

Phasenselektion von Calciumcarbonat durch die Chiralität adsorbierter Aminosäuren**

Stephan E. Wolf, Niklas Loges, Bernd Mathiasch, Martin Panthöfer, Ingo Mey, Andreas Janshoff und Wolfgang Tremel*

Professor Roald Hoffmann zum 70. Geburtstag gewidmet

Die Chiralität gehört zu den faszinierendsten Phänomenen der Natur.^[1] Es gibt zahlreiche Erklärungsansätze für ihre Entstehung.^[2] Einer dieser Ansätze stützt sich auf die chiroselektive Adsorption von Aminosäuren an chiralen Mineraloberflächen, insbesondere an dem weit verbreiteten gesteinsbildenden Mineral Calcit (CaCO_3).^[2c] Da eine Kristalloberfläche nicht die gleichen Symmetrieeigenschaften hat wie der gesamte Kristall, kann die Adsorption von achiralen Molekülen auf einer Kristalloberfläche zu einer chiralen zweidimensionalen Anordnung führen.^[3,20] Umgekehrt kann aber auch die Adsorption eines chiralen Moleküls auf einer Kristalloberfläche einen chiralen Komplex ergeben, wenn sich eine geordnete zweidimensionale Schicht bildet.^[4]

Als die thermodynamisch stabile Modifikation der sechs bekannten Polymorphe des Calciumcarbonats war Calcit vermutlich als marines Mineral vor 3.8 bis 2.5 Milliarden Jahren, zur Zeit des Archaikums, im Überfluss vorhanden. Sumner konstatierte, dass Calcit „direkt in kristalliner Form am Meeresboden präzipitierte“.^[2c] Calcit kristallisiert in der zentrosymmetrischen Raumgruppe $R\bar{3}c$, und es kann – trotz des Vorliegens eines Symmetriezentrums – Moleküle an der Kristalloberfläche enantioselektiv binden. Die typische rhomboedrische Morphologie des Calcits leitet sich von der {104}-Flächenschar ab, deren Kristallebenen chiral sind, da ihr einziges Symmetrieelement die Identität ist (Abbildung 1). Die chiroselektive Adsorption von verschiedenen Aminosäuren wurde bereits für Calciumcarbonat,^[5] Kup-

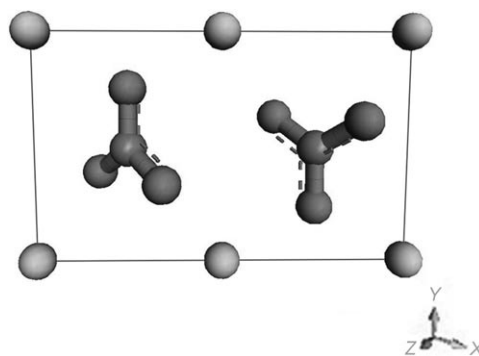


Abbildung 1. Die {104}-Fläche von Calcit weist ausschließlich die Identität als Symmetrieelement auf.

fer^[4a–d] und einige weitere Feststoffe beschrieben.^[4e,f] Hazen und Mitarbeiter berichteten über die chiroselektive Adsorption von Aminosäuren an Calcit,^[6] und DeYoreo und Mitarbeiter untersuchten die Bildung chiraler Morphologien durch die selektive Anbindung von L- und D-Aspartat an Wachstumsstufen des Calcits.^[5] Durch diese Studien konnte belegt werden, dass die Morphologie von Calcit-Kristallen durch Oberflächenkomplexierung mit chiralen Molekülen, und damit durch stereochemische Erkennung, beeinflusst werden kann.

Die stereochemische Erkennung von Kristalloberflächen durch Moleküle, die vor etwa zwei Jahrzehnten postuliert wurde,^[7] ist eine zentrale Annahme vieler Arbeiten zur Biomineralisation.^[8] Dieses Postulat besagt, dass ausgewählte Kristallflächen durch die Anbindung von Molekülen, etwa Peptiden oder Proteinen, stabilisiert werden. Die stereochemische Übereinstimmung von Kristalloberfläche und organischer Grenzfläche führt durch Absenkung der Keimbildungs- oder Grenzflächenenergie zur Bildung einer bestimmten Kristallmodifikation in einer bestimmten Orientierung.^[9] Dieses Templatmodell wird durch zahlreiche Untersuchungen der makroskopischen Formgebung organischer und anorganischer Kristalle wie Calciumcarbonat gestützt.^[10,11] Die Kristallmorphologie ist nicht nur durch Oberflächenenergien bestimmt, sondern ebenso durch die Wachstumskinetik. In den vergangenen Jahren konnten mehrere Arbeiten auch die Beziehung zwischen Kristallform und Wachstumskinetik belegen, die vorwiegend durch Koordination an Stufen und Terrassen und nicht an planaren Oberflächen bestimmt wird.^[5,12]

[*] S. E. Wolf, N. Loges, Dr. B. Mathiasch, Dr. M. Panthöfer, Prof. Dr. W. Tremel
Institut für Anorganische Chemie und Analytische Chemie
Johannes-Gutenberg-Universität Mainz
Duesbergweg 10–14, 55099 Mainz (Deutschland)
Fax: (+49) 6131-392-5605
E-Mail: tremel@uni-mainz.de
I. Mey, Prof. Dr. A. Janshoff
Institut für Physikalische Chemie
Welderweg 11, 55099 Mainz (Deutschland)

[**] Diese Arbeit wurde durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG) im Rahmen des Schwerpunktprogramms „Prinzipien der Biomineralisation“ unterstützt. S.E.W. ist Stipendiat der Konrad-Adenauer-Stiftung. Wir bedanken uns bei Dr. Ute Kolb für die Bereitstellung der Software MS Modeling (Accelrys Software Inc.) sowie bei Prof. Dr. W. Hofmeister für den Zugang zu den REM-Einrichtungen.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.angewandte.de> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.

Während die Wechselwirkung zwischen Kristalloberfläche und Adsorbat ein wesentlicher Faktor für die Ausbildung der Kristallmorphologie ist, wurde die Frage der Phasenselektion weit weniger häufig diskutiert. Ein bekanntes Beispiel der Phasenselektion ist die Perlernauster, deren Schale zwei Modifikationen von Calciumcarbonat enthält:^[13] Der äußere Teil besteht aus Calcit, der innere Teil (das Perlmutt) aus Aragonit. Die wasserlöslichen Proteine des mineralisierenden Teils der Perlernauster spielen eine entscheidende Rolle für die Kristallbildung und Phasenselektion.

Obwohl die stereospezifische Wechselwirkung von D/L-Asparaginsäure mit Calciumcarbonat-Oberflächen bereits eingehend untersucht ist,^[5,6] wurde in den meisten Studien zu Kristallform oder Phasenselektion der Chiralität keinerlei Beachtung geschenkt. Bei der Verwendung racemischer Mischungen wurde stillschweigend angenommen, dass der Unterschied der Wechselwirkungen von D- und L-Enantiomeren auf chiralen Oberflächen vernachlässigbar gering ist. Hier zeigen wir, dass spezifische Wechselwirkungen zwischen der Oberfläche und den Enantiomeren des Additivs einen großen Einfluss auf die Phasenselektion von Calciumcarbonat haben.

Die Kristallisation von Calciumcarbonat mit enantiomerenreinen Aminosäuren als Additiven wurde durch langsames Eindiffundieren von CO₂ in die Reaktionslösung ausgelöst.^[14] Um die Wirkung beider Enantiomere direkt vergleichen zu können, wurden die Kristallisationsgefäße mit Lösungen von D- und L-Enantiomer der jeweiligen Aminosäuren in 10 mM CaCl₂ nebeneinander in einen Exsikkator gestellt. Anschließend wurde die Kristallisation durch lang-

sames Eindiffundieren von CO₂/NH₃ (gebildet durch thermische Zersetzung von Ammoniumcarbonat) gestartet. Alle Versuche wurden bei 25°C durchgeführt und nach 48 h beendet. Die homogenen Kristallisate wurden entnommen, sorgfältig gewaschen und untersucht.

Es wurden Experimente mit den Enantiomeren verschiedener chiraler Aminosäuren (Alanin, Prolin, α -Aminobuttersäure oder Asparaginsäure) durchgeführt. Weiterhin wurde Glycin als achirale Aminosäure zum Vergleich hinzugezogen. Abbildung 2 zeigt rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von Proben, die mit D- und L-Enantiomeren erhalten wurden. Bereits für Alanin, die einfachste chirale Aminosäure, wird ein ausgeprägter Effekt beobachtet. Im Fall der L-Variante dominiert Vaterit, im Fall der D-Form bildet sich ausschließlich Calcit (Abbildung 2a und b). Höhere nichtfunktionalisierte Aminosäuren führen zur Bildung von Aragonit bzw. Calcit, L- und D-Prolin zur Kristallisation von Aragonit, erkennbar an der Bildung von Büscheln feiner Nadeln, sowie zu Calcit mit geringen Aragonit-Anteilen (Abbildung 2c und d). Bei L- und D- α -Aminobuttersäure bilden sich ebenfalls Aragonit bzw. Calcit. Aminosäuren mit zusätzlichen funktionellen Gruppen zeigen ein abweichendes Verhalten. Ein typisches Beispiel ist Cystein, das die Kristallisation in umgekehrter Richtung steuert. Im Vergleich dazu liefern Glycin oder racemisches Alanin (unter sonst identischen experimentellen Bedingungen) Mischungen von Calcit und Aragonit (siehe die Hintergrundinformationen). Es wurde berichtet, dass Glycin und L-Alanin die Bildung von Vaterit begünstigen,^[15] unter den hier beschriebenen Ver-

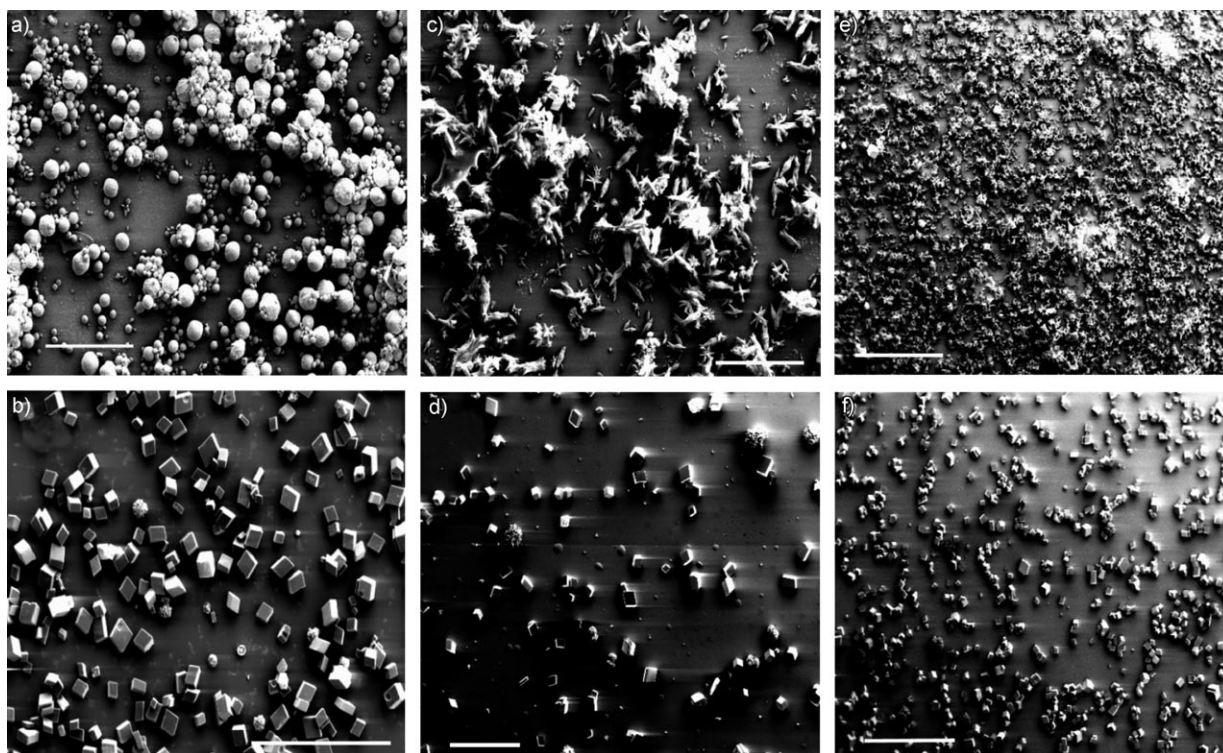


Abbildung 2. Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen belegen die Phasenselektion durch Zusatz von L- bzw. D-Alanin (a,b), L- bzw. D-Prolin (c,d) und L- bzw. D- α -Aminobuttersäure (e,f). Geringe Beimengungen von Calcit im Fall der L-Enantiomere werden durch die Templatwirkung der Objektträger hervorgerufen. Maßstab: a) 50 μ m, b) 200 μ m, c) 50 μ m, d) 50 μ m, e) 500 μ m, f) 500 μ m.

suchsbedingungen erhielten wir jedoch stets Mischphasen. Aminosäuren mit großen Resten wie Tryptophan oder Tyrosin beeinflussen die Phasenselektion nicht oder nur in geringem Maße.

Eine quantitative Phasenanalyse ist mithilfe von IR-Spektroskopie, Röntgendiffraktometrie, über die Verfolgung des pH-Wertes und der Ca^{2+} -Konzentration der überstehenden Lösung oder, im einfachsten Fall, durch optische Mikroskopie möglich.

Abbildung 3 zeigt das pH-Profil der Reaktion in Gegenwart von D- bzw. L-Alanin. Nach dem Start der Kristallisation steigt der pH-Wert durch die Aufnahme von Ammoniak, das durch die Zersetzung von $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ gebildet wird, innerhalb

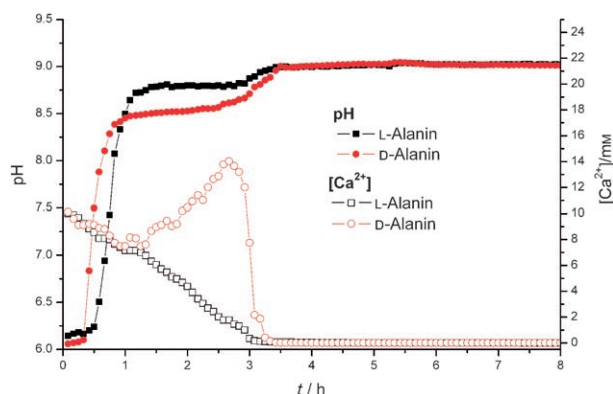


Abbildung 3. pH-Wert und $[\text{Ca}^{2+}]$ während der Kristallisation mit L- und D-Alanin als Additiv.

einer Vorlaufzeit von etwa 4 h von <7 auf 8.9, da Ammoniak besser löslich ist als CO_2 . Im Laufe des Experiments stellt sich ein Gleichgewicht ein, sodass der NH_3 -Dampfdruck der Lösung dem Partialdruck der Gasphase entspricht. Die fortlaufende Bildung von CaCO_3 spiegelt sich im Auftreten eines pH-Plateaus zwischen 1.5 und 3 h wider, das durch das Gleichgewicht zwischen CO_2 -Aufnahme und HCO_3^- -Zersetzung aufgrund der einsetzenden Kristallisation hervorgerufen wird. Im Zuge dieser Zersetzung werden Protonen freigesetzt, die den pH-Anstieg durch den Eintrag von Ammoniak ausgleichen. Im Fall von D-Alanin setzt die Kristallisation früher ein. Auch das Plateau wird früher und bei einem niedrigeren pH-Wert erreicht. Bei L-Alanin präzipitiert CaCO_3 später, d. h., die Keimbildung setzt erst bei einer höheren Übersättigung ein. Die Entwicklung des Calciumgehalts, bestimmt mit einer Ca^{2+} -empfindlichen Elektrode,^[16] zeigt den Unterschied zwischen beiden Kristallisationen: L-Alanin weist das einheitliche Kristallisationsprofil einer stetig voranschreitenden Fällungsreaktion auf, die zu dem metastabilen Polymorph Vaterit führt (vergleiche Abbildung 2a). Im Unterschied dazu tritt im Fall von D-Alanin ein zweistufiger Prozess auf, bei dem sich bereits gefälltes Calciumcarbonat wieder auflöst. Erst in der letzten Phase erfolgt die Bildung von Calcit. Diese Befunde sind im Einklang mit der Ostwaldschen Stufenregel.

Abbildung 4 zeigt die Pulverdiffraktogramme der Produkte, die mit D/L-Alanin als Additiv erhalten wurden. Aus

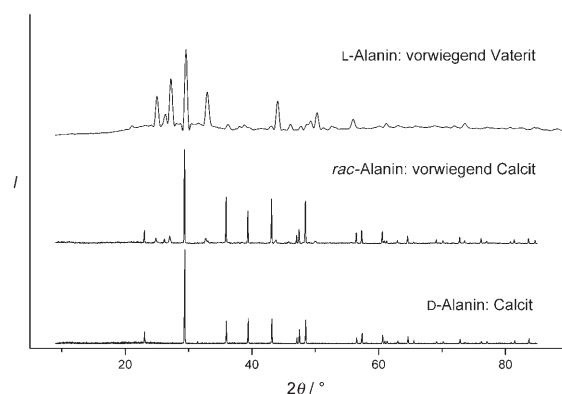


Abbildung 4. Diffraktogramme von Calciumcarbonatproben, die unter Zusatz von jeweils 1 mg mL^{-1} L-, D- oder rac-Alanin erhalten wurden.

den pulverröntgenographischen Untersuchungen^[17] wurden die relativen Anteile der jeweiligen Phasen abgeleitet. In Gegenwart des D-Enantiomers bildet sich ausschließlich Calcit, während in Gegenwart von L-Alanin vorwiegend Vaterit entsteht. Nach den Ergebnissen der röntgenographischen Phasenanalyse liegen für das L-Enantiomer Vaterit und Calcit im Verhältnis 3:1 vor. Die Ergebnisse für weitere Aminosäuren mit hydrophoben Resten sowie Werte für Glycin sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

Tabelle 1: Phasenzusammensetzung (Calcit/Aragonit/Vaterit) für ausgewählte Aminosäuren in Gewichtsprozent.

	Glycin ^[a]	rac-Alanin ^[b]	Alanin	α -Aminobuttersäure	Prolin	Valin
L	100/0/0	84/0/16	27/0/73	0/100/0	19/81/0	0/100/0
D	100/0/0	100/0/0	100/0/0	100/0/0	100/0/0	100/0/0

[a] Achiral. [b] Racemische Mischung.

Die Phasenselektion lässt sich folgendermaßen erklären: Das Wachstum von Calcit wird durch die Anbindung der zweizähligen Aminosäure blockiert, da diese stärker an Wachstumsstufen, z. B. vom Typ $(104) \times (014)$, bindet als einfache Monocarbonsäuren.^[18] Das Bindungsmotiv und die Bindungsstärke werden durch das chirale Additiv mitbestimmt: Im Fall des L-Enantiomers ist die Blockade der Stufe deutlich stärker als im Fall des D-Enantiomers. Somit verhindert das L-Enantiomer das Wachstum von Calcit und, im Fall der einfachen Aminosäuren Glycin und Alanin, auch das Wachstum von Aragonit. Nach der Ostwaldschen Stufenregel wird durch die Zugabe des L-Enantiomers die Aktivierungsbarriere des jeweils letzten Schrittes, der Umwandlung in Calcit oder Aragonit, erhöht, indem der Materialtransport unterbunden wird.

Um einen Einblick in die Bildung des Oberflächenadsorbates auf atomarer Ebene zu erhalten, wurden Rechnungen mit dem COMPASS-Kraftfeld durchgeführt.^[19] Monocarbonsäuren wie Essigsäure, Propionsäure oder Benzoesäure binden über ihre Carboxylatgruppe stark an die $(104) \times (014)$ -Stufen der $\{104\}$ -Flächenschar. Ein einfacher Nachweis der Bindung von Carbonsäuren an CaCO_3 -Oberflächen kann

mithilfe des Fluoreszenzfarbstoffs Fluorescein geführt werden, der sich über eine Carboxylat-Ankergruppe an die CaCO_3 -Oberfläche anlagert. Die Charakterisierung der Kristallite mit konfokaler Laserrastermikroskopie (CLSM) zeigt die Funktionalisierung der Kristalloberfläche durch den Fluorophor (Abbildung 5).

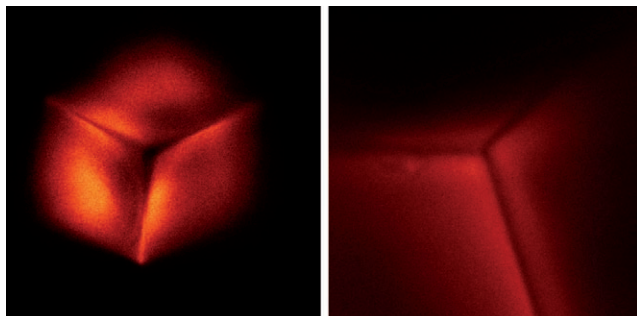


Abbildung 5. CLSM-Bilder eines Calcit-Kristalls mit chemisorbiertem Fluorescein-Chromophor.

Aminosäuren ($\text{R-CH(NH}_2\text{)-COOH}$) agieren dagegen über ihre Amino- und Carboxylatfunktionen als zweizählige Liganden. Die Bindung von D- und L-Enantiomer unterscheidet sich in der Orientierung des Restes R am Kohlenstoffstereozentrum in Bezug zur Kristalloberfläche. Zum Vergleich der Bindungsmotive wurde die Chemisorption einer racemischen Mischung von Alanin auf einer $(104) \times (014)$ -Stufe simuliert. Bei den Rechnungen wurde zunächst die Energie der Bindungskonfiguration minimiert und anschließend eine Simulation der Moleküldynamik mit der energieminierten Konfiguration als Startpunkt durchgeführt. Abbildung 6 zeigt die bevorzugte Koordination von L-Alanin an der gewählten Wachstumsstufe, wie sie aus der Geometrieoptimierung erhalten wurde. Abbildung 7 illustriert, dass sich L-Alanin besser an die Wachstumsstufe anpasst.

XPS-Spektren der (104) -Oberfläche von frisch gespaltenen Calcit-Kristallen, die zuvor mit einer Alanin-Lösung behandelt wurden, zeigten auch bei langen Messzeiten keine oberflächengebundene Aminosäureschicht. Ebenso ergaben thermogravimetrische Analysen keinen Hinweis auf die thermische Zersetzung von organischem Material. Diese Befunde lassen sich dadurch erklären, dass – in Überein-

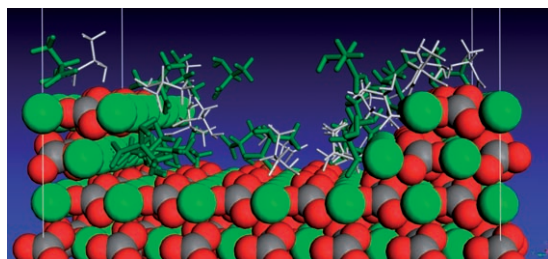


Abbildung 6. Bindungsmotiv einer racemischen Mischung von Alanin, berechnet mithilfe des COMPASS-Kraftfeldes. Das L-Enantiomer (grün) koordiniert bevorzugt an die linke Stufe.

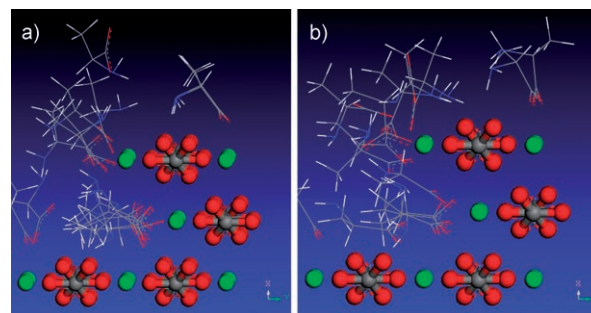


Abbildung 7. Detail aus dem Bindungsmotiv aus der Moleküldynamiksimulation für a) L-Alanin und b) D-Alanin an einer (104) -Stufe. Die höhere Symmetrie in (a) ist gut zu erkennen.

stimmung mit den Ergebnissen der Simulationen – die Bindung der Aminosäure vorzugsweise an Stufen und Kanten stattfindet. ^{13}C -CP/MAS-NMR-Spektren des gewaschenen Präzipitates, das bei der Kristallisation in Gegenwart von D- oder L-Alanin erhalten wurde, zeigen schwache Signale der Aminosäure, die an Kristalloberflächen oder an Korngrenzen gebunden sein könnte (Abbildung 2, Hintergrundinformationen). Eine Elementaranalyse ergab einen leicht erhöhten Stickstoffgehalt für die in Gegenwart von Alanin erhaltenen Präzipitate (L: 0.05 %, D: 0.08 %), der jedoch deutlich geringer ist als im Falle von Kristalliten mit ausgeprägter Domänenstruktur (Komposit-Struktur).

Die obigen Beobachtungen zeigen, dass die Unterschiede im Bindungsverhalten der Aminosäure-Enantiomere einen ausgeprägten Einfluss auf die Phasenselektion von Calciumcarbonat haben. Anders als im 3D-Kristall sind für eine 2D-Oberfläche nur Spiegelebenen senkrecht zur Oberfläche vorhanden (d.h., Symmetrieebenen des Volumenkristalls sind für die oberflächengebundenen Moleküle nicht vorhanden). Dies ist der Grund für die $P1$ -Symmetrie der niedrig indizierten (104) -Oberfläche des Calcits. Viele hoch indizierte (d.h. gestufte) Oberflächen zeigen eine triklinische Symmetrie. Daher ist die Bildung diastereomerer Aggregate von Oberfläche und chiraalem Adsorbat möglich.

Unsere Ergebnisse zeigen, dass ein chirales Additiv durch die Wechselwirkung mit einer chiralen Oberfläche selektiv die Kristallisation eines stabileren Polymorphs inhibieren kann. Keimbildung und Kristallwachstum sind aber nicht allein durch die Gleichgewichtsenergien bestimmt, sondern auch durch die Wachstumskinetik, d.h. durch Moleküle, die an atomaren Stufen oder Kanten der Oberfläche chemisorbiert sind. Die selektive Wechselwirkung der Aminosäure-Enantiomere mit der Oberfläche ermöglicht es, die Kinetik des Kristallisationsprozesses zu beeinflussen und so die Bildung eines metastabilen Polymorphs gegenüber dem stabilen Polymorph zu begünstigen.

Wir konnten damit zum ersten Mal zeigen, dass die Phasenselektion von Calciumcarbonat abhängig von einem chiralen Kristallisationsadditiv ist. Obwohl Chiralität in der Natur weit verbreitet ist, haben sich bisherige Untersuchungen zur Wirkung chiraler Additive nahezu ausschließlich auf die Kristallmorphologie beschränkt. Der vorliegende Beitrag geht einen ersten Schritt auf dem Weg, die Phasenselektion anorganischer Verbindungen durch spezifische Wechselwir-

kungen mit unterschiedlichen Enantiomeren chiraler Moleküle zu steuern.

Unsere Ergebnisse geben Hinweise auf einen möglichen Mechanismus für die präbiotische Bildung homochiraler Aminosäuren und Polypeptide^[20] und für die asymmetrische heterogene Katalyse.^[21] 1) Chiroselektive Adsorption tritt vorzugsweise an gestuften Calcitoberflächen auf. Somit kann an gestuften Oberflächen selektiv eine hohe lokale Konzentration eines Enantiomers vorliegen. Calcit wäre daher ein denkbarees Templat bei der Bildung homochiraler Aminosäuren aus achiralen Vorstufen. 2) Die bevorzugte Bildung eines Enantiomers an einer gestuften Oberfläche kann die stereoselektive Anlagerung weiterer chiraler Aminosäuren erleichtern,^[22] die für die Bildung homochiraler Polymere/Peptide erforderlich ist und als Schlüsselschritt in der Synthese von selbstreplizierenden Peptiden angesehen wird.^[23] Oberflächenvermittelte Enantioselektivität, in Verbindung mit der Bildung homochiraler Polymere, könnte eine Brücke zwischen präbiotischer Synthese und der Welt von RNA und Proteinen schlagen.

Die vorgestellten Resultate bieten somit einen Denksatz zum Thema „Entstehung des Lebens“. Man vermutet, dass bereits während des Archaikums racemische Aminosäuren existierten, entweder aus exogenen Quellen^[24] oder auch aus präbiotischer Synthese.^[25] Die Ergebnisse dieser Arbeit deuten an, dass die Anreicherung und Selektion chiraler Aminosäuren möglicherweise über Calcit oder andere Mineralien (z. B. Pyrit) erfolgen konnte.^[26]

Experimentelles

Für alle Untersuchungen wurde hochreines Wasser eingesetzt (>18.2 M Ω , Millipore Synergy 185). Objektträger, die zur Probenentnahme dienten, wurden mit einem Gemisch aus Ammoniak (28–30 %), Wasserstoffperoxidlösung (30 %) und Wasser (Volumenverhältnis 1:1:5) 10 min bei 80 °C gereinigt. Die Träger wurden anschließend mit Wasser gewaschen und unter Stickstoff getrocknet (99.999 %). Die Kristallisation von CaCO₃ wurde durch Eindiffundieren von CO₂ in die Reaktionslösung ausgelöst. 250 mg der Enantiomere einer Aminosäure (Acros oder Sigma-Aldrich, >98 %) wurden (wenn erforderlich durch Ultraschallbehandlung) in jeweils 250 mL einer 10 mM CaCl₂-Lösung (Merck, Suprapur) gelöst. Dann wurden die Lösungen der L- und D-Form der gleichen Aminosäure, die typischerweise einen pH-Wert von 7 aufwiesen, nebeneinander in einen Exsikkator gestellt und über 14 g frisch zerriebenem Ammoniumcarbonat (Acros, p.a.) in jeweils nicht vollständig geschlossenen Gefäßen inkubiert. Die Kristallisation wurde bei 25 °C durchgeführt und nach 2 d beendet, indem die am Boden des Kristallisationsgefäßes befindlichen Glasträger vorsichtig entnommen und schwach anhaftende Kristalle mit Wasser abgewaschen wurden. Von einer Anpassung des pH-Wertes zu Beginn der Kristallisation wurde abgesehen, da der Einfluss von Fremdionen auf die Kristallisation von Calciumcarbonat bekannt ist.

Beide Kristallisationsgefäße wurden in einen Exsikkator mit Seitentubus gestellt, durch den die Verkabelung von pH- und Ca²⁺-Elektrode hindurchgeführt wurde. Eine WTW-SenTix-81-pH-Elektrode mit automatischer Temperaturkompensation, eine WTW-Ca800-Ca²⁺-empfindliche Elektrode, und zwei WTW-pH/Ion-340i-Messeinheiten wurden eingesetzt, um den Verlauf in Intervallen von 5 min aufzuzeichnen. Durch Atomabsorptionsspektroskopie (AAS) wurde der Calciumgehalt der überstehenden Lösung nach Ablauf der Kristallisation bestimmt: 0.8 mg L⁻¹ bei D-Alanin und 1.3 mg L⁻¹ bei L-Alanin.

Die Rasterelektronenmikroskopie (REM)-Untersuchungen der CaCO₃-Partikel wurden an einem Zeiss-DSM-940-Mikroskop durchgeführt (Beschleunigungsspannung 3–15 kV, Arbeitsabstand 5–7 mm). Kleine Abschnitte der Glasträger wurden mit Leitkohlenstoff auf Probenträgern fixiert und zur besseren Ableitung anschließend mit 10 nm Gold beschichtet (Baltec MED020).

Eine Elementaranalyse der Niederschläge ergab: Blindversuch 0.04 % N; in Gegenwart von L-Alanin 0.05 % N, D-Alanin 0.08 % N. CP/MAS-NMR-Spektren für CaCO₃ wurden jeweils über 4 d aufgenommen, das mit den jeweiligen Enantiomeren von Alanin erhalten wurde. Röntgenpulverdiffraktogramme wurden im Transmissionsmodus aufgenommen (Siemens D5000, Cu_{K α} -Strahlung, ortsempfindlicher Detektor Braun M50 PSD).

Für Molecular-Modeling-Rechnungen und Dynamiksimulationen wurde das Programmpaket Materials Studio v4.0 von Accelrys eingesetzt.^[19] Vorhergehende Vergleiche von Ab-initio-Rechnungen auf DFT-Basis (PB91, GGA) und mit dem COMPASS-Kraftfeld bestätigten, dass elektrostatische Wechselwirkungen dominieren und dass die Ergebnisse der DFT-Berechnung sich mit den über das COMPASS-Kraftfeld^[19] erhaltenen Werten decken, die Kraftfeldrechnungen aber deutlich kürzere Rechenzeiten in Anspruch nehmen. Die Geometrie des Additivs wurde daher mit dem COMPASS-Kraftfeld optimiert. Startgeometrien wurden durch die Spaltung der Elementarzelle entlang einer (104)-Fläche mit einer Schichtdicke von 21.25 Å und anschließender Konstruktion einer 3 × 4-Überzelle erhalten. Der Volumenkristall wurde in seinen kartesischen Positionen fixiert, und eine zwei Lagen tiefe (104) × (014)-Stufe wurde verwendet. Da bei der Kristallisation ein Ca²⁺-Überschuss in Lösung vorliegt, wurden die Stufen mit Ca²⁺-Ionen terminiert. Die Startgeometrien der Additive wurden durch Konstruktion einer amorphen Zelle von 50 Molekülen entsprechend der Größe des Volumenkristalls erhalten. Nach dem Erstellen der Schichten wurde die Geometrie mit dem Forcite-COMPASS-Kraftfeld bei ultrafeiner Qualität optimiert (maximal 500 000 Iterationen). Abschließend wurde ein 10-ps-Forcite-Quench (ultra-feines COMPASS-Kraftfeld mit Ewald-Summation) durchgeführt, um die Stabilität der Oberflächenaggregate zu untersuchen und die Bindungsenergie zu berechnen (siehe auch die Hintergrundinformationen).

Eingegangen am 2. Januar 2007,
veränderte Fassung am 3. April 2007
Online veröffentlicht am 21. Juni 2007

Stichwörter: Aminosäuren · Biomineralisation · Calciumcarbonat · Chiralität · Homochiralität

- [1] L. Perez-Garcia, D. B. Amabilino, *Chem. Soc. Rev.* **2002**, 31, 342–356.
- [2] a) W. A. Bonner, *Chirality* **2000**, 12, 114–126; b) M. P. Bernstein, J. P. Dworkin, S. A. Sandford, G. W. Cooper, L. J. Allamandola, *Nature* **2002**, 416, 401–403; c) D. Y. Sumner, *Am. J. Sci.* **1997**, 297, 455–487.
- [3] a) D. P. E. Smith, *J. Vac. Sci. Technol. B* **1991**, 9, 1119–1125; b) S. J. Sowerby, W. M. Heckl, G. B. Petersen, *J. Mol. Evol.* **1996**, 43, 419–424; c) J. V. Barth, J. Weckesser, G. Trimarchi, M. Vladimirova, A. De Vita, C. Cai, H. Brune, P. Günter, K. Kern, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 7991–7995; d) H. Spillmann, A. Dmitriev, N. Lin, P. Messina, J. V. Barth, K. Kern, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 10725–10728; e) C. B. France, B. Parkinson, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 12712–12713.
- [4] a) M. Ortega Lorenzo, S. Haq, T. Bertrams, P. Murray, R. Raval, C. J. Baddeley, *J. Phys. Chem. B* **1999**, 103, 10661–10669; b) M. Ortega Lorenzo, C. J. Baddeley, C. Muryn, R. Raval, *Nature* **2000**, 404, 376–379; c) R. Humblot, S. M. Barlow, R. Raval, *Prog. Surf. Sci.* **2004**, 76, 1–19; d) S. Romer, B. Behzadi, R. Fasel, K.-H. Ernst, *Chem. Eur. J.* **2005**, 11, 4149–4154; e) A. Kühnle,

- T. R. Linderroth, B. Hammer, F. Besenbacher, *Nature* **2002**, *415*, 891–893; f) Q. Chen, R. V. Richardson, *Nat. Mater.* **2003**, *2*, 324–328.
- [5] C. A. Orme, A. Noy, A. Wierzbicki, M. T. McBride, M. Grant-ham, H. H. Teng, P. M. Dove, J. J. DeYoreo, *Nature* **2001**, *411*, 775–779.
- [6] R. M. Hazen, T. R. Filley, G. A. Goodfriend, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2001**, *98*, 5487–5490.
- [7] a) L. Addadi, S. Weiner, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1985**, *82*, 4110–4114; b) S. Mann, *Struct. Bonding (Berlin)* **1983**, *54*, 125–174.
- [8] H. A. Lowenstam, S. Weiner, *On Biomineralization*, Oxford University Press, New York, **1989**.
- [9] a) S. Weiner, L. Addadi, *J. Mater. Chem.* **1997**, *7*, 689–702; b) S. Mann, *Biomineralization—Principles and Concepts in Biomaterials Chemistry*, Oxford University Press, Oxford, **2001**; c) F. C. Meldrum, *Int. Mater. Rev.* **2003**, *48*, 187–224; d) E. Bäuerlein, *Biomineralization*, Wiley-VCH, Weinheim, **2004**; e) A. A. Berman, L. Addadi, S. Weiner, *Nature* **1988**, *331*, 546–548; f) G. Falini, S. Albeck, S. Weiner, L. Addadi, *Science* **1996**, *271*, 67–69; g) N. Nassif, N. Pinna, N. Gehrke, M. Antonietti, C. Jäger, H. Cölfen, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2005**, *102*, 12653–12655.
- [10] a) I. Weißbuch, L. Addadi, M. Lahav, L. Leiserowitz, *Science* **1991**, *253*, 637–645; b) D. Jaquemain, S. G. Wolf, F. Leveiller, M. Deutsch, K. Kjaer, J. Als-Nielsen, M. Lahav, L. Leiserowitz, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 134–158; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 130–152; c) I. Weißbuch, R. Popovitz-Biro, M. Lahav, L. Leiserowitz, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1995**, *51*, 115–148.
- [11] a) S. Mann, B. R. Heywood, S. Rajam, J. D. Birchall, *Nature* **1988**, *334*, 692–695; b) S. Mann, D. D. Archibald, J. M. Didymus, T. Doughlus, B. R. Heywood, F. C. Meldrum, M. J. Reeves, *Science* **1993**, *261*, 1286–1292; c) J. J. M. Donners, R. J. M. Nolte, N. A. J. M. Sommerdijk, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 9700–9701; d) A. M. Travaille, L. Kaptijn, P. Verwer, B. Huisgen, J. A. A. W. Elemans, R. J. M. Nolte, H. van Kempen, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 11571–11577; e) S. Cavalli, D. C. Popescu, E. E. Tellers, M. R. J. Vos, B. C. Pichon, M. Overhead, H. Rapaport, N. A. J. M. Somerdijk, A. Kros, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 753–758; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 739–744.
- [12] a) T. N. Thomas, T. A. Land, J. J. De Yoreo, W. H. Casey, *Langmuir* **2004**, *20*, 7643–7652; b) K. J. Davis, P. M. Dove, L. E. Wasylenko, J. J. De Yoreo, *Am. Mineral.* **2004**, *89*, 714–720; c) K. J. Davis, P. M. Dove, J. J. De Yoreo, *Science* **2000**, *290*, 1134–1137.
- [13] J. B. Thompson, G. T. Palocz, J. H. Kindt, M. Michenfelder, B. L. Smith, G. Stucky, D. E. Morse, P. K. Hansma, *Biophys. J.* **2000**, *370*, 3308–3312.
- [14] a) J. Küther, W. Tremel, *Chem. Commun.* **1997**, 2029–2030; b) J. Küther, R. Seshadri, W. Knoll, W. Tremel, *J. Mater. Chem.* **1998**, *8*, 641–650; c) J. Küther, G. Nelles, R. Seshadri, M. Schaub, H.-J. Butt, W. Tremel, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 1834–1841; d) J. Küther, R. Seshadri, W. Tremel, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 3196–3199; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 3044–3047; e) J. Küther, R. Seshadri, G. Nelles, H.-J. Butt, W. Knoll, W. Tremel, *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 401–404; f) M. Balz, H. A. Therese, J. Li, J. S. Gutmann, M. Kappl, L. Nasdala, W. Hofmeister, H.-J. Butt, W. Tremel, *Adv. Funct. Mater.* **2005**, *15*, 683–688; g) M. Balz, H. A. Therese, M. Kappl, L. Nasdala, W. Hofmeister, H.-J. Butt, W. Tremel, *Langmuir* **2005**, *21*, 3981–3986; h) V. Pipich, M. Balz, W. Tremel, D. Schwahn, *9th International Symposium on Biomineralization, Extended Conference Proceedings*, Pucon/Chile, 6.–9. Dezember **2005**; i) N. Loges, K. Graf, L. Nasdala, *Langmuir* **2006**, *22*, 3073–3080; j) W. Tremel, J. Küther, M. Balz, N. Loges, S. E. Wolf in *Handbook of Biomineralization*, Vol. 2 (Hrsg.: E. Bäuerlein), Wiley-VCH, Weinheim, **2007**, S. 207–232.
- [15] a) W. Hou, Q. Feng, *J. Cryst. Growth* **2005**, *282*, 214–219; b) C. Shivkumara, P. Singh, A. Gupta, M. S. Hegde, *Mater. Res. Bull.* **2006**, *41*, 1455–1460.
- [16] Die scheinbare Überbestimmung von $[\text{Ca}^{2+}]$ im Vergleich zum Sollgehalt von 10 mmol der Mutterlösung ist darauf zurückzuführen, dass die Ca^{2+} -empfindliche Elektrode ebenso auf H^+ und NH_4^+ anspricht.
- [17] Match 1.4c, Crystal Impact, Bonn, **2006**; PDF-2, Release 2004, JCPDS-International Centre for Diffraction Data, Newtown Square, PA 19073-3273, USA.
- [18] Um zu überprüfen, ob die Mehrzähnigkeit der Aminosäuren der ausschlaggebende Faktor ist, wurde die achirale Aminosäure β -Alanin als Additiv eingesetzt. Abweichend von Vergleichsexperimenten mit Glycin zeigte sich im Falle des β -Alanins die bevorzugte Bildung von Aragonit (siehe die Hintergrundinformationen).
- [19] a) Materials Studio 4.0, Accelrys Inc., San Diego, CA, **2006**; b) H. Sun, *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 7338–7364.
- [20] a) J. R. Cronin, S. Pizzarello, *Science* **1997**, *275*, 951–955; b) S. Pizzarello, J. R. Cronin, *Geochim. Cosmochim. Acta* **2000**, *64*, 329–338; c) J. Bailey, A. Chrysostomou, J. H. Hough, T. M. Gledhill, A. McCall, S. Clark, F. Menard, M. Tamura, *Science* **1998**, *281*, 672–674; d) R. M. Hazen, T. R. Filley, G. A. Goodfriend, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2001**, *98*, 5487–5490.
- [21] R. T. Downs, R. M. Hazen, *J. Mol. Catal. A* **2004**, *216*, 273–285.
- [22] a) V. A. Avetisov, V. I. Goldanskii, V. V. Kuz'min, *Phys. Today* **1991**, *44*, 33–41; b) G. Ertem, J. P. Ferris, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 7197–7201.
- [23] a) D. H. Lee, K. Severin, Y. Yokobayashi, M. R. Ghadiri, *Nature* **1997**, *390*, 591–594; b) S. Yao, I. Ghosh, R. Zutshi, J. Chmielewski, *Nature* **1998**, *396*, 447–450.
- [24] a) C. Chyba, C. Sagan, *Nature* **1992**, *355*, 125–132; b) D. P. Glavin, J. L. Bada, K. F. Brinton, G. McDonald, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1997**, *94*, 8835–8838.
- [25] W. L. Marshall, *Geochim. Cosmochim. Acta* **1994**, *58*, 2099–2106.
- [26] P. Cintas, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 1187–1193; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1139–1145.