<sup>[34,35]</sup> Nach Zusatz von 18 µL Chloroform wurde die Phiole erneut geschüttelt, wobei das ECEE-Leucin in die (untere) organische Phase extrahiert. 1 µL der organischen Phase wurde mit einer Mikroliterspritze in das GC-System Agilent 6890/5973 GC-MSD injiziert, das mit einer chiralen stationären Chirasil-L-Val-Phase (25 m) ausgestattet war.

Eingegangen am 14. April 2005,  
veränderte Fassung am 27. Mai 2005  
Online veröffentlicht am 20. Juli 2005

**Stichwörter:** Aminosäuren · Astrochemie · Homochiralität · Photochemie · Synchrotronstrahlung

- [1] J. R. Cronin, S. Pizzarello, *Science* **1997**, *275*, 951–955.
- [2] M. H. Engel, S. A. Macko, *Nature* **1997**, *389*, 265–268.
- [3] S. Pizzarello, M. Zolensky, K. A. Turk, *Geochim. Cosmochim. Acta* **2003**, *67*, 1589–1595.
- [4] G. M. Muñoz Caro, U. J. Meierhenrich, W. A. Schutte, B. Barbier, A. Arcones Segovia, H. Rosenbauer, W. H.-P. Thiemann, A. Brack, J. M. Greenberg, *Nature* **2002**, *416*, 403–406.
- [5] M. P. Bernstein, J. P. Dworkin, S. A. Sandford, G. W. Cooper, L. J. Allamandola, *Nature* **2002**, *416*, 401–403.
- [6] M. Crisma, A. Moretto, F. Formaggio, B. Kaptein, Q. B. Broxterman, C. Toniolo, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 6863–6867; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 6695–6699.
- [7] M. Idelson, E. R. Blout, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 2387–2393.
- [8] V. I. Goldanskii, V. V. Kuz'min, *Z. Phys. Chem.* **1988**, *269*, 216–274.
- [9] G. Spach, A. Brack, *Structure, Dynamics, Interactions and Evolution of Biological Macromolecules* (Hrsg.: C. Hélène), Reidel, Dordrecht, **1983**, S. 383–394.
- [10] T. Shibata, J. Yamamoto, N. Matsumoto, S. Yonekubo, S. Osanai, K. Soai, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 12157–12158.
- [11] C. Girard, H. B. Kagan, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 3088–3127; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 2922–2959.
- [12] O. Burchardt, *Angew. Chem.* **1974**, *86*, 222–228; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1974**, *13*, 179–185.
- [13] A. G. Griesbeck, U. J. Meierhenrich, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 3279–3286; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 3147–3154.
- [14] U. J. Meierhenrich, W. H.-P. Thiemann, *Origins Life Evol. Biosphere* **2004**, *34*, 111–121.
- [15] S. F. Mason, *Nature* **1997**, *389*, 804.
- [16] C. Cerf, A. Jorissen, *Space Sci. Rev.* **2000**, *92*, 603–612.
- [17] J. Bailey, A. Chrysostomou, J. H. Hough, T. M. Gledhill, A. McCall, S. Clark, F. Ménard, M. Tamura, *Science* **1998**, *281*, 672–674.
- [18] J. Bailey, *Origins Life Evol. Biosphere* **2001**, *31*, 167–183.
- [19] W. Kuhn, E. Braun, *Naturwissenschaften* **1929**, *17*, 227–228.
- [20] W. Kuhn, E. Knopf, *Naturwissenschaften* **1930**, *18*, 183.
- [21] A. Moradpour, J. F. Nicoud, G. Balavoine, H. B. Kagan, G. Tsoucaris, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 2353–2354.
- [22] G. Balavoine, A. Moradpour, H. B. Kagan, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 5152–5158.
- [23] B. Norden, *Nature* **1977**, *266*, 567–568.
- [24] J. J. Flores, W. A. Bonner, G. A. Massey, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 3622–3625.
- [25] H. Nishino, A. Kosaka, G. A. Hembury, H. Shitomi, H. Onuki, Y. Inoue, *Org. Lett.* **2001**, *3*, 921–924.
- [26] H. Nishino, A. Kosaka, G. A. Hembury, F. Aoki, K. Miyauchi, H. Shitomi, H. Onuki, Y. Inoue, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 11618–11627.
- [27] Y. Inoue, H. Tsuneishi, T. Hakushi, K. Yagi, K. Awazu, H. Onuki, *Chem. Commun.* **1996**, *23*, 2627–2628.

- [28] H. N. Poinar, M. Hoss, J. L. Bada, S. Paabo, *Science* **1996**, 272, 864–866.
- [29] P. A. Snyder, P. M. Vipond, W. C. Johnson, *Biopolymers* **1973**, 12, 975–992.
- [30] L. Nahon, M. Corlier, P. Peaupardin, F. Marteau, O. Marcouillé, P. Brunelle, C. Alcaraz, P. Thiry, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. A* **1997**, 396, 237–250.
- [31] L. Nahon, C. Alcaraz, J.-L. Marlats, B. Lagarde, F. Polack, R. Thissen, D. Lepère, K. Ito, *Rev. Sci. Instrum.* **2001**, 72, 1320–1329.
- [32] L. Nahon, C. Alcaraz, *Appl. Opt.* **2004**, 43, 1024–1037.
- [33] U. J. Meierhenrich, G. M. Muñoz Caro, J. H. Bredehöft, E. K. Jessberger, W. H.-P. Thiemann, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2004**, 101, 9182–9186.
- [34] I. Abe, N. Fujimoto, T. Nishiyama, K. Terada, T. Nakahara, *J. Chromatogr. A* **1996**, 722, 221–227.
- [35] Z.-H. Huang, J. Wang, D. A. Gage, J. T. Watson, C. C. Sweeley, *J. Chromatogr. A* **1993**, 635, 271–281.