

## Anisotropiespektren von Aminosäuren\*\*

Cornelia Meinert, Jan Hendrik Bredehoff, Jean-Jacques Filippi, Yannick Baraud, Laurent Nahon, Frank Wien, Nykola C. Jones, Søren V. Hoffmann und Uwe J. Meierhenrich\*

In memoriam Kurt Dehnicke (1931–2011)

Biopolymere wie Proteine und Nukleinsäuren sind aus enantiomerenreinen Monomeren aufgebaut.<sup>[1]</sup> Der Ursprung des biomolekularen Symmetriebruchs – ein entscheidender Schritt für den Beginn allen Lebens auf der Erde – ist bisher nicht bekannt. Neben verschiedenen zufälligen<sup>[2]</sup> und deterministischen<sup>[3]</sup> Hypothesen schlägt ein weit verbreitetes photochemisches Modell vor, dass chirale Photonen in Form von circular polarisiertem (CP-) Licht einen Enantiomerenüberschuss in chirale organische Moleküle induzieren können. Zu diesem Modell zählt auch die enantioselektive Photolyse.<sup>[4–7]</sup> Es wird angenommen, dass asymmetrische photochemische Reaktionen interstellarer organischer Verbindungen bereits vor deren Transport auf die frühe Erde stattfanden.<sup>[8]</sup> Demzufolge interagiert interstellare CP-Strahlung, ähnlich der CP-Strahlung wie sie in der sternenspendenden Region des Orions nachgewiesen werden konnte,<sup>[5,9]</sup> asymmetrisch mit chiralen organischen Verbindungen, welche im interstellaren Eis<sup>[10]</sup> und in kohlenstoffhaltigen Meteoriten identifiziert wurden.<sup>[11]</sup> In chiralen Molekülen absorbieren beide Enantiomere die photolyseauslösenden CP-Photonen, doch hat eines der beiden Enantiomere einen geringfügig kleineren Absorptionskoeffizienten. Dieses Enantiomer wird weniger schnell photochemisch zersetzt als sein Antipode und daher angereichert. Der dabei induzier-

bare Enantiomerenüberschuss (*ee*) ist von der Umsatzvariablen  $\xi$  und dem Anisotropiefaktor  $g$ , definiert als  $\Delta\epsilon/\epsilon$ , dem Verhältnis aus differentieller Absorptionskoeffizienten  $\Delta\epsilon$  und dem Absorptionskoeffizienten  $\epsilon$ , abhängig. Intensität und Vorzeichen von  $g$  werden allerdings durch die Wellenlänge des CP-Lichtes determiniert. Wir zeigen erstmals Anisotropiespektren von Aminosäuren als Funktion der Wellenlänge  $g(\lambda)$ , welche durch die Präparation von isotropen und amorphen Filmen im Spektralbereich zwischen 130 und 350 nm am Synchrotronzentrum ASTRID der Universität Aarhus (Dänemark) aufgenommen wurden. Die Anisotropiespektren dieser Aminosäuren in fester Phase weisen verschiedene Nulldurchgänge, Extrema und  $g$ -Werte bis zu 0.024 auf. Die Anisotropiespektren erlauben 1) die Vorhersage des Vorzeichens induzierter *ee*-Werte, 2) die Bestimmung von Kinetik und *ee*-Werten enantioselektiver Photolysereaktionen und 3) die Wahl der Wellenlänge des CP-Lichtes, die einen Enantiomerenüberschuss zu induzieren vermag.

Die enantioselektive Photolyse einer racemischen Mischung durch CP-Licht entspricht einer asymmetrischen Transformation, welche durch zwei konkurrierende Reaktionen pseudo-erster Ordnung mit den Geschwindigkeitskonstanten  $k_R$  und  $k_S$  für das *R*- und *S*-Enantiomer beschrieben werden kann.<sup>[4]</sup> Die Geschwindigkeitskonstanten verhalten sich proportional zu ihren molaren Absorptionskoeffizienten ( $\epsilon_R$  und  $\epsilon_S$ ). Die Effizienz einer enantioselektiven Photolyse ist abhängig von der Differenz aus  $k_R$  und  $k_S$  oder, wie in diesem Falle bereits von Kuhn aufgezeigt,<sup>[12]</sup> abhängig vom Anisotropiefaktor  $g$  [Gl. (1)].<sup>[4,6]</sup> Erst kürzlich bewiesen Nakamura et al., dass Gleichung (1) ebenso für Reaktionen nicht-erster Ordnung ihre Gültigkeit behält.<sup>[13]</sup>

$$g = 2 \frac{\epsilon_R - \epsilon_S}{\epsilon_R + \epsilon_S} = 2 \frac{k_R - k_S}{k_R + k_S} \quad (1)$$

Buchardt unterschied zwischen drei photochemischen Mechanismen zur Induktion eines Enantiomerenüberschusses: der asymmetrischen Zerstörung, der partiellen Photoumwandlung und der asymmetrischen Synthese. In jedem Fall hängt die optische Ausbeute vom Anisotropiefaktor  $g$  ab und unterstreicht dessen fundamentale Bedeutung.<sup>[14]</sup>

Bisher wurden jedoch ausschließlich einzelne Anisotropiewerte von Aminosäuren in wässriger Lösung beschrieben.<sup>[15]</sup> Die Wellenlängenabhängigkeit des Anisotropiefaktors  $g$  war bisher unmöglich zu bestimmen, da im kurzweligen Spektralbereich bis 130 nm eine geringe differentielle Absorption  $\Delta\epsilon$  der Enantiomere durch einen oftmals um drei oder vier Größenordnungen höheren Wert für den Absorp-

[\*] Dr. C. Meinert, Dr. J.-J. Filippi, Prof. Dr. U. J. Meierhenrich  
Chemisches Institut Nizza ICN, Universität Nizza-Sophia Antipolis  
UMR CNRS 7272, 06108 Nizza (Frankreich)  
E-Mail: uwe.meierhenrich@unice.fr  
Homepage: <http://www.unice.fr/meierhenrich/>  
Dr. J. H. Bredehoff  
Institut für Angewandte und Physikalische Chemie (IAPC)  
Universität Bremen (Deutschland)  
Prof. Dr. Y. Baraud  
Laboratoire J. A. Dieudonné, Universität Nizza-Sophia Antipolis  
UMR CNRS 7351, (Frankreich)  
Dr. L. Nahon, Dr. F. Wien  
Synchrotron SOLEIL, Gif-sur-Yvette (Frankreich)  
Dr. N. C. Jones, Dr. S. V. Hoffmann  
Institute for Storage Ring Facilities (ISA), Dept. of Physics and Astronomy, Aarhus Universität (Dänemark)

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Integrated Infrastructure Initiative Activity on Synchrotron and Free Electron Laser Science (RII3-CT-2004-506008), dem siebten Förderprogramm der EU (FP7/2007–2013; grant no. 226716) und der Agence Nationale de la Recherche (ANR-07-BLAN-0293) gefördert. Wir danken Jérémie Topin für die Datenanalysesoftware. C.M. dankt dem CNES für ein Postdoktorandenstipendium.

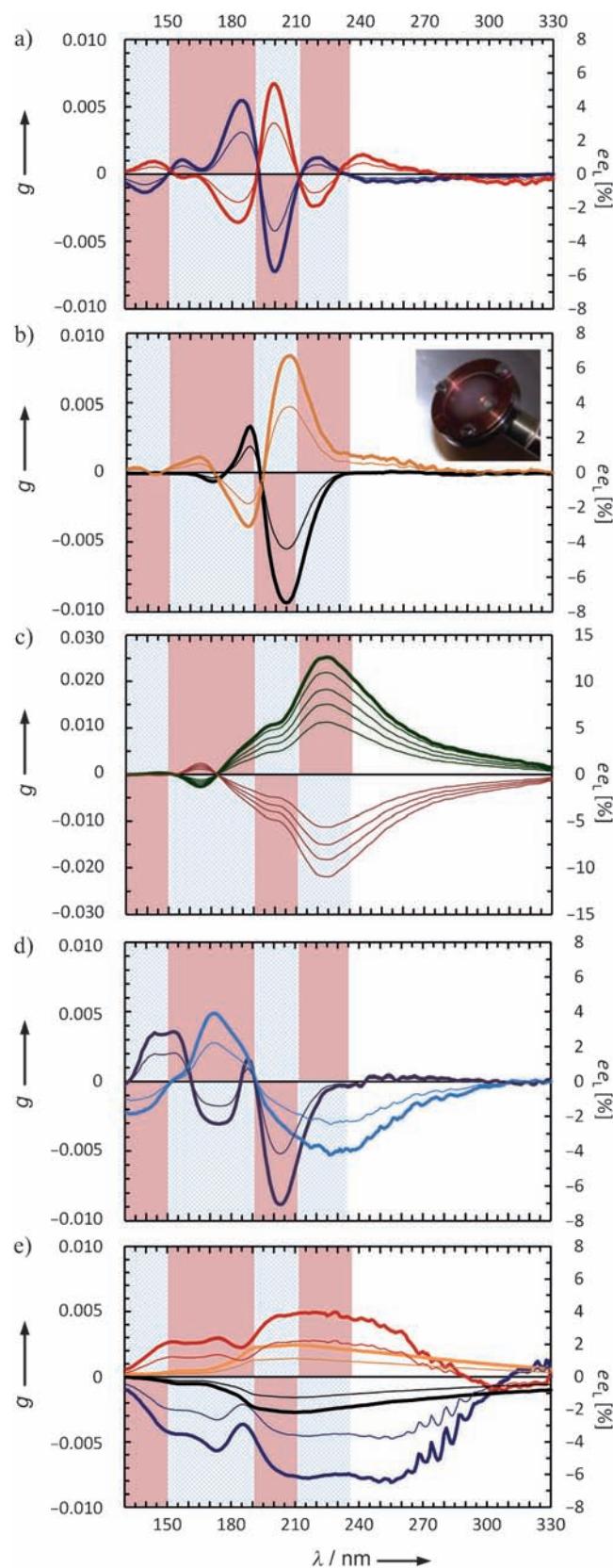
 Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201108997> zu finden.

tionskoeffizienten  $\epsilon$  geteilt werden muss. Darüber hinaus ist die Messung von  $\epsilon$  bei Wellenlängen größer als 220 nm aufgrund dessen geringer Intensität und möglicher Streueffekte mit einem großen Fehler behaftet. Durch die Anwendung einer Synchrotronstrahlungsquelle für CP-Licht und die Verwendung von isotropen amorphen Aminosäurefilmen, die unter kontrollierten Bedingungen in fester Phase auf MgF<sub>2</sub>-Fenstern adsorbiert wurden, ist es uns nun gelungen, Anisotropiespektren für verschiedene Aminosäuren im UV- und Vakuum-UV-Spektralbereich mit hoher Präzision aufzunehmen.

Dabei ermöglichen die Aminosäurefilme nicht nur die Aufnahme der Anisotropiespektren im VUV-Spektralbereich, sondern sind unter simulierten interstellaren und circumstellaren Bedingungen hergestellt worden, unter denen organische Moleküle in einem Prozess, der als interstellarer Staubzyklus bekannt ist, sublimieren und kondensieren.

Abbildung 1 zeigt die aufgenommenen Anisotropiespektren und die dazugehörigen  $ee_L$ -Werte für verschiedene chirale  $\alpha$ -Aminosäuren im UV- und Vakuum-UV-Spektralbereich. Das Anisotropiespektrum von L-Alanin in Abbildung 1a (blaue Linie auf rotem Untergrund) ist durch ein Maximum bei 157 nm, einem zweiten Maximum bei 185 nm, einem Minimum bei 200 nm und einem dritten Maximum bei 221 nm charakterisiert. Wie erwartet, zeigt das Anisotropiespektrum von D-Alanin (rote Linie auf blauen Untergrund) eine dichroitische Absorption gleicher Größe, jedoch entgegengesetzten Vorzeichens – ein Spiegeleffekt, der die hohe Qualität der Daten veranschaulicht.

Das Anisotropiespektrum von L-Valin ist durch ein Maximum bei 188 nm und einem Minimum bei 206 nm charakterisiert (Abbildung 1b); L-Leucin weist ein Minimum bei 165 nm und ein Maximum bei 226 nm einschließlich einer kleinen Schulter bei 196 nm auf (Abbildung 1c). Die Anisotropiespektren von L-Serin und L-Prolin zeigen Maxima bei 172 bzw. 188 nm; ihre Minima liegen bei 226 bzw. 203 nm (Abbildung 1d). Das Anisotropiespektrum von L-Isovalin zeigt ein Minimum bei 173 nm und ein negatives Plateau zwischen 200–220 nm; L- $\alpha$ -Methylvalin zeigt ein Minimum bei 161 nm und bei 210 nm. Der in Abbildung 1a eingefügte farbliche Hintergrund ist ebenso in den Abbildungen 1b–e eingeblendet. Wir beobachten, dass die Spektren der proteinogenen L-Aminosäuren bevorzugt im roten Bereich liegen, wohingegen die der D-Enantiomere im blauen Bereich verlaufen. Dieser Befund stützt die Theorie, dass CP-Licht einer vorgegebenen Wellenlänge einen Enantiomerenüber-



**Abbildung 1.** Anisotropiespektren (dicke Linien) von isotrop-amorphen Filmen der Enantiomere von  $\alpha$ -Aminosäuren im Vakuum-UV- und UV-Bereich: a) D-Ala (rot) und L-Ala (blau); b) D-Val (orange) und L-Val (schwarz); c) L-Leu (dunkelgrün); d) L-Ser (hellblau) und L-Pro (violett); e) D-Iva (rot), L-Iva (blau), D-Methyl-Val (orange) und L-Methyl-Val (schwarz). Die dünnen Linien repräsentieren die dazugehörigen  $ee_L$ -Werte, die durch links- bzw. rechts-circular polarisiertem Licht und  $\xi=0.9999$  induziert werden können. Für Leucin sind zusätzliche  $ee_L$ -Kurven mit  $\xi=0.9995$ , 0.998 und 0.99 dargestellt. Aminosäuren wurden mithilfe einer temperaturgesteuerten UHV-Kammer sublimiert und als isotrope amorphe Filme auf ein MgF<sub>2</sub>-Fenster kondensiert (siehe Einstab in (b), Maßstab 1:2).

schuss  $ee$  derselben Händigkeit in die hier untersuchten proteinogenen Aminosäuren induziert.

Die Nulldurchgänge der aufgenommenen Anisotropiespektren sind kohärent mit früheren Arbeiten zu Übergängen im Circular dichroismus (CD) von zwitterionischen Aminosäuren im UV- und Vakuum-UV-Bereich.<sup>[16]</sup> Allerdings ist zu beachten, dass sich die Positionen der Extrema und deren Intensitäten in den hier erstmals dargelegten Anisotropiespektren von den zuvor aufgenommenen CD-Banden unterscheiden.

Wir folgern aus Abbildung 1, dass sich Betrag und Position der einzelnen Anisotropiebanden in  $\alpha$ -Aminosäuren mit zunehmender Komplexität in Nachbarschaft zum Chiralitätszentrum verändern. Im Bereich zwischen 170–190 nm weist jedes L-Enantiomer der  $\alpha$ -H-Aminosäuren ein Maximum auf, das mit zunehmender Seitenkettenlänge abnimmt und sich geringfügig zu kleineren Energien hin verschiebt. Dieses Maximum liegt für L-Serin bei 172 nm, für L-Alanin bei 185 nm, für L-Valin bei 188 nm und für L-Prolin bei 188 nm, ist jedoch für L-Leucin basierend auf der Absorptionsbandenverschiebung<sup>[17]</sup> stark rotverschoben und liegt bei 196 nm. Details zu den Absorptionsmessungen finden sich in den Hintergrundinformationen und in der dortigen Abbildung S1. Während die Situation für Leucin und die  $\alpha$ -methylierten Aminosäuren komplexer scheint, können diese Maxima dem ersten  $\pi-\pi^*$ -Übergang im Carboxylat-Anion zugewiesen werden.<sup>[18]</sup> Die absoluten Anisotropien zwischen 190–210 nm der  $\alpha$ -H-Aminosäuren steigen mit wachsender Länge der Seitenkette basierend auf den verringerten Intensitäten in ihren Absorptionsbanden (Abbildung S1). Diese Banden lassen sich den  $n-\pi^*$ -Übergängen in der Carboxygruppe und den  $n(\text{COO}^-)-\sigma^*(\text{N}-\text{H})$ -Übergängen zuschreiben.<sup>[18]</sup> Im L-Leucin fehlt dieses Minimum allerdings. Wir nehmen an, dass dieser Übergang mit der benachbarten schwachen Absorptionsbande bei kleinerer Energie überlappt, welches dem Anisotropimaximum bei 225 nm entspricht.

Der höchste hier gemessene Anisotropiebetrag liegt bei 0.024 für L-Leucin und übersteigt damit die Anisotropiewerte der anderen in dieser Studie untersuchten Aminosäuren beinahe um eine Größenordnung. Dieser hohe Betrag der Anisotropie resultiert aus dem geringen Absorptionsquerschnitt von Leucin, und gemäß Kuhns Ausführungen<sup>[19]</sup> führen ausschließlich schwache Absorptionsbanden zu hohen Anisotropiebeträgen. Die Anisotropien von Aminosäuren sind geringer als die in der Literatur für Campher in Hexan<sup>[4]</sup> beschriebenen Werte mit einem Maximum von  $g_{310\text{nm}} = 0.095$ . Der höchste Anisotropiewert optisch aktiver Verbindungen wurde für trans-Hydrindan-2-on mit  $g_{313\text{nm}} = 0.24$  angegeben.<sup>[20]</sup> Nur fadenförmige supramolekulare Aggregate konjugierter Polymere wie die Poly(arylenethiylene) weisen höhere Anisotropien bis zu  $g_{432\text{nm}} = 0.38$  auf.<sup>[21]</sup>

Um das Vorzeichen und die Intensität für  $ee$  als Funktion der Anisotropie  $g$  und der Umsatzvariablen  $\xi$  vorhersagen zu können, kann  $ee$  einerseits gemäß Kagan et al.<sup>[4]</sup> durch iteratives Lösen der Gleichung (S1) oder, sofern die Anisotropien

gegen null laufen, durch erste Näherung mit Gleichung (2) berechnet werden (siehe Hintergrundinformationen).

$$ee \geq (1 - (1 - \xi)^{g/2}) \times 100\% \quad (2)$$

Abbildung 1 und Tabelle 1 zeigen die quantitative Vorhersage des induzierbaren  $ee_L$  in die getesteten Aminosäuren mittels asymmetrischer Photolyse bei festgelegter Umsatzvariablen  $\xi = 0.9999$ . Die gewählte Umsatzvariable entspricht einer 99.99%igen Photolyse der racemischen Reaktanten. Wir machen darauf aufmerksam, dass bei  $\lambda_{185}$  rechts-circular

**Tabelle 1:** Induzierbarer Enantiomerenüberschuss  $ee_L$  [%] via asymmetrischer Photolyse racemischer  $\alpha$ -Aminosäuren mittels rechts-circular polarisiertem Licht bei der Umsatzvariablen  $\xi = 0.9999$  als Funktion der Bestrahlungswellenlänge  $\lambda$ .

Aminosäure	140	155	170	185	200	220	180–190	$\lambda$ [nm]
L-Alanin	−0.62	0.45	0.33	2.52	−3.33	0.55	2.23	
L-Valin	−0.03	−0.03	−0.30	1.13	−3.69	−1.15	1.00	
L-Leucin	0.06	−0.16	−0.64	2.70	4.98	11.31	2.68	
L-Serin	−0.92	0.16	2.19	1.15	−1.14	−2.13	1.09	
L-Prolin	1.26	1.57	−1.34	0.19	−3.81	−0.81	−0.05	
2-Methyl-L-valin	−0.06	−0.24	−0.29	−0.76	−1.20	−1.21	−0.78	
L-Isovalin	−1.12	−2.03	−2.49	−1.68	−3.22	−3.54	−1.84	

polarisiertes Licht einen  $ee_L$  in alle untersuchten proteinogenen Aminosäuren induziert.

Im Infraroten zeigt die interstellare Strahlung in der Orion-Molekularwolke partiell circular polarisierte Komponenten.<sup>[5,9]</sup> „Chirale Photonen“ sind dafür bekannt, dass sie ihre inhärente Asymmetrie durch enantioselektive Photolyse auf organische Moleküle übertragen können.<sup>[4,5,7,12,22]</sup> Der über den Licht-Materie-Chiralitätstransfer induzierte Enantiomerenüberschuss hängt dabei von den Anisotropien der interstellaren organischen Verbindungen ab. Wir schlussfolgern aus unseren Ergebnissen, dass CP-Licht einer gegebenen Wellenlänge und Helizität einen Enantiomerenüberschuss derselben Händigkeit in die hier untersuchten proteinogenen Aminosäuren unter interstellaren Bedingungen zu induzieren vermag. Die gezeigten Anisotropiespektren verdeutlichen, dass eine Bestrahlung im UV- (bei etwa 200 oder 220 nm), und nicht etwa im Vakuum-UV-Bereich (bei ca. 160 nm) wie die CD-Spektren es vorhersagen würden, effektiver ist und zu größeren  $ee$ -Werten führt. Schätzungen ergaben, dass in interstellaren Gaswolken der Photonenfluss von UV-CP-Licht wesentlich größer als der im VUV-Bereich ist.<sup>[5]</sup> Ein Verteilungsgefälle im emittierten CP-Photonenfluss würde ein von null abweichendes Integral über alle Wellenlängen des Anisotropiespektrums liefern. Dieses wiederum ermöglicht, dass während der Bestrahlung – in Übereinstimmung mit der Kuhn-Condon-Nullsummenregel –  $ee \neq 0$  ist. Nach enantioselektiver interstellarer Photolyse und Transport auf die frühe Erde könnten mit L-Enantiomeren angereicherte Aminosäuren eine asymmetrische Umwelt geschaffen haben, aus der die molekulare Evolution erster primitiver Lebensformen<sup>[23]</sup> hervorging.<sup>[24]</sup>

## Experimentelles

Anisotropiespektren der Aminosäuren in fester Phase wurden am UV1<sup>[25]</sup> und CD1-Lichtkanal<sup>[26]</sup> des Synchrotronzentrums ASTRID am Elektronenspeicherring der Universität Aarhus (ISA) in Dänemark aufgenommen. Die linear polarisierte Synchrotronstrahlung wurde durch einen photoelastischen CaF<sub>2</sub>-Modulator zu alternierend links- und rechtshändigem CP-Licht mit einer Frequenz von 50 kHz moduliert. Nach dem Passieren der Aminosäurefilme wurde das durchfallende CP-Licht mit einem für den Vakuum-UV-Bereich optimierten Photomultiplier detektiert. Wellenlänge und Signalbreite wurden zuvor mit Camphersulfonsäure kalibriert und gewährleisteten eine Messgenauigkeit der differenziellen Absorption von  $\pm 1\%$ . Da zeitgleich sowohl die Exktinktion  $\epsilon$  als auch die dazugehörige  $\Delta\epsilon$ -Werte der Aminosäurefilme bestimmt wurden, konnte auf die exakte Messung der Schichtdicke und optischen Dichte der Filme verzichtet werden. Die Ausgangssignale der Spannungsverstärkung des Photodetektors wurden durch Vergleichsmessung der Aminosäurefilme am CD1-Lichtkanal und an einem kalibrierten Photospekrometer (Evolution 300, Thermo) in Absorptionswerte konvertiert.<sup>[27]</sup> Ergänzende Messungen zu Anisotropiespektren wurden an der Strahlungslinie DISCO des Synchrotronzentrums SOLEIL in Gif-sur-Yvette (Frankreich) vorgenommen.

Die Ultrahochvakuumkammer zur Sublimation der Aminosäuren besteht aus einer zylindrischen Sublimationsquelle, einer Quarzkristall-Mikrowelle und einem MgF<sub>2</sub>-Fenster, auf dem die Aminosäurefilme kondensiert wurden.<sup>[16,28]</sup> Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der kondensierten Aminosäuren zeigten keine weiträumige Ordnung, was deren isotropen und amorphen Zustand bestätigt.<sup>[16]</sup>

Eingegangen am 20. Dezember 2011,

veränderte Fassung am 13. Januar 2012

Online veröffentlicht am 21. März 2012

**Stichwörter:** Aminosäure · Anisotropie · Chiralität · Synchrotronstrahlung · Ursprung des Lebens

- [1] U. J. Meierhenrich, *Amino Acids and the Asymmetry of Life*, Springer, Heidelberg, 2008.
- [2] D. K. Kondepudi, R. J. Kaufman, N. Singh, *Science* **1990**, 250, 975–976.
- [3] Y. Yamagata, *J. Theor. Biol.* **1966**, 11, 495–498.
- [4] G. Balavoine, A. Moradpour, H. B. Kagan, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, 96, 5152–5158.
- [5] J. Bailey, A. Chrysostomou, J. H. Hough, T. M. Gledhill, A. McCall, S. Clark, F. Ménard, M. Tamura, *Science* **1998**, 281, 672–674.
- [6] H. Rau in *Chiral Photochemistry* (Hrsg.: Y. Inoue, V. Ramamurthy), Marcel Dekker, New York, 2004, S. 1–44.
- [7] a) J. J. Flores, W. A. Bonner, G. A. Massey, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 3622–3625; b) H. Nishino, A. Kosaka, G. A. Hembury, F. Aoki, K. Kiyauchi, H. Shitomi, H. Onuki, Y. Inoue, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 11618–11627; c) U. J. Meierhenrich, L. Nahon, C. Alcaraz, J. H. Bredehoff, S. V. Hoffmann, B. Barbier, A. Brack, *Angew. Chem.* **2005**, 117, 5774–5779; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 5630–5634.

- [8] 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.
- [9] 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.
- [10] 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.
- [11] a) M. A. Engel, S. H. Macko, *Nature* **1997**, 389, 265–268; b) S. Pizzarello, J. R. Cronin, *Geochim. Cosmochim. Acta* **2000**, 64, 329–338; c) J. R. Cronin, S. Pizzarello, *Science* **1997**, 275, 951–955; d) D. P. Glavin, J. P. Dworkin, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2009**, 106, 5487–5492.
- [12] a) W. Kuhn, E. Braun, *Naturwissenschaften* **1929**, 17, 227–228; b) W. Kuhn, E. Knopf, *Naturwissenschaften* **1930**, 18, 183.
- [13] A. Nakamura, H. Nishino, Y. Inoue, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **2001**, 1701–1705.
- [14] O. Buchardt, *Angew. Chem.* **1974**, 86, 222–228; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1974**, 13, 179–185.
- [15] H. Nishino, A. Kosaka, G. A. Hembury, K. Matsushima, Y. Inoue, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **2002**, 582–590.
- [16] U. J. Meierhenrich, J.-J. Filippi, C. Meinert, J. H. Bredehoff, J. Takahashi, L. Nahon, N. C. Jones, S. V. Hoffmann, *Angew. Chem.* **2010**, 122, 7966–7970; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 7799–7802.
- [17] T. Inagaki, *Biopolymers* **1973**, 12, 1353–1362.
- [18] F. Kaneko, K. Yagi-Watanabe, M. Tanaka, K. Nakagawa, *J. Phys. Soc. Jpn.* **2009**, 013001.
- [19] W. Kuhn, *Z. Phys. Chem. Abt. B* **1929**, 4, 14–36.
- [20] C. A. Emeis, L. J. Oosterhoff, G. De Vries, *Proc. R. Soc. London Ser. A* **1967**, 297, 54–65.
- [21] J. N. Wilson, W. Steffen, T. G. McKenzie, G. Lieser, M. Oda, D. Neher, U. H. F. Bunz, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 6830–6831.
- [22] a) B. Nordén, *Nature* **1977**, 266, 567–568; b) Y. Inoue, V. Ramamurthy, *Chiral Photochemistry*, Marcel Dekker, New York, 2004; S. F. Mason, *Nature* **1997**, 389, 804.
- [23] U. J. Meierhenrich, J.-J. Filippi, C. Meinert, P. Vierling, J. P. Dworkin, *Angew. Chem.* **2010**, 122, 3826–3839; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 3738–3750.
- [24] a) C. Meinert, P. de Marcellus, L. d'Hendecourt, L. Nahon, N. C. Jones, S. V. Hoffmann, J. H. Bredehoff, U. J. Meierhenrich, *Phys. Life Rev.* **2011**, 8, 307–330; b) C. Meinert, U. J. Meierhenrich, *Phys. Life Rev.* **2011**, 8, 337–338.
- [25] S. Eden, P. Limão-Vieira, S. V. Hoffmann, N. J. Mason, *Chem. Phys.* **2006**, 323, 313–333.
- [26] a) A. J. Miles, R. W. Janes, A. Brown, D. T. Clarke, J. C. Sutherland, Y. Tao, B. A. Wallace, S. V. Hoffmann, *J. Synchrotron Radiat.* **2008**, 15, 420–422; b) J. Miles, S. V. Hoffmann, Y. Tao, R. W. Janes, B. A. Wallace, *Spectroscopy* **2007**, 21, 245–255.
- [27] C. Dicko, M. R. Hicks, T. R. Dafforn, F. Vollrath, A. Rodger, S. V. Hoffmann, *Biophys. J.* **2008**, 95, 5974–5977.
- [28] U. J. Meierhenrich, J.-J. Filippi, C. Meinert, S. V. Hoffmann, J. H. Bredehoff, L. Nahon, *Chem. Biodiversity* **2010**, 7, 1651–1659.