

Circular dichroismus von Aminosäuren im Vakuum-Ultravioletten**

Uwe J. Meierhenrich,* Jean-Jacques Filippi, Cornelia Meinert, Jan Hendrik Bredehöft, Jun-ichi Takahashi, Laurent Nahon, Nykola C. Jones und Søren V. Hoffmann

Professor Henri B. Kagan zum 80. Geburtstag gewidmet

Biopolymere wie Nucleinsäuren und Proteine sind aus chiralen Monomeren einheitlicher stereochemischer Konfiguration aufgebaut. Natürlich vorkommende Proteine enthalten ausschließlich L-Aminosäuren.^[1] Eine der Hypothesen zur Erklärung dieses biomolekularen Symmetrieverlusts beruht auf dem Modell der absoluten asymmetrischen Photochemie, dem zufolge circular polarisiertes (CP-)Licht einen Enantiomerenüberschuss in chiralen organischen Verbindungen zu induzieren vermag.^[2-4] Dieses Modell wird sowohl durch den Nachweis von CP-Licht in der sternenbildenden Region des Orions^[3,5] als auch durch die Bestimmung von L-Enantiomerenangereicherten Aminosäuren in kohlenstoffhaltigen Meteoriten^[6-8] genährt. Allerdings ist die differenzielle Absorption des CP-Lichtes durch Aminosäure-Enantiomere, die die Geschwindigkeit und Intensität einer enantioselektiven Photolyse bestimmt, über einen weiten Spektralbereich unbekannt. Wir zeigen, dass massive Übergänge im Circular dichroismus (CD) von Aminosäuren beobachtet werden

können, indem die CD-Spektroskopie auf den Vakuum-ultravioletten (Vakuum-UV-)Spektralbereich ausgeweitet wird. α -H-Aminosäuren zeigen über einen großen Spektralbereich dieselbe Größe und dasselbe Vorzeichen im CD. In einem gegebenen spektralen Fenster^[9] kann CP-Licht einen Enantiomerenüberschuss derselben Händigkeit in den untersuchten proteinogenen Aminosäuren induzieren. Absolute asymmetrische Photochemie vermag daher die Entwicklung von Leben auf der Erde, das auf L-Aminosäuren beruht, ausgelöst zu haben. Unsere Befunde zeigen, dass Enantiomere von „meteoritischen“ α -Methylaminosäuren eine dichroitische Absorption derselben Größe, jedoch unterschiedlichen Vorzeichens aufweisen. Daher ist es nicht möglich, dass CP-Licht einen L-Enantiomerenüberschuss in sowohl α -Methylaminosäuren als auch α -H-Aminosäuren induziert, wie sie in Meteoriten gefunden werden.

Um den Ursprung des biomolekularen Symmetrieverlusts zu erklären, schlägt eine weit verbreitete Theorie^[2-4,10,11] vor, dass interstellare CP-Strahlung im UV-Bereich, ähnlich der infraroten CP-Strahlung, die in der sternenbildenden Region des Orions nachgewiesen wurde^[3,5] einen Enantiomerenüberschuss durch asymmetrische photochemische Reaktionen in interstellaren und circumstellaren organischen Verbindungen induzierte, und dies bereits vor deren Transfer auf die frühe Erde.^[12] Diese Theorie wurde dadurch untermauert, dass chirale Aminosäurestrukturen in interstellaren Eisanaloga identifiziert wurden^[13] und eine große Zahl von L-Enantiomerenangereicherten Aminosäuren im Inneren der kohlenstoffhaltigen Murchison^[6] und Murray-Meteoriten^[7] nachgewiesen wurde.^[8] Die Verifizierung des Modells zur absoluten asymmetrischen Photochemie erforderte eine systematische Untersuchung der differenziellen Absorption von CP-Licht durch proteinogene und „meteoritische“ Aminosäuren-Enantiomere.

Bisher wurde die weit verbreitete Technik der CD-Spektroskopie zur Aufnahme elektronischer CD-Spektren von chiralen Molekülen in wässriger Lösung oberhalb von 190 nm angewendet.^[14] Wasser absorbiert Photonen mit $\lambda < 190$ nm, was die Vakuum-UV-Region für die CD-Spektroskopie in wässriger Phase unzugänglich macht. Durch die Anwendung einer Synchrotron-Strahlungsquelle für CP-Licht und durch die Präparation von isotropen amorphen Aminosäurefilmen, die in fester Phase auf MgF₂-Fenster adsorbiert sind, ist es uns nun gelungen, elektronische CD-Messungen auf den Vakuum-UV-Bereich auszuweiten.

Wir beobachteten intensive CD-aktive Übergänge von Aminosäuren zwischen 140 und 190 nm (Abbildung 1), die deutlich intensiver als die zuvor bekannten CD-Banden zwi-

[*] Prof. Dr. U. J. Meierhenrich

Laboratoire des Molécules Bioactives et des Arômes
UMR 6001 CNRS-UNSA, Université de Nice-Sophia Antipolis
Faculté des Sciences
Parc Valrose, 06108 Nizza (Frankreich)
Fax: (+ 33) 4-9207-6151
E-Mail: uwe.meierhenrich@unice.fr
Homepage: <http://www.unice.fr/lcmab/meierhenrich/>

Dr. J.-J. Filippi, C. Meinert
LCMBA, UMR 6001 CNRS-UNSA
Université de Nice-Sophia Antipolis (Frankreich)

Dr. J. H. Bredehöft
Institute for Applied and Physical Chemistry
University of Bremen (Deutschland)

Dr. J.-i. Takahashi
NTT Microsystem Integration Laboratories
Atsugi 243-0198 (Japan)

Dr. L. Nahon
Synchrotron SOLEIL, 91192 Gif-sur-Yvette (Frankreich)

Dr. N. C. Jones, Dr. S. V. Hoffmann
Institute for Storage Ring Facilities, Aarhus University (Dänemark)

[**] Diese Arbeit wurde von der Agence Nationale de la Recherche unterstützt (ANR-07-BLAN-0293) und am Elektronen-Speicherring der Universität Aarhus durchgeführt. Sie wurde von der European Community's Integrated Infrastructure Initiative Activity on Synchrotron and Free Electron Laser Science (Nr. RI13-CT-2004-506008) und dem Siebten Förderprogramm der EU (FP7/2007-2013; Nr. 226716) gefördert. Wir danken S. Azoulay, K. Breme und R. Perriot für technische Hilfe, J.-P. Laugier für die elektronenmikroskopischen Aufnahmen, S. Pagnotta für die Aufnahme der Elektronenbeugungsspektren und W.H.-P. Thiemann für Diskussionen.

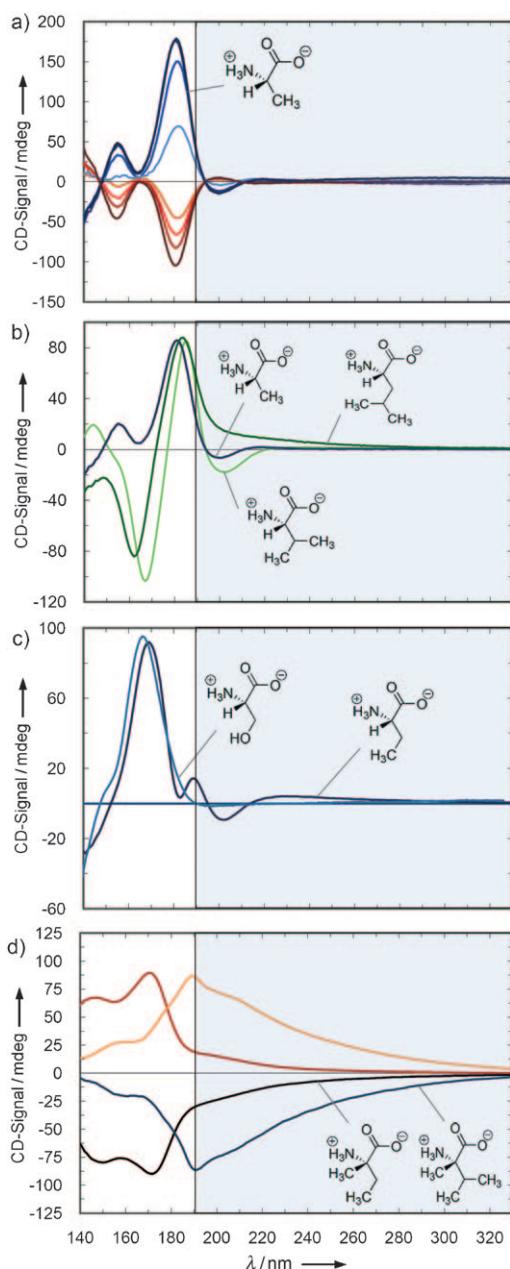


Abbildung 1. CD-Spektren von Aminosäuren in der Vakuum-UV-Region. a) CD-Spektren zwischen 140 und 330 nm von isotropem amorphem D-Ala (rot) und L-Ala (blau) verschiedener Schichtdicke; b) L-Ala (blau), L-Val (hellgrün) und L-Leu (dunkelgrün); c) L-Aba (dunkelblau) L-Ser (hellblau), d) D-Iva (rot), L-Iva (schwarz), D-Methyl-Val (orange) und L-Methyl-Val (blau), aufgetragen auf MgF_2 . Starke CD-aktive Übergänge von Aminosäuren finden sich bei 140–190 nm und sind deutlich stärker als die bisher bekannten CD-Banden bei 190–330 nm im grau unterlegten Bereich. Bei 180 nm zeigen die Enantiomere der α-methylierten Aminosäuren Iva und α-Methyl-Val entgegengesetzte CD-Spektren zu jenen der Enantiomere der α-H-Aminosäuren. Die y-Achse ist auf Masse pro Fläche normiert.

schen 190 und 330 nm waren. Abbildung 1a zeigt die hiermit zugänglichen CD-Spektren für D- und L-Alanin. Wie erwartet, zeigen die Enantiomere von Alanin eine dichroitische Absorption gleicher Größe, jedoch entgegengesetzten Vorzeichens – ein Spiegeleffekt, der die hohe Qualität der Daten

veranschaulicht. Die CD-Spektren von L-Alanin, L-Valin und L-Leucin sind durch Maxima zwischen 180 und 190 nm charakterisiert (Abbildung 1b), L-Valin und L-Leucin zeigen Maxima zwischen 160 und 170 nm, und L-Serin und L-2-Aminobuttersäure zeigen ihr Maximum bei 165–170 nm (Abbildung 1c). Die aufgenommenen CD-Spektren sind kohärent mit früheren Arbeiten zu Alanin- und Valin-Enantiomeren,^[15] in denen die CD-Spektren sowohl durch Lineardichroismus, der durch anisotrope mikrokristalline Proben hervorgerufen wurde, als auch durch den CD-Beitrag enantiomorpher Aminosäurekristalle beeinflusst worden waren. Die CD-Spektren der analysierten α -H-L-Aminosäuren sind durch ein Maximum zwischen 165 und 185 nm charakterisiert. Derart intensive Banden lassen sich den (π^*, π) -Übergängen in der Carboxygruppe zuschreiben, wogegen (π^*, n) -Übergänge oberhalb von 200 nm vorkommen.^[15]

Dagegen beobachteten wir, dass die elektronischen CD-Spektren der α-methylierten Aminosäuren L-Isovalin und L-α-Methylvalin etwas unerwartet negative CD-Signale über den spektralen Vakuum-UV-Bereich aufweisen (Abbildung 1d). Die entgegengesetzten Enantiomere D-Isovalin und D-α-Methylvalin zeigen positive CD-Banden gleicher Größe. Wir nehmen an, dass die sterische Hinderung der α-methylierten Aminosäuren drastische Änderungen der Molekülorbitale hervorruft, die zu der beobachteten Inversion des CD führen. Zeitabhängige Ab-initio-Dichtefunktionalrechnungen zufolge hängt der CD der Aminosäuren L-Valin und L-Isovalin von der relativen Besetzung der möglichen Konformere ab. Theoretische CD-Kurven, die nach ihrer Boltzmann-Besetzung gewichtet wurden, bestätigten kürzlich die entgegengesetzten Vorzeichen für nichtionisches L-Valin und L-Isovalin in der Gasphase zwischen 130 und 180 nm.^[16] Frühere experimentelle Arbeiten, bei denen ein kommerzielles CD-Photospektrometer verwendet worden war, hatten das entgegengesetzte CD-Vorzeichen für Isovalin anhand von Daten angedeutet, die lediglich bis zum Wert von 180 nm gültig sind, von dem an die Absorption gesättigt ist.^[17]

Die zuvor genannten theoretischen Spektren neutraler Moleküle in der Gasphase sind nicht unmittelbar mit interstellarer Chemie und mit unseren Experimenten vergleichbar. Dies beruht auf der Tatsache, dass die Schwingungsspektren von kondensiertem L-Alanin scharfe Banden, die NH_3^+ -Normalschwingungen zugeordnet werden (Streckschwingung bei 3072 und 2978 cm^{-1} und antisymmetrische Schwingung bei 1586 cm^{-1}), sowie $\nu_{as}OCO^-$ - und ν_sOCO^- -Schwingungen bei 1621 bzw. 1361 cm^{-1} zeigen.^[18] Die Schwingungen mittlerer Intensität von $NH_3^+ - \delta_s, \rho$ und τ bei $1520/1505, 1237$ bzw. 486 cm^{-1} untermauern die charakteristischen Schwingungen der zwitterionischen Form. Die Infrarotspektren von L-Alanin zeigen keine Banden bei 3322 und 1723 cm^{-1} , die νNH_2 -Schwingungen (als Marker der nichtprotonierten Form der Aminogruppe) bzw. $\nu C=O$ -Schwingungen (als Marker der protonierten Carboxygruppe) zugeordnet werden.^[18] Ähnlich zeigen die Schwingungsspektren von L-Isovalin und L-Methylvalin scharfe Banden bei 1614 und 1366 cm^{-1} bzw. bei 1618 und 1366 cm^{-1} . Bei 3322 und 1723 cm^{-1} sind keine Signale zugegen, was belegt, dass auch L-Isovalin und L-Methylvalin in der amorphen festen Phase in zwitterionischer Form vorliegen. Wir schlussfolgern,

dass sowohl α -H- als auch α -Methylaminosäuren nach Sublimation und Kondensation in zwitterionischer Form vorliegen.

Das Problem des Einflusses kristalliner Strukturen auf die optische Aktivität im Bereich unter 190 nm wird im Rahmen unserer Vakuum-UV-Messungen umgangen, indem wir die Aminosäuren in isotroper und amorpher Form in definierter Schichtdicke auf MgF_2 -Fenster kondensieren. Das Vorliegen der amorphen Form der kondensierten Aminosäuren und der isotropen Orientierung in der festen Phase wurde durch Elektronenbeugungsexperimente verifiziert. Hierfür wurde Epon-Harz auf den kondensierten Aminosäurefilm aufgetragen, und nach dessen Polymerisierung wurden transversale 70-nm-Schnitte (epon-cuts) elektronenbeugungsspektroskopisch untersucht. Die aufgenommenen Spektren waren diffus, was den isotropen, amorphen Zustand der sublimierten L-Aminosäurefilme bestätigt.

Zudem wurden rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der kondensierten L-Valin- und D- α -Methylvalinfilme gemacht. Dabei wurde die nichtkristalline, isotrope, amorphe Struktur sichtbar; sie zeigt blattähnliche Aggregate für das L-Valin und fadenartige Netzwerkstrukturen für D- α -Methylvalin (Abbildung 2). Zum Vergleich wurde mikrokristallines L-Valin durch Eindampfen aus wässriger Lösung hergestellt. Dabei bildeten sich Mikrokristalle, die im Rasterelektronenmikroskop sichtbar waren (Abbildung 2a,b). Es ist von besonderer Relevanz, dass wir UV- und Vakuum-UV-CD-Spektren von Proben amorpher α -H- und α -Methylaminosäuren aufgenommen haben, die unter simulierten interstellaren und circumstellaren Bedingungen hergestellt wurden, unter denen organische Moleküle in einem Prozess, der als interstellarer Staubzyklus bekannt ist, sublimieren und kondensieren.

Im Infraroten zeigt interstellare Strahlung asymmetrische Komponenten und ist partiell circular polarisiert.^[3,5] Diese circulare Polarisation wurde auch für den Vakuum-UV-Bereich vorhergesagt und berechnet, konnte dort jedoch noch nicht experimentell gemessen werden. „Chirale Photonen“ sind dafür bekannt, dass sie ihre inhärente Asymmetrie unter bestimmten Bedingungen über enantioselektive Photolyse auf organische Moleküle übertragen können.^[2–4,9,10,19] Dieser Licht-Materie-Chiralitätstransfer hängt von der differenziellen Absorption des CP-Lichtes durch die beiden Enantiomere ab. Die Kenntnis der chiroptischen Eigenschaften von Aminosäuren über einen breiten Spektralbereich ist wichtig, um die Frage beantworten zu können, ob alle Aminosäuren auf derselben Energie/Wellenlänge asymmetrisch photolysieren und ob das Vorzeichen des induzierten Enantiomerenüberschusses für alle Aminosäuren gleich ist.^[20] Wir folgern aus unseren Befunden, dass CP-Licht einer gegebenen Wellenlänge (170–200 nm) und einer gegebenen Helizität einen Enantiomerenüberschuss derselben Händigkeit in den untersuchten proteinogenen Aminosäuren induzieren kann. Es wurden Aminosäuren ausgewählt, von denen angenommen wird, dass sie früh von Proteinen rekrutiert worden sind.^[21] Absolute asymmetrische interstellare Photochemie mag daher die Entstehung des auf L-Aminosäuren aufgebauten Lebens auf der Erde ausgelöst haben.

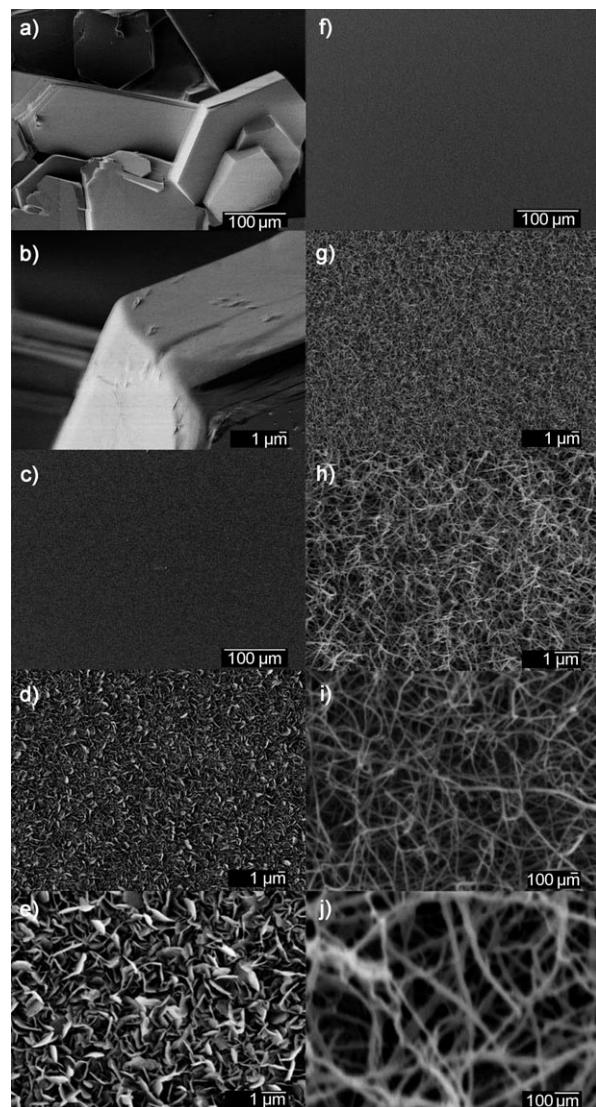


Abbildung 2. Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von L-Valin und D- α -Methylvalin. a,b) Mikrokristallines L-Valin, das durch Verdampfen einer wässrigen Lösung bei 1 atm erhalten wurde; c–e) amorphes L-Valin und f–j) amorphes D- α -Methylvalin. Die nichtkristallinen, isotropen, amorphen Filme zeigen keine weiträumige Ordnung; sie wurden für die CD-Messungen verwendet.

Wie erwähnt, wurden L-Enantiomeren-angereicherte Aminosäuren im Inneren der kohlenstoffhaltigen Murchison-^[6] und Murray-Meteoriten^[7] nachgewiesen.^[8] Meteoritische α -Methylaminosäuren wie Isovalin zeigen einen signifikant höheren Enantiomerenüberschuss (bis 18.5 % ee) als α -H-Aminosäuren (einige Prozent). Es wird angenommen, dass der ursprüngliche Enantiomerenüberschuss der α -methylierten Aminosäuren wegen längerer Racemisierungszeiten besser konserviert wurde. Unsere Befunde zeigen, dass die Enantiomere der α -Methylaminosäuren CD-Signale mit entgegengesetztem Vorzeichen zu dem der α -H-Aminosäuren aufweisen. Somit kann CP-Licht einer gegebenen Helizität nicht gleichzeitig einen L-Enantiomerenüberschuss in α -Methyl- und in α -H-Aminosäuren induzieren, wie er in Meteoriten gefunden wird. Zum Verständnis des kollektiven

L-Enantiomerenüberschusses in „meteoritischen“ Aminosäuren sind komplementäre Modelle vonnöten, wie enantioselektive Adsorptionen,^[22] Kristallisationseffekte,^[23] magnetochirale Einflüsse,^[24] β -Zerfallsprodukte^[25] oder Einflüsse der schwachen Wechselwirkung.^[26]

Bislang haben wir lediglich Aminosäuren untersucht, es wäre jedoch sinnvoll, die CD-Studien auch auf andere Familien organischer Moleküle auszuweiten, die ebenfalls starke CD-aktive Übergänge im Vakuum-UV-Bereich aufweisen.

Experimentelles

CD-Spektren der Aminosäuren wurden am UV1- und CD1-Lichtkanal des Synchrotron-Zentrums ASTRID am Elektronen-Speicherring (ISA) der Universität Aarhus (Dänemark) aufgenommen. Die linear polarisierte Strahlung der Lichtkanäle wurde durch einen photoelastischen CaF_2 -Modulator zu alternierend links- und rechtsdämmigem CP-Licht moduliert. Das CP-Licht passierte die Proben und wurde mit einem Photovervielfältiger detektiert, der für den Vakuum-UV-Bereich ausgelegt ist. Wellenlänge und Signalbreite wurden mit (+)-Camphersulfonsäure (CSA) kalibriert. Die MgF_2 -Fenster wurden aus einem MgF_2 -Kristall senkrecht zur c-Achse geschnitten, um die Doppelbrechung zu minimieren. Blindproben-CD-Spektren wurden für die MgF_2 -Fenster gemessen und von den CD-Spektren der Aminosäuren subtrahiert. Jedes CD-Spektrum wurde doppelt gemessen. Die MgF_2 -Fenster mit den Aminosäurefilmen wurden in Winkeln von 0, 90, 180 und 270° um die Achse der Synchrotronstrahlung gedreht. Die dabei gemessenen CD-Spektren waren identisch, wodurch störende Effekte durch unerwünschten Lineardichroismus und lineare Doppelbrechung ausgeschlossen werden konnten.^[27]

Aminosäuren wurden von Fluka in >99.5% Reinheit erworben. Aminosäurefilme wurden durch Sublimation und Kondensation von Aminosäuren unter Temperatur- und Druckkontrolle im Ultrahochvakuum produziert. Die Aminosäuren wurden dazu in eine Sublimationsquelle, ein zylindrisches 19-mm³-Quarzreservoir gegeben, das in einen heizbaren Metallzylinder eingefügt wurde. Dessen Temperatur wurde mit einem Thermoelement vom Typ K registriert. Eine Klappe ermöglichte es, den Aminosäurefluss zu öffnen und zu verschließen. Die Flussgeschwindigkeit der Aminosäurekondensation (typischerweise 10–20 nm min⁻¹) wurde über eine 5-MHz-Quarzkristall-Mikrowaage gemessen, die zwischen Sublimationsquelle und MgF_2 -Fenster eingefügt werden konnte. Die Ultrahochvakuumkam-

mer wurde mithilfe einer Turbopumpe evakuiert, die durch eine Skroll-Pumpe unterstützt wurde. Der Druck wurde über einen Drucksensor ermittelt. Datensätze zur Sublimation und Kondensation von Aminosäuren sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

Eingegangen am 25. Juni 2010

Online veröffentlicht am 15. September 2010

Stichwörter: Aminosäuren · Chiralität ·

Circular polarisiertes Licht · Circular dichroismus ·

Ursprung des Lebens

Tabelle 1: Datensatz der Aminosäuresublimation und -kondensation.

Aminosäure	T_{sub} [°C] ^[a]	t_{sub} [min]	Filmdicke [nm] ^[b]
D-Alanin	149.0	30	500
L-Alanin	149.0	30	500
L-Valin	140.0	30	500
L-Leucin	131.0	20	150
L-Serin	153.0	40	250
L-2-Aminobuttersäure	138.0	30	500
L-Isovalin	130.0	30	400
D-Isovalin	130.0	30	400
L- α -Methylvalin	145.0	40	300
D- α -Methylvalin	145.0	40	300

[a] Sublimationstemperatur bei $P=10^{-7}$ mbar, optimiert, um Kondensationsgeschwindigkeiten von 10–20 nm min⁻¹ zu erzeugen, die mithilfe einer Quarzkristall-Mikrowaage (QCM) kontrolliert wurden. [b] Die Bestimmung der Filmdicke durch QCM ist mit einem Fehler von ± 10 nm behaftet.

- [1] U. J. Meierhenrich, *Amino Acids and the Asymmetry of Life*, Springer, Heidelberg, **2008**.
- [2] a) G. Balavoine, A. Moradpour, H. B. Kagan, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 5152–5158; b) J. J. Flores, W. A. Bonner, G. A. Massey, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 3622–3625.
- [3] J. Bailey, A. Chrysostomou, J. H. Hough, T. M. Gledhill, A. McCall, S. Clark, F. Ménard, M. Tamura, *Science* **1998**, *281*, 672–674.
- [4] a) H. Nishino, A. Kosaka, G. A. Hembury, F. Aoki, K. Kiuchi, H. Shitomi, H. Onuki, Y. Inoue, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 11618–11627; b) U. J. Meierhenrich, L. Nahon, C. Alcaraz, J. H. Bredehöft, S. V. Hoffmann, B. Barbier, A. Brack, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 5774–5779; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 5630–5634.
- [5] M. Buschermöhle, D. C. B. Whittet, A. Chrysostomou, J. H. Hough, P. W. Lucas, A. J. Adamson, B. A. Whitney, M. J. Wolff, *Astrophys. J.* **2005**, *624*, 821–826.
- [6] M. A. Engel, S. H. Macko, *Nature* **1997**, *389*, 265–268.
- [7] S. Pizzarello, J. R. Cronin, *Geochim. Cosmochim. Acta* **2000**, *64*, 329–338.
- [8] a) J. R. Cronin, S. Pizzarello, *Science* **1997**, *275*, 951–955; b) D. P. Glavin, J. P. Dworkin, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2009**, *106*, 5487–5492.
- [9] S. F. Mason, *Nature* **1997**, *389*, 804.
- [10] a) B. Nordén, *Nature* **1977**, *266*, 567–568; b) Y. Inoue, V. Ramamurthy, *Chiral Photochemistry*, Marcel Dekker, New York, **2004**.
- [11] A. G. Griesbeck, U. J. Meierhenrich, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 3279–3286; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 3147–3154.
- [12] a) J. Oró, *Nature* **1961**, *190*, 389–390; b) W. F. Huebner, D. C. Boice, *Origins Life Evol. Biosphere* **1992**, *21*, 299–315; c) C. F. Chyba, C. Sagan, *Nature* **1992**, *355*, 125–132; d) P. Ehrenfreund, *Science* **1999**, *283*, 1123–1124.
- [13] a) 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; b) M. P. Bernstein, J. P. Dworkin, S. A. Sandford, G. W. Cooper, L. J. Allamandola, *Nature* **2002**, *416*, 401–403.
- [14] N. Berova, K. Nakanishi, R. W. Woody, *Circular Dichroism. Principles and Applications*, Wiley-VCH, New York, **2000**.
- [15] F. Kaneko, K. Yagi-Watanabe, M. Tanaka, K. Nakagawa, *J. Phys. Soc. Jpn.* **2009**, *78*, 013001.
- [16] M. Adrian-Scotti, S. Antonczak, J. H. Bredehöft, S. V. Hoffmann, U. J. Meierhenrich, *Symmetry* **2010**, *2*, 935–949.
- [17] J. Takahashi, H. Shinohjima, M. Seyama, Y. Ueno, T. Kaneko, K. Kobayashi, H. Mita, M. Adachi, M. Hosaka, M. Katoh, *Int. J. Mol. Sci.* **2009**, *10*, 3044–3064.
- [18] A. R. Garcia, R. Brito de Barros, J. P. Lourenço, L. M. Ilharco, *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 8280–8287.
- [19] a) W. Kuhn, E. Braun, *Naturwissenschaften* **1929**, *17*, 227–228; b) W. Kuhn, E. Knopf, *Naturwissenschaften* **1930**, *18*, 183.
- [20] C. Cerf, A. Jorissen, *Space Sci. Rev.* **2000**, *92*, 603–612.

- [21] I. K. Jordan, F. A. Kondrashov, I. A. Adzhubei, Y. I. Wolf, E. V. Koonin, A. S. Kondrashov, S. Sunyaev, *Nature* **2005**, *433*, 633–638.
- [22] a) W. A. Bonner, P. R. Kavasmaneck, F. S. Martin, J. J. Flores, *Science* **1974**, *186*, 143–144; b) R. M. Hazen, T. R. Filley, G. A. Goodfriend, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2001**, *98*, 5487–5490.
- [23] a) W. Thiemann, K. Wagener, *Angew. Chem.* **1970**, *82*, 776–777; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1970**, *9*, 740–741; b) D. K. Kondepudi, R. J. Kaufman, N. Singh, *Science* **1990**, *250*, 975–976; c) M. Klussmann, T. Izumi, A. J. White, A. Armstrong, D. G. M. Blackmond, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 7657–7660.
- [24] a) L. D. Barron, *Science* **1994**, *266*, 1491–1492; b) L. D. Barron, *Nature* **2000**, *405*, 895–896; c) G. L. J. A. Rikken, E. Raupach, *Nature* **2000**, *405*, 932–935.
- [25] a) W. Darge, I. Laczko, W. Thiemann, *Nature* **1976**, *261*, 522–524; b) W. Darge, I. Laczko, W. Thiemann, *Nature* **1979**, *281*, 151; c) N. E. Blair, W. A. Bonner, *J. Mol. Evol.* **1980**, *15*, 21–28; d) M. Akaboshi, M. Noda, K. Kawai, H. Maki, K. Kawamoto, *Origins Life* **1982**, *12*, 395–399.
- [26] a) T. D. Lee, C. N. Yang, *Phys. Rev.* **1956**, *104*, 254–258; b) Y. Yamagata, *J. Theor. Biol.* **1966**, *11*, 495–498; c) G. E. Tranter, *Nature* **1985**, *318*, 172–173; d) M. Quack, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 4812–4824; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 4618–4630; e) D. Figgen, A. Koers, P. Schwerdtfeger, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 3003–3005; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 2941–2943.
- [27] R. Kuroda in *Chiral Photochemistry* (Hrsg.: Y. Inoue, V. Ramamurthy), Marcel Dekker, New York, **2004**, S. 385–413.