

Molekülchiralität in Meteoriten und interstellarem Eis und das Chiralitätsexperiment an Bord der Kometenmission Rosetta der ESA

Iuliia Myrgorodska, Cornelia Meinert, Zita Martins,
Louis Le Sergeant d'Hendecourt und Uwe J. Meierhenrich*

Chiralität · Mission Rosetta · Symmetriebruch ·
Ursprung des Lebens · Zirkular polarisiertes Licht

Professor Volker Schurig
zum 75. Geburtstag gewidmet

Das uns bekannte Leben kontrolliert den ausschließlichen Gebrauch von L-Aminosäure- und D-Zucker-Enantiomeren zum molekularen Aufbau von Proteinen und Nukleinsäuren. In diesem Kurzaufsatz wird aktuellen Modellen zum Symmetriebruch in Biomolekülen nachgegangen, die den Transport erdäüßerer präbiotischer Moleküle umfassen. Der Kurzaufsatz stellt Enantiomerenüberschüsse dar, wie sie in extraterrestrischen Körpern wie Meteoriten und simuliertem interstellarem Eis nachgewiesen wurden. Die Daten werden aus verschiedenen Blickwinkeln, wie der Photochirogenese, der Paritätsverletzung durch die Schwache Wechselwirkung sowie durch Enantiomerenanreicherungen durch Phasenübergänge interpretiert. Im aktuellen Kontext des Chiralitätsmoduls an Bord der Kometenmission Rosetta der ESA, die erstmals enantioselektive In-situ-Messungen an Proben eines Kometenkerns durchführt, wird die photochemisch induzierte „chirale Asymmetrie“ genauer diskutiert werden.

1. Einleitung

Die im März 2004 gestartete Rosetta-Mission der ESA^[1] befindet sich augenblicklich in der letzten Phase ihrer zehnjährigen Reise zum Kometen 67P/Churyumov-Gerasimenko (67P/C-G). Im Unterschied zu ihren Vorgängermissionen Giotto und Vega zum Kometen Halley,^[2] Deep-Space 1 zum Kometen 19P/Borrelly,^[3] Stardust zum Kometen 81P/Wild 2^[4]

und Deep Impact zum Kometen 9P/Tempel 1^[5] ist Rosetta die erste Weltraummission, die einen Kometenkern während der Passage durch das Perihelium verfolgt und ein Landegerät auf ihm abgesetzt hat. Das Landegerät Philae wurde programmiert, um im November 2014 von der Rosetta-Sonde abzukoppeln und auf der Oberfläche des Kometenkerns zu landen. Die morphologische Struktur und die chemische Zusammensetzung dieser Oberfläche des Kometenkerns sind weitgehend unbekannt. Philae enthält das „Cometary Sampling and Composition“- (COSAC)-Instrument, das mit einem Chiralitätsmodul zur In-situ-Identifizierung, -Trennung und -Quantifizierung von organischen Molekülen inklusive Enantiomeren ausgelegt ist, die im Kometeneis erwartet werden. Von den geplanten Analysen erhofft man sich wichtige Informationen zur Entstehung des Sonnensystems und zum Ursprung der biomolekularen Asymmetrie (d.h. des Auftretens ungleicher Mengenverhältnisse zweier Enantiomere) bei Biomolekülen.^[6]

Die Selektivität biologischer Organismen bezüglich der Diskriminierung zwischen (+)- und (–)-Enantiomeren hat die Wissenschaft seit den ersten Experimenten von Louis Pasteur an chiralen Molekülen fasziniert. Der Ursprung die-

[*] I. Myrgorodska, Dr. C. Meinert, Prof. Dr. U. J. Meierhenrich
Institut de Chimie de Nice ICN, UMR CNRS 7272
Université Nice Sophia Antipolis, Faculté des Sciences
Parc Valrose, 06108, Nice (Frankreich)
E-Mail: uwe.meierhenrich@unice.fr
Homepage: <http://www.unice.fr/meierhenrich/>

Dr. Z. Martins
Department of Earth Science and Engineering
Imperial College London (Großbritannien)

Dr. L. Le Sergeant d'Hendecourt
Institut d'Astrophysique Spatiale
CNRS-Université Paris-Sud, Orsay (Frankreich)



Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201409354> zu finden.

ser wichtigen und auch besonderen Eigenschaft der Homochiralität blieb jedoch bis heute verborgen. Zahlreiche Hypothesen und Spekulationen erschienen in den vergangenen Jahrzehnten in der Literatur: Ein Szenario basiert auf der Photochirogenese kleiner Enantiomerenüberschüsse (*ee*) in extraterrestrischen Körpern, gefolgt von dem Transport organischer Moleküle auf die Erde und der Amplifikation der generierten Asymmetrie bis hin zu einem homochiralen Stadium. Zur Verifizierung dieser Hypothese werden gemeinhin drei Methoden genutzt: 1) die Analyse von Meteoriten zur Gewinnung von Informationen über etwaige Enantiomerenanreicherungen außerirdischen Ursprungs, 2) die Laborsimulation von interstellarem Eis, die das heutige Verständnis asymmetrischer photochemischer Mechanismen zur Entstehung von Enantiomerenanreicherungen prägt, wie auch 3) – als ultimativer Schritt – die In-situ-Analyse von ursprünglichem Kometenmaterial, die durch das COSAC-Instrument der Rosetta-Mission durchgeführt wird. Es wird vermutet, dass Daten, die in den zuvor genannten Forschungsgebieten

gewonnen werden, wichtige Einblicke in die Homochiralität von Biomolekülen liefern werden.

Dieser Kurzaufsatz verbindet die experimentelle Simulation von interstellarem Eis mit Informationen über die stereochemische Zusammensetzung organischen extraterrestrischen Materials. Er wird als Grundlage fungieren, um die vom Rosetta-Landegerät erwarteten Befunde wie auch den Ursprung der extraterrestrischen Enantiomerenanreicherungen interpretieren zu können. Der Kurzaufsatz wird einen aktuellen Überblick über Studien zur Homochiralität des Lebens infolge einer asymmetrischen Evolution kosmischer Materialien geben und dabei besonderes Augenmerk auf wissenschaftliche Hypothesen zum Ursprung der Asymmetrie in chiralen Biomolekülen legen.

2. Enantiomerenüberschüsse in Proben von Meteoriten

Meteoriten, insbesondere kohlige Chondrite, repräsentieren einige der ältesten und ursprünglichsten Materialien. Sie stellen eine einzigartige physikalische und chemische Aufzeichnung der Entstehung des Sonnensystems dar, die vor etwa 4,56 Milliarden Jahren stattfand, d. h. lange vor dem Ursprung homochiralen Lebens auf der Erde. Enantiomerenanreicherungen, die in einigen organischen Verbindungen in Meteoriten detektiert wurden, gelten heute als einzige Referenz einer chiralen Asymmetrie, die nicht durch die Biosphäre beeinflusst worden ist. Das Verständnis dieser Enantiomerenanreicherungen gilt daher als Voraussetzung, um das Puzzle um die Homochiralität von Biomolekülen lösen zu können.



Uwe J. Meierhenrich studierte Chemie an der Philipps-Universität Marburg. Nach der Promotion an der Universität Bremen bei Prof. Wolfram Thiemann identifizierte er Aminosäuren in einem künstlichen Kometen am Max-Planck-Institut für Sonnensystemforschung in Katlenburg-Lindau und am C.B.M. in Orléans in Vorbereitung auf die Kometenmission Rosetta. 2005 wurde er als Professor an die Universität Nizza Sophia Antipolis berufen. 2011 erhielt er den Horst Pracejus Preis der GDCh für seine Arbeiten zur Chiralität und enantioselektiven Chromatographie.



Cornelia Meinert erhielt 2004 das Diplom in Chemie an der Universität Leipzig. Nach der Promotion am Helmholtz-Zentrum für Umweltwissenschaften in Leipzig bei Dr. Werner Brack wurde sie 2009 Postdoktorandin an der Universität Nizza Sophia Antipolis, wo sie die asymmetrische Photolyse von Aminosäuren studierte und die enantioselektive Analyse mittels GCxGC-Techniken anwendete. 2013 wurde sie Chargé de Recherche des CNRS. Sie befasst sich aktuell mit dem Ursprung der Homochiralität von Biomolekülen.



Iuliia Myrgorodska erhielt den Master-Abschluss in Chemie an der Universität Nizza Sophia Antipolis. Seit 2013 ist sie vom Französischen Ministerium geförderte Doktorandin; ihre Betreuer sind Profs. Meierhenrich und Nahon. Ihre Doktorarbeit befasst sich mit Studien zur asymmetrischen Photolyse präbiotisch relevanter Moleküle durch zirkular polarisiertes Licht und dem Ursprung von Enantiomerenanreicherungen in Proben extraterrestrischen Ursprungs.



Zita Martins erhielt 2002 das Diplom in Chemie am Instituto Superior Técnico in Portugal. Die Promotion in Astrobiologie fertigte sie zur chemischen Analyse organischer Moleküle in kohligen Chondriten an der Universität Leiden bei Prof. Pascale Ehrenfreund an. 2009 wurde sie Royal Society University Research Fellow am Imperial College in London (Großbritannien). Sie arbeitet an der Detektion und Identifikation organischer Moleküle von präbiotischer Relevanz in interplanetaren Proben wie Meteoriten.



Louis Le Sergeant d'Hendecourt promovierte in der Arbeitsgruppe von Prof. Greenberg an der Universität Leiden. Er ist Directeur de Recherche am Institut d'Astrophysique Spatiale (IAS) in Paris-Orsay, wo er die Arbeitsgruppe „Astrochimie et Origines“ ins Leben rief und leitet. Er simuliert in seinem Labor interstellare Bedingungen, die es ermöglichen, kleine Mengen interstellarer Eisanaloga zu erzeugen, in denen organische Moleküle nachgewiesen werden können. 2003 wurde er mit der Silbermedaille des CNRS ausgezeichnet.

2.1. Die Stereochemie organischer Moleküle in Meteoriten

Durch die epochalen Experimente von Harold C. Urey und Stanley L. Miller wurde 1953 bekannt, dass die Molekülbausteine lebender Organismen in einer Atmosphäre aus Wasser, Methan und Ammoniak gebildet werden können.^[7] Aus heutiger Sicht geht man jedoch davon aus, dass die Atmosphäre der frühen Erde maßgeblich aus Kohlendioxid, Stickstoff und Wasser bestand. Unter derartigen Bedingungen entstehen lediglich Spuren präbiotischer Moleküle.^[8] Chemische Prozesse im Weltall wurden als alternative Quelle präbiotischer Moleküle vorgeschlagen.^[9] Im Weltall verlaufen chemische Reaktionen sowohl in der Gasphase wie auch auf Eis- und Partikeloberflächen während der Anlagerungsphase protoplanetärer Körper. Viele dieser Reaktionsprodukte wurden in Asteroiden, interplanetaren Staubpartikeln (IDPs), Kometeneis usw. inkorporiert. Die genannten interplanetaren Objekte sind daher ein reichhaltiges Reservoir organischer Moleküle. Die Struktur dieser Moleküle hängt von der Umgebung ab, in der sie sich bildeten.

Meteoriten sind Überbleibsel von Asteroiden, die den Einschlag auf die Erde überstanden. Primitive Meteoriten wie kohlige Chondrite sind wichtige Reservoirs für zahlreiche organische Moleküle. Vereinfacht kann ihr Material bezüglich der Löslichkeit in wässrigem Milieu und organischem Lösungsmittel charakterisiert werden. Unlösliche Bestandteile repräsentieren 70 %, lösliche Komponenten 30 % des Gesamt-Kohlenstoffgehalts. Unlösliches organisches Material (IOM) hat eine komplexe Kerogen-artige makromolekulare Zusammensetzung. Trotz der relativen Häufigkeit ist über die chemische Zusammensetzung des IOM wenig bekannt. Spektroskopische Studien^[10] und Studien zur Zersetzung^[11] schlagen eine Struktur vor, die sich durch Cluster aromatischer Ringe auszeichnet, die durch Brücken aliphatischer Ketten mit S-, N- und O-Atomen mitsamt Verzweigungen und funktioneller Gruppen zusammengehalten werden. Dieses refraktäre Material ist jedoch unlöslich in Wasser, weshalb sein Einfluss auf die präbiotische Chemie limitiert ist.

Die komplexe Zusammensetzung des löslichen organischen Materials wurde intensiv an kohligten Chondriten inklusive der Murchison- und Murray-Meteorite studiert. Sie umfasst eine Serie alkylierter substituierter bicyclischer und tricyclischer aromatischer Verbindungen,^[13] aliphatischer Verbindungen von C₁ bis C₇ aus sowohl gesättigten wie ungesättigten Kohlenwasserstoffen,^[14] mehr als 80 Aminosäuren (Abbildung 1) inklusive Diaminosäuren,^[15] N-alkylierten Aminosäuren^[16] und Iminodicarbonsäuren,^[17] kleine Mengen von Aldehyden und Ketonen bis C₅,^[18] ein weites Spektrum von Carbonsäuren und Hydroxycarbonsäuren,^[19] verschiedene Nukleinbasen^[20] sowie Zuckersäuren.^[21] Ein umfassender Überblick zur organischen Zusammensetzung kohligter Chondrite findet sich in der Fachliteratur.^[22]

Von den zahlreichen organischen Molekülen in Meteoriten wurden Aminosäuren, Hydroxycarbonsäuren, Monocarbonsäuren und Amine auf ihre stereochemische Zusammensetzung hin analysiert. Die Chiralität meteoritischer Aminosäuren wird in Abschnitt 2.2 im Detail dargelegt werden. An dieser Stelle soll bereits erwähnt werden, dass Aminosäuren

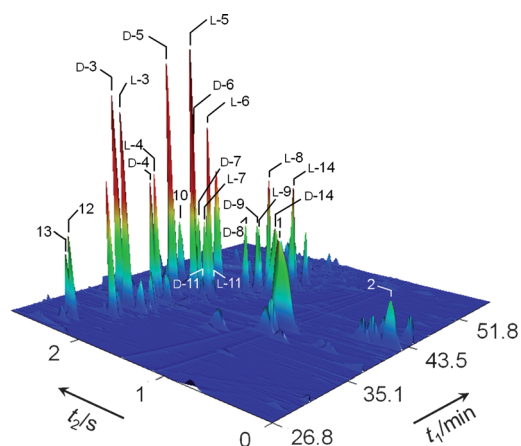


Abbildung 1. Ausschnitt eines zweidimensionalen enantioselektiven Gaschromatogramms, das im Murchison-Meteoriten detektierte Aminosäuren abbildet. Viele der gezeigten Aminosäuren sind chiral. 1: Glycin; 2: β -Alanin; 3: Alanin; 4: Isovalin; 5: α -Aminobuttersäure; 6: Valin; 7: α -Methylvalin; 8: Isoleucin; 9: *allo*-Isoleucin; 10: Prolin; 11: *tert*-Leucin; 12: *N*-Ethylglycin; 13: *N*-Methylalanin; 14: Leucin. Einzelionendetektion (SIM) auf 102, 116, 130, 144 und 158 amu; chromatographische Bedingungen finden sich in Lit. [12].

in einem weiten *ee*-Bereich in Meteoriten vorkommen. Dieser Bereich umfasst von 60 % *D-ee* für *allo*-Isoleucin^[23] bis hin zu 18 % *L-ee* für Isovalin;^[24] die *ee*-Werte variieren von Aminosäure zu Aminosäure wie auch für eine einzelne Aminosäure in verschiedenen Meteoriten und sogar in ein und demselben Meteoriten.^[25] Überraschenderweise wurden meteoritische Amine und Carbonsäuren, die einen ähnlichen chemischen Ursprung haben sollten wie Aminosäuren, jüngst als Racemate detektiert.^[26] Studien zur Verteilung von Enantiomeren in Hydroxycarbonsäuren lieferten weitere überraschende Ergebnisse: Milchsäure zeigte als einzige Hydroxysäure eine chirale Asymmetrie.^[27] Das offensichtliche Fehlen einer Konsistenz im Vorkommen von Enantiomerenverteilungen scheint einer allgemeingültigen Erklärung ihres Ursprungs entgegenzustehen. Derartige Erklärungen berücksichtigen die Rolle zirkular polarisierten ultravioletten Lichtes (UV-cpl),^[28] der Deracemisierung durch Alterungsprozesse in wässriger Phase^[29] und durch asymmetrische Effekte anorganischer Verbindungen innerhalb des Meteoriten^[30] oder, alternativ, ein komplexes Wechselspiel zwischen physikalisch-chemischen Eigenschaften, Synthesemechanismen und bislang unbekannten Symmetrie-brechenden Effekten.^[25]

2.2. Enantiomerenanreicherungen in Meteoriten: bis zu 18% *ee* in *L*-Isovalin

Seit der ersten Entdeckung durch Engel und Nagy^[31] stießen Daten zu Enantiomerenanreicherungen in meteoritischen Aminosäuren auf großes wissenschaftliches Interesse. In einem Extrakt des Murchison-Meteoriten wurde ein 30-prozentiger *L*-Enantiomerenüberschuss der Aminosäure Alanin nachgewiesen, die als einer der ersten Molekülbausteine des Lebens angesehen wird. Selbst wenn sich später herausstellte, dass es sich bei diesem Befund um Beiträge

Tabelle 1: Detektierte Enantiomerenüberschüsse von Aminosäuren in kohligen Meteoriten.

Aminosäure	L-ee (%)	Meteorit ^[a]
Isovalin	−1.0 bis +18.5 ^[24]	EET, LEW, LON, MN, MY, OR, QUE
Norvalin	−0.7 bis +3.7 ^[24b]	EET, LON, MN, OR, QUE
α-Methylnorvalin	2.8, 1.4 ^[33]	MN, MY
Valin	−0.4 bis +43.6 ^[24b, 34]	EET, LEW, LON, MN, MY, OR, QUE
α-Methylvalin	2.8, 1.0 ^[33]	MN, MY
α-Methylnorleucin	4.4, 1.8 ^[33]	MN, MY
Isoleucin	3.6 bis 50 ^[23]	EET, GRA LAP, ME, MIL, PCA, QUE
allo-Isoleucin	−60 bis −2.2 ^[23]	EET, GRA LAP, ME, MIL, PCA, QUE
α-Amino-α-methylheptansäure	7.0 ^[25]	MN
α-Amino-α,β-dimethylpentansäure	1.4 bis 5.2 ^[25]	MN, MY
allo-α-Amino-α,β-dimethylpentansäure	2.2 bis 10.4 ^[25]	MN, MY
α-Methylglutaminsäure	2 bis 3 ^[23]	MN

[a] EET: EET 92042; GRA: GRA 95229; LAP: LAP 02342; LEW: LEW 90500; LON: LON 94102; MN: Murchison; MY: Murray; OR: Orgueil; ME: MET 00426; MIL: MIL 07525; PCA: PCA 91082; QUE: QUE 99177.

proteinogenen Aminosäuren, die ihr α-Wasserstoffatom im Gleichgewicht in wässriger Phase verlieren und zurückerhalten können, wird von α-dialkylierten Aminosäuren angenommen, dass sie ihre ursprünglichen ee-Werte aufrechterhalten. Untersuchungen des Murchison-Meteoriten zu C₅- bis C₇-Aminosäuren, wie sie auf der Erde nur selten vorkommen, zeigten L-Enantiomerenüberschüsse für α-Amino-α,β-dimethylpentancarbonsäuren, Isovalin, Norvalin und α-Methylnorvalin,^[24, 25, 33] wohingegen β-Aminobuttersäure als racemisches Gemisch detektiert wurde.^[34]

Tabelle 1 gibt einen Überblick über publizierte ee-Werte von Aminosäuren in kohligen Meteoriten.

Isovalin ist diejenige chirale α-dialkylierte Aminosäure, die in Meteoriten am häufigsten vorkommt. Sie zeigt einen der höchsten berichteten ee-Werte (siehe Tabelle 1 und Abbildung 2).^[24] Pizzarello et al.^[24a] interpretierten die hohe L-Enantiomerenanreicherung als Folge eines besonderen Synthesewegs. Es wird generell angenommen, dass Aminosäuren in Meteoriten durch die Strecker-Synthese aus Aldehyden und Ketonen entstehen. In diesem Falle sollte die Enantiomerenanreicherung des Isovalins aus der Aldehydvorstufe hervorgegangen sein. Später fanden Glavin und Dworkin^[24b] einen direkten Zusammenhang zwischen Alterungsprozessen in wässriger Phase und der Amplifikation meteoritischer L-Isovalins. Wenig Zweifel bestehen am meteoritischen Ursprung der L-Enantiomerenanreicherung α-dialkylierter Aminosäuren, allerdings bleibt die Frage nach dessen genauer Ursache bislang ungelöst.

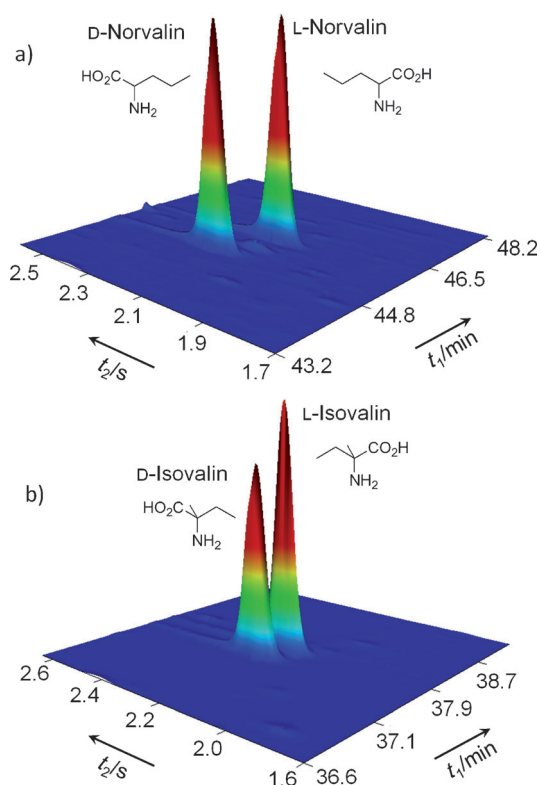


Abbildung 2. Ausschnitt aus einem zweidimensionalen enantioselektiven GC×GC-TOFMS-Gaschromatogramm, das a) racemische D- und L-Norvalin-Enantiomere ($ee_L = -0.04 \pm 0.39$) und b) enantiomerenangereicherte D- und L-Isovalin-Enantiomere ($ee_L = 4.61 \pm 0.83$), die in einer Probe des Murchison-Meteoriten identifiziert wurden, abbildet. SIM auf 144 amu; exakte chromatographische Bedingungen finden sich in Lit. [12].

einer Kontamination handelte,^[32] verdient diese Studie besondere Erwähnung als bahnbrechende Arbeit über die extraterrestrische Asymmetrie in chiralen Molekülen.

Nachfolgende Studien konzentrierten sich auf α-dialkylierte Aminosäuren, die in der Biosphäre nur sehr begrenzt vorkommen und langsam racemisieren. Im Unterschied zu

3. Untersuchungen zur Chiralität in simulierten Kometen

Unter Berücksichtigung der evolutionären Beziehung zwischen Meteoriten und IDPs mit ihren Eismänteln^[35] sollten ähnliche molekulare und chirale Signaturen (z.B. in Aminosäuren mitsamt deren ee-Werten) in Kometen zu erwarten sein. Bislang konnten jedoch nur kleine flüchtige Verbindungen im Koma von Kometen identifiziert werden. Das Fehlen derartiger Signaturen kann mit der unzureichenden Auflösung von Teleskopen hinsichtlich der Detektion refraktärer Verbindungen sowie mit dem Fehlen von flüssigem Wasser erklärt werden, das für präbiotische Reaktionen erforderlich ist.^[36] Die achirale Aminosäure Glycin wurde in einer Probe des Kometen Wild 2 nachgewiesen.^[37] Zum besseren Verständnis der molekularen und stereochemischen Zusammensetzung von ursprünglichem Kometenmaterial – und daher auch zu einem besseren Verständnis des absoluten Symmetriebruchs – wurden Laborstudien unter simulierten interstellaren Bedingungen wie auch In-situ-Analysen von Kometeneis erforderlich.

3.1. Organische Moleküle in simuliertem Kometeneis

Remote-Untersuchungen von Kometen sowie die Identifizierung refraktärer Verbindungen in Kometen und auf interstellarem Staub lieferten wichtige Erkenntnisse über das Eis eines Kometen. Diese Daten werden heute für experimentelle Methoden genutzt, die es ermöglichen, refraktäre wie auch gefrorene Kometenverbindungen zu reproduzieren, mitsamt deren chemischer, struktureller und morphologischer Charakteristik, wie sie im Kometen vermutet wird.^[38] Gemäß Greenbergs Kometenmodell, das eisummantelte Staubpartikel zugrunde legt,^[39] kondensieren kleine Moleküle aus der Gasphase unter Bildung eines Eismantels auf der kalten Oberfläche interstellarer Staubpartikel. Während der Kondensation werden Staubpartikel und Eismantel Energie in Form von UV-Photonen und kosmischer Strahlung ausgesetzt. Es wird angenommen, dass dabei freie Radikale gebildet werden, die in kondensierter Phase mit Nachbarmolekülen unter Bildung präbiotisch relevanter Moleküle wie Aminosäuren, Nukleinbasen und Zuckermolekülen^[40] reagieren (Abbildung 3). Die weitere Aggregation interstellarer Staubpartikel führt zur Bildung größerer Körper wie Kometen.

Die Nachstellung solcher Prozesse im Labor wird generell durchgeführt, indem eine Gasmischung bekannter interstellarer Verbindungen im Hochvakuum unter Bestrahlung mit UV-Licht oder mit geladenen Partikeln auf eine kalte Oberfläche kondensiert wird. Der in derartigen Experimenten gebildete organische Rückstand enthält wichtige Informationen über die angenommene Zusammensetzung eines Kometenkerns, eine Information, die durch Remote-Untersuchungen unzugänglich ist.

In Analoga interstellaren Eises wurde durch Bestrahlung mit UV-Licht und geladenen Partikeln eine beträchtliche Diversität organischer Verbindungen synthetisiert.^[41] Bernstein et al.^[42] detektierten Glycin, Alanin und Serin als Produkte nach saurer Hydrolyse eines Rückstands aus einer $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_3\text{OH}/\text{NH}_3/\text{CH}_3\text{CN}$ -Gasmischung im Verhältnis 20:2:1:1. In unabhängigen Experimenten identifizierten Muñoz Caro et al.^[43] 16 Aminosäuren im hydrolysierten und derivatisierten Rückstand nach UV-Bestrahlung einer $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_3\text{OH}/\text{NH}_3/\text{CO}/\text{CO}_2$ -Gasmischung im Verhältnis 2:1:1:1:1.

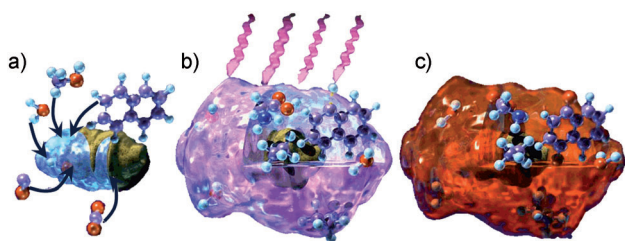


Abbildung 3. Entwicklungsphasen eines interstellaren Staubpartikels: a) Silicatischer Partikel werden von einer Eisschicht ummantelt, die aus flüchtigen Molekülen besteht, wie sie in der umgebenden Gasphase vorkommen (H_2O , CO_2 , CO , CH_3OH und NH_3). b) Während des Wachstums wird der entstehende Eismantel mit UV-Photonen bestrahlt; Radikale entstehen, und photochemische Reaktionen werden initiiert. c) Die Radikal-induzierten Reaktionen produzieren ein komplexes Netzwerk organischer Verbindungen, inklusive Aminosäuren. Adaptiert aus Lit. [28a].

Muñoz Caro et al. nutzten ^{13}C -Ausgangsverbindungen, um Kontaminationen als Quellen der organischen Moleküle ausschließen zu können. Weitere Experimente von Meinert et al.^[44] führten zu einer aktuellen Liste von 26 detektierten Aminosäuren, inklusive proteinogenen und nicht-proteinogenen Aminosäuren, Diaminosäuren sowie *N*-(2-aminoethyl)glycin. Alle hier genannten Aminosäuren wurden als Racemate identifiziert, da das System durch keinen chiralen Faktor beeinflusst worden war. Die Analyse der nicht-hydrolysierten Rückstände durch Briggs et al.^[45] resultierte in der Detektion von Glycin, der einfachsten Aminosäure (siehe auch Lit. [46]). Es wurde daher vorgeschlagen, dass die Produkte der photochemischen Reaktionen zunächst in eine makromolekulare Struktur eingebunden sind, aus der sie durch saure Hydrolyse freigesetzt werden. Außer Aminosäuren wurden in weiteren Mischungen simulierter interstellarer Eise auch Purine und Pyrimidine, Harnstoff und Polyole mitsamt anderen präbiotischen Molekülen nachgewiesen.^[47]

Die Mehrzahl der detektierten Verbindungen wurde ebenfalls in Meteoriten identifiziert. Daraus leitet sich die Frage ab, ob die chiralen Moleküle in Kometen eine ähnliche chirale Präferenz wie die chiralen Moleküle aus den weit mehr gealterten Meteoriten enthalten. Um diese Frage zu beantworten, stellen wir in den Abschnitten 3.2 und 4.1 Experimente vor, in denen präbiotische chirale Moleküle oder deren Ausgangsstoffe echt-chiralen Feldern wie cpl ausgesetzt wurden.

3.2. Enantiomerenüberschüsse in simuliertem Kometeneis

Es wurde vorgeschlagen, dass die Wechselwirkung von Materie mit zirkular polarisiertem Licht im UV-Spektralbereich eine mögliche Quelle zum Ursprung der Asymmetrie bei chiralen Biomolekülen darstellt (siehe Abschnitt 4). Diese Vorstellung impliziert ein Szenario, in dem der erste Symmetriebruch stattfand, als die große molekulare Wolke, aus der sich unser Sonnensystem geformt hat, cpl einer gegebenen Helizität ausgesetzt war.^[48] Diese Hypothese wurde untersucht, indem simuliertes interstellares Eis systematisch *rechts*- und *links*-UV-cpl unterzogen wurde.

Erste Versuche, eine absolute asymmetrische Synthese ausgehend von einer Eismischung aus H_2O , CH_3OH und NH_3 durchzuführen, die mit cpl einer Wellenlänge von $\lambda = 167$ nm bestrahlt wurde, resultierten in einem Enantiomerenüberschuss von 1 %, der innerhalb des instrumentellen Detektionslimits lag.^[49] Verbesserungen im experimentellen Ablauf unter Nutzung einer cpl-Wellenlänge von $\lambda = 187$ nm und dem Einsatz der mehrdimensionalen Gaschromatographie resultierten in einem ee_L -Wert von bis zu -1.34 %.^[50] Jüngste Studien von Modica et al.^[51] induzierten statistisch relevante ee -Werte in fünf Enantiomerenpaaren von Aminosäuren. Die höchste Enantiomerenanreicherung wurde dabei mit $ee_L = -2.54$ % für 2-Aminobuttersäure bestimmt. Es ist beachtenswert, dass die Vorzeichen der induzierten ee -Werte sowohl von der Helizität als auch von der Energie des eingesetzten cpl abhängen. Für alle fünf Aminosäuren wurde bei $\lambda = 121$ nm dasselbe ee -Vorzeichen induziert. Bezüglich der photochemisch induzierten Enantiomerenanreicherungen in

simulierten Eisproben lassen sich ähnliche Asymmetrien für Aminosäuren in Kometeneis erwarten.

Derartige Studien erlauben jedoch keine Rückschlüsse auf den Mechanismus der entstehenden Asymmetrie bei chiralen Aminosäuren. Zwischen den relevanten Mechanismen der absoluten asymmetrischen Photosynthese und der absoluten asymmetrischen Photolyse zu unterscheiden, bleibt schwierig.

4. Stereochemische Mechanismen zur Entstehung einer Enantiomerenanreicherung

Zur Entstehung einer ersten Enantiomerenanreicherung gibt es viele Theorien. Diese lassen sich unter Verwendung von Jacques Monods bekanntem Satz in „Zufall und Notwendigkeit“ oder alternativ in „zufällig versus determiniert“ unterscheiden.^[52] Die Zufallsschule schlägt vor, dass Homochiralität aus einem zufälligen symmetriebrechenden Ereignis hervorging, in dem die entgegengesetzte Händigkeit mit gleicher Wahrscheinlichkeit hätte entstehen können. Anhänger des Notwendigkeitsmodells bevorzugen einen Auswahlprozess zwischen Enantiomeren und eine einzigartige bestimmende Lösung zum Ursprung der molekularen chiralen Asymmetrie des Lebens. In diesem Abschnitt gruppieren wir die wichtigen Theorien zur *ee*-Entstehung auf Grundlage des jeweiligen chiralen Einflusses.

4.1. Enantiomerenanreicherung durch asymmetrische Photochemie

In der Photochemie werden cpl sowie ein parallel zur Lichtrichtung verlaufendes statisches Magnetfeld als echt-chirale Felder angesehen, die Enantiomerenüberschüsse in racemischen Mischungen zu induzieren vermögen.^[53] Beide Mechanismen wurden für den ursprünglichen Symmetriebruch in Biomolekülen vorgeschlagen.^[48,54]

Im cpl sind der elektrische Feldvektor E und der magnetische Feldvektor B konstant in ihrer Amplitude und verlaufen in Form von Rechts- oder Linksspiralen um die Achse des sich ausbreitenden Lichtes. Cpl kann zwischen zwei Enantiomeren unterscheiden, denn *rechts*- und *links*-cpl werden unterschiedlich absorbiert. Diese unterschiedliche Absorption ist Wellenlängen-abhängig und als zirkularer Dichroismus (CD) bekannt. Diese chiroptische Eigenschaft führt, wie in vielen Experimenten gezeigt werden konnte,^[55] zu einer bevorzugten Photolyse eines der beiden Enantiomere. Eine detaillierte Beschreibung des zugrundeliegenden Symmetrie-brechenden Mechanismus durch cpl findet sich in der Fachliteratur^[28,56] und ist in Abbildung 4 illustriert.

Es wird vermutet, dass extraterrestrische organische Moleküle vor ihrem Transport durch IDPs, Meteoriten oder Kometen auf die Erde interstellarem UV-cpl ausgesetzt waren und dadurch enantiomerenangereichert wurden; die Symmetrie wurde gebrochen. Kleine Enantiomerenüberschüsse mögen danach durch autokatalytische Prozesse bis nahe zur Homochiralität verstärkt worden sein. Die Detektion von cpl im infraroten Spektralbereich verschiedener

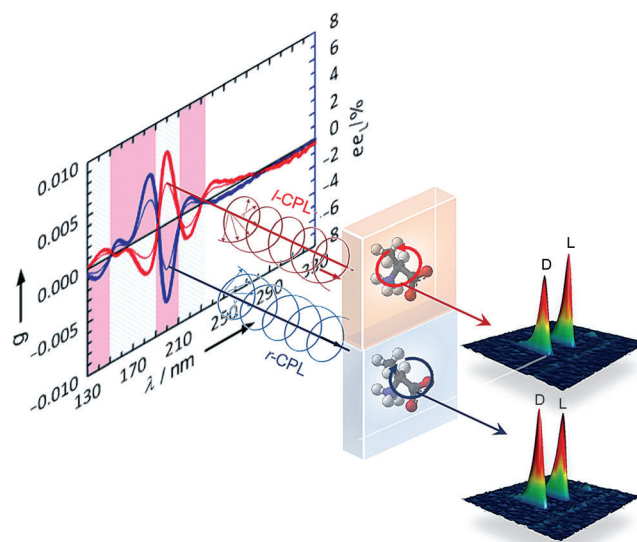


Abbildung 4. Photolytische Induzierung von Enantiomerenüberschüssen in racemischem Alanin. Die Wechselwirkung mit cpl ausreichender Energie lässt einen Überschuss des weniger photoabsorbierenden Enantiomers entstehen, da das photoabsorbierende Enantiomer stärker photolysiert wird. Höhe und Vorzeichen der induzierten Asymmetrie hängen von der Helizität des cpl, dessen Energie sowie der Photolysegeschwindigkeit ab. Hierin geht auch das Verhältnis zwischen differentieller Extinktion ($\Delta\epsilon$) der Enantiomere und dem Extinktionskoeffizienten (ϵ), eine Größe, die auch als Anisotropie $g = \Delta\epsilon/\epsilon$ bekannt ist, ein. Die Anisotropie hängt ihrerseits von der cpl-Wellenlänge ab. Anisotropiespektren enthalten Informationen über enantioselektive Photolyse. Sie ermöglichen es, eine Wellenlänge zur Induzierung hoher Enantiomerenüberschüsse auszuwählen sowie Vorzeichen und Höhe eines induzierten Enantiomerenüberschusses vorherzusagen.

Molekülwolken^[48d,57] lieferte weitere Unterstützung für dieses Szenario. Rechnungen zeigen, dass auch ultraviolett cpl, das Enantiomerenüberschüsse zu induzieren vermag, präsent ist,^[58] jedoch konnte UV-cpl wegen der hohen Absorption durch Staubpartikel in einer derartigen Umgebung noch nicht nachgewiesen werden.

Ein im statischen Magnetfeld gerichteter Strahl unpolarisierten Lichtes gilt als weiteres Beispiel eines echt-chiralen Einflusses. Ähnlich wie im cpl-Modell absorbieren die Enantiomere die parallel oder antiparallel zum Magnetfeld gerichtete Strahlung in unterschiedlicher Menge, ein Effekt, der als magnetochiraler Dichroismus (MD) bekannt ist. Es wurde gezeigt, dass der MD kleine Enantiomerenüberschüsse ($10^{-5}\%$) in besonderen chiralen ferromagnetischen Molekülen zu induzieren vermag.^[59] Die Häufigkeit sowohl magnetischer Felder als auch unpolarisierten Lichtes im Kosmos ließen Barron^[54] vorschlagen, dass MD-Effekte bei der abiotischen Entstehung von Enantiomerenüberschüssen durchaus ernst zu nehmen sind. Da der MD jedoch hohe magnetische Felder von bis zu 15 T erfordert und nur kleine Asymmetrien hervorbringt, vermuten Anhänger dieses Modells heute, dass meteoritische Enantiomerenanreicherungen entweder durch UV-cpl induziert worden sind, das durch gerichtete magnetische Felder mithilfe des Faraday-Effekts generiert wurde, oder aber durch andere direkte asymmetrische magneto-optische Effekte.^[60]

Es ist bemerkenswert, dass beide chiralen Einflüsse in Abhängigkeit von der Region im präsolaren Nebel entweder L- oder D-Enantiomerenüberschüsse produzieren, nicht jedoch, wenn über den gesamten Kosmos gemittelt wird. Auf Grundlage astronomischer^[48d,57] und jüngster experimenteller Befunde^[49,50,55] vermuten wir, dass der Ursprung der Asymmetrie bei chiralen Biomolekülen eine Konsequenz asymmetrischer photochemischer Effekte ist.

4.2. Enantiomerenanreicherung durch Kristallisation, Phasenübergang und Viedma-Reifung

Für Natriumchlorat-Lösungen war der Symmetriebruch infolge spontaner Kristallisation lange bekannt.^[61] Achirale Natrium- und Chlorat-Ionen kristallisieren in zwei voneinander getrennten festen Phasen in Form eines Racemates.^[62] Unter bestimmten Rührbedingungen kann Natriumchlorat jedoch in vielen Kristallen gleicher Chiralität ausfallen. Dieses Phänomen wurde später als Ergebnis von sekundären Nukleationskeimen interpretiert, verstärkt durch Rühren unter Nichtgleichgewichtsbedingungen.^[63]

2005 wurde bezüglich des Natriumchlorats ein neuer Symmetrie-brechender Mechanismus entdeckt. Nahe am Gleichgewicht, wo eben keine neuen Kristalle gebildet werden, entstand eine chirale Phase. Dieses Phänomen wird heute als Viedma-Reifung bezeichnet.^[64] Seine Anwendung auf proteinogene Aminosäuren unter präbiotisch plausiblen Bedingungen führte zu einer Asparaginsäure-Enantiomerenanreicherung von bis zu 99 %.^[64b] L-Asparaginsäure wurde daher vorgeschlagen, als Vorläufer linkshändiger Aminosäuren fungiert zu haben.^[65] Die Auswahl der Asparaginsäure war keinesfalls zufällig, zählt sie doch zu einer von zwei Aminosäuren, die die Bedingungen der Viedma-Reifung erfüllen. Diese Bedingungen sind 1) die Bildung von Konglomeratkristallen und 2) schnelle Racemisierung der Enantiomere in Lösung.

Derartige Bedingungen lassen wenig Raum für einen Symmetriebruch der weiteren 17 chiralen proteinogenen Aminosäuren. Besonders meteoritische α -dialkylierte Analoga racemisieren äußerst langsam. Ein Sublimationsverfahren, das kürzlich von Viedma et al. vorgestellt wurde,^[66] umfasst sowohl die Überführung einer racemischen Verbindung in ein racemisches Konglomerat als auch eine nachfolgende Enantiomerenanreicherung. Dieses Verfahren mag neue Wege zur Enantiomerenreinheit bislang nicht berücksichtigter Aminosäuren ebnen.

Unbenommen der Signifikanz von Symmetriebrüchen durch Kristallisation bieten aktuelle Daten nur eine unzureichende Erklärung für die ermittelten meteoritischen Enantiomerenüberschüsse. Insofern hat dieses Modell wenig astrophysikalische Relevanz, auch weil chirale Moleküle im Weltraum in eine makromolekulare Matrix eingebettet sind^[25] und dort nicht etwa in wässriger Lösung unter konstantem Rühren und Schmirgeln vorliegen. Weitere Studien zur Racematspaltung durch Sublimation und andere astrophysikalisch relevante Prozesse mögen in Zukunft neue Einblicke in diese Thematik geben.^[67]

4.3. Enantiomerenanreicherung durch die Schwache Wechselwirkung

Vor der Entdeckung der Paritätsverletzung durch die Schwache Wechselwirkung im Jahre 1956 wurde von allen fundamentalen Wechselwirkungen angenommen, dass sie symmetrisch sind.^[68] Die Paritätsverletzung beschreibt, dass das echte Spiegelbild eines Objektes oder eines Experiments energetisch nicht äquivalent mit dem Original ist.^[69] Durch den mit der Schwachen Wechselwirkung verbundenen β -Zerfall konnte gezeigt werden, dass radioaktive ^{60}Co -Kerne ausschließlich linkspolarisierte Elektronen emittieren, welche die Parität verletzen.^[70] Als Konsequenz dessen werden kleine Energiedifferenzen zwischen den Enantiomeren eines chiralen Moleküls angenommen.^[71] Dieser Energieunterschied konnte bislang nicht experimentell ermittelt werden. Er wurde in einer Größenordnung von 10^{-12} – 10^{-15}Jmol^{-1} berechnet,^[72] wobei Größe und Vorzeichen vom Konformer der chiralen Substanz abhängen. Wegen dieser Konformerabhängigkeit des Energieunterschiedes lässt sich nicht generell beantworten, welche Enantiomere bevorzugt gebildet werden. Quack^[73] betonte, selbst wenn es eine Rechts- oder Linkspräferenz chiraler Moleküle gäbe, so sei diese nicht zwingend mit der Entstehung der Homochiralität von Biomolekülen verknüpft.

Ein indirekter Weg, Enantiomerenanreicherungen über die Schwache Wechselwirkung zu erreichen, nutzt den Chiralitätstransfer von Spin-polarisierten Elektronen zu chiralen Molekülen. Chirale Moleküle werden durch β -Elektronen unterschiedlich schnell ionisiert, was ihre enantioselektive Degradation zur Folge haben kann. Dieser Effekt, der als „elektronischer zirkularer Dichroismus“ bezeichnet wird, wurde zuerst an den Enantiomeren von D- und L-Campher gemessen, die passierende Spin-polarisierte Elektronen nicht gleichartig abschwächen.^[74] Der Effekt wurde genutzt, um optische Aktivität in racemischem Leucin,^[75] Tryptophan^[76] und Alanin^[77] zu induzieren. Allerdings waren die kinetischen Energien der eingesetzten Spin-polarisierten Elektronen um Größenordnungen zu hoch, um eine effiziente Enantiomerdiskriminierende Absorption hervorzurufen.

Ulbricht und Vester^[78] schlugen 1962 vor, Bremsstrahlung zur enantioselektiven Wechselwirkung mit organischen Molekülen zu nutzen, die durch abgebremste Spin-polarisierte Elektronen entstanden ist. Jeder einzelne Schritt im Vester-Ulbricht-Mechanismus fand bis heute experimentelle Bestätigung. Erste erfolgversprechende Ergebnisse wurden durch Garay^[79] erhalten, der kleine Unterschiede in UV-Absorptionsspektren von D- und L-Tyrosin ermittelte, das über 18 Monate β -Strahlen und Bremsstrahlen aus $^{90}\text{SrCl}_2$ ausgesetzt wurde. Weiterführende Experimente ergaben sehr kleine^[80] oder keine^[81] asymmetrischen Effekte, waren widersprüchlich und konnten die Diskussion nicht weiterführen.^[82] Das Vester-Ulbricht-Szenario ist dadurch jedoch nicht diskreditiert; es mag während der interstellaren Evolution, in der zahlreiche β -Strahler zugegen waren, durchaus zu Enantiomerenanreicherungen beigetragen haben.^[28]

4.4. Verstärkung einer Enantiomerenanreicherung durch autokatalytische Prozesse

Ein kleiner, durch die oben beschriebenen Prozesse entstandener Enantiomerenüberschuss kann durch autokatalytische Prozesse bis zur Homochiralität verstärkt werden. Modelle zur Verstärkung einer Ungleichverteilung von Enantiomeren unterteilte Blackmond^[83] in Vorgänge, deren Kinetiken fern vom Gleichgewicht ablaufen, und solche, die Thermodynamik und Verhalten im Gleichgewichtszustand zeigen.

Das erste theoretische Modell zur spontanen Verstärkung einer Asymmetrie wurde 1953 von Frank vorgestellt.^[84] In diesem Modell wird ein großer Enantiomerenüberschuss in einer chemischen Reaktion generiert, in der ein Enantiomer seine eigene Entstehung katalysiert und gleichzeitig die Bildung des anderen Enantiomers unterdrückt. Experimentell wurde das Frank-Modell erstmals von Soai et al.^[85] bestätigt, indem ein 90-prozentiger Enantiomerenüberschuss von 5-Pyridylalkohol aus einem kleinen *ee*-Wert hervorging, indem der Alkohol mit Diisopropylzink und Pyrimidin-5-carboxaldehyd versetzt wurde. Diese Reaktion nutzt keine präbiotischen Bedingungen, ist jedoch ein wichtiges Beispiel für die absolute asymmetrische Synthese, bei der sich enantiomerenangereicherte Produkte bilden. Später wurde gezeigt, dass die Soai-Reaktion sehr empfindlich für kleine Enantiomerenüberschüsse ist, wie sie durch cpl-Bestrahlung induziert werden können.^[86] Die Kinetik der Soai-Reaktion wurde detailliert durch die Gruppen von Blackmond^[87] und Buhse^[88] aufgeklärt.

Ein weiteres Beispiel für das Frank-Modell ist die Verstärkung initialer Enantiomerenanreicherungen durch physikalische Prozesse wie Verdampfung, Kristallisation und Sublimation unter Bedingungen fern vom Gleichgewicht. Derartige Voraussetzungen erwiesen sich für Threonin,^[89] Asparaginsäure und Glutaminsäure^[90] sowie für Valine^[91] als hilfreich.

Die Autokatalyse unter Gleichgewichtsbedingungen findet sich in der von Viedma^[64b,92] beschriebenen Kristallisation. Auch Klusmann et al.^[93] etablierten die Kopplung eines Fest-flüssig-Phasenverhaltens mit der Katalyse von Aminosäuren und ermittelten einen thermodynamisch kontrollierten Mechanismus zur Asymmetrieverstärkung.

In Versuchen, die entgegengesetzte Chiralität von Nukleotiden und Aminosäuren miteinander zu verbinden, wurde vorgeschlagen, dass eine kleine Ungleichheit im D/L-Verhältnis von Aminosäuren eine wichtige Rolle bei der Entstehung und Verstärkung von *ee*-Werten in Nukleotid-Ausgangsverbindungen gespielt haben mag. Studien von Mathew et al.^[94] zeigten, dass Prolin die Bildungsgeschwindigkeit eines der beiden möglichen Enantiomere der Nukleotid-Ausgangsverbindungen erhöht. Weitere Studien dieser Gruppe zeigten, dass kleine initiale Enantiomerenüberschüsse von Aminosäuren die Entstehung von enantiomerenangereicherten Nukleotid-Ausgangsverbindungen kontrollieren, was einen Zugang zur homochiralen RNA eröffnet.^[95]

5. Das Chiralitätsmodul an Bord von Rosettas Landegerät Philae

Für das Verständnis des Ursprungs und der Evolution extraterrestrischer Moleküle, und besonders des Ursprungs der beobachteten chiralen Asymmetrie in Meteoriten, müssen die zugrundeliegenden Synthesemechanismen verstanden werden. Dieser Herausforderung stellt sich nun die Kometenmission Rosetta.

1993 wurde die Rosetta-Mission als „Planetary Cornerstone Mission“ der ESA bewilligt und 2004 gestartet. Nun hat das Rosetta-Raumschiff den Zielkometen 67P/C-G erreicht. Die Rosetta-Sonde^[1] besteht aus zwei Komponenten: dem Landegerät Philae und dem Rosetta-Orbiter. Beide Komponenten sind mit jeweils zehn Instrumenten ausgestattet, die dem Erreichen der Missionsziele dienen. Am 12. November 2014 koppelte das Philae-Landegerät vom Orbiter ab, um erste wissenschaftliche In-situ-Untersuchungen auf dem Kern des Kometen durchzuführen (Abbildung 5).

Nach erfolgter Landung entnimmt ein Bohrsystem (SD-2) Proben aus einer Tiefe von maximal 23 cm und verteilt sie an Instrumente, die Untersuchungen zur chemischen Zusammensetzung, Dichte, Oberflächenhärte, Porosität, Struktur, Eisphase und den thermischen Eigenschaften durchführen. Unter diesen Instrumenten findet sich auch das „Cometary Sampling and Composition“- (COSAC)-Instrument^[96], das stereochemische Untersuchungen vornehmen wird. COSAC besteht aus einem Multisäulen-Gaschromatographen (GC) und einem Flugzeit-Massenspektrometer (TOFMS), die mit einem Elektroniksystem verbunden sind, das ferngesteuert werden kann. Das GC-System enthält ein Set aus acht parallel geschalteten Kapillartrennsäulen und zwei Typen von Pyrolyseöfen. Die Trennsäulen nutzen verschiedene Trennphasen, Filmdicken, Durchmesser und Längen. Drei von ihnen ermöglichen es, chirale organische Moleküle zu trennen. COSAC ist das erste Instrument überhaupt, das in den Weltraum gesandt wurde, um Chiralitätsmessungen durchzuführen.^[97]

Basierend auf Fernerkundungen,^[36] vorherigen Fly-by-Missionen^[2–5] und Simulationen von interstellarem Eis^[42,43,45,49–51] werden Kometenkerne als „dreckige Schnellbälle“ angesehen, die einen hohen Anteil von Staubpartikeln,



Abbildung 5. Computergraphik des Rosetta-Landegeräts Philae auf der Oberfläche des Kerns des Kometen 67P/Churyumov-Gerasimenko. Philae ist mit einem enantioselektiven GC-MS ausgestattet, das drei chirale stationäre Phasen enthält. Abbildung: ESA.

organischen Molekülen und Eis aufweisen. Ziel des COSAC-Instrumentes ist es, die molekulare und stereochemische Zusammensetzung dieses „dreieckigen Schneeballs“ zu erkunden. Vor der chromatographischen Trennung kann die Probe des Kometen mithilfe von DMF-DMA^[98] derivatisiert werden, um refraktäre Moleküle durch Methylierung in flüchtige Verbindungen zu überführen. Nach der chromatographischen Trennung werden die Analyten in das TOFMS überführt, wo sie ionisiert werden und charakteristische spektrale Signale zur Strukturaufklärung liefern.

Das Interesse am COSAC-Instrument richtet sich auch auf die Trennung und Quantifizierung chiraler organischer Moleküle.^[99] Die Liste der Rosetta-relevanten chiralen Moleküle umfasst Kohlenwasserstoffe, Amine, Alkohole, Diole, Carbonsäuren und Aminosäuren.^[97–100] Die für das COSAC-Chiralitätsmodul zuständigen Wissenschaftler gehen von der begründbaren Annahme aus, dass das Modul partielle Enantiomerenüberschüsse in chiralen Molekülen zu identifizieren vermag, die aus der Wechselwirkung zwischen dem Eis des Kometen und extraterrestrischen chiralen Feldern resultieren.^[28] Ein identischer oder ähnlicher Überschuss von L-konfigurierten Molekülen, wie sie in Meteoriten gefunden wurden, wird die Annahme stützen, dass chirale organische Moleküle durch Kometen und andere kleine interplanetare Körper auf die frühe Erde transportiert wurden. Das organische Inventar wäre interstellaren und präsolaren Ursprungs und stammte aus der molekularen Wolke, aus der sich das Sonnensystem formte. Weil die physikalisch-chemischen Mechanismen, die der Entstehung eines Enantiomerenüberschusses zugrunde liegen, heute noch nicht vollständig geklärt sind, wird erwartet, dass die Ergebnisse des COSAC-Experiments einen wichtigen Teil dazu beitragen werden, das Puzzle der Entstehung der Homochiralität des Lebens auf der Erde zu lösen.

6. Zusammenfassung und Ausblick

Die maßgeblichen, astrobiologisch relevanten Hypothesen zum Ursprung der biomolekularen Asymmetrie gehen von einer kleinen Asymmetrie aus, die durch photochemische Effekte, Paritätsverletzung oder Phasenübergänge entstanden ist und auf die frühe Erde transportiert wurde, wo sie durch autokatalytische Prozesse verstärkt wurde. Der zentrale Schritt – der Symmetriebruch – hat Wissenschaftler seit mehr als 50 Jahren beschäftigt. In Bezug auf die durchgeführten Experimente von simuliertem interstellarem Eis und auf die enantioselektiven Analysen von Meteoritenproben kann UV-cpl als ein ernstzunehmender Kandidat als ursprünglicher asymmetrischer Einfluss angesehen werden. Alternativen sollten nicht übersehen werden. Die seit langem erwarteten Ergebnisse von Rosettas Chiralitätsmodul werden – so unsere Hoffnung – wichtige Einblicke in die Zusammensetzung präbiotischer Moleküle und deren Stereochemie geben. Die Detektion präbiotischer Moleküle in Kometen wäre ein wichtiger Schritt zum Verständnis von Bildung und Evolution homochiralen Lebens.

Wir danken Fred Goesmann und dem Rosetta-COSAC-Team, Laurent Nahon (Synchrotron SOLEIL) und Soeren Hoffmann (Synchrotron Aarhus University). Wir danken für die finanzielle Unterstützung durch die ANR (ANR-12-IS07-0006), die Royal Society (Royal Society University Research Fellowship und International Exchange Grant) und das CNES zu UV-CPL-Bestrahlungsexperimenten von Eisproben.

Eingegangen am 22. September 2014

Online veröffentlicht am 27. November 2014

- [1] U. J. Meierhenrich, *Comets and Their Origin – the Tool to Decipher a Comet*, Wiley-VCH, Weinheim, **2015**.
- [2] a) H. Keller et al., *Nature* **1986**, 321, 320–326; b) R. Sagdeev et al., *Nature* **1986**, 321, 262–266.
- [3] L. Soderblom et al., *Science* **2002**, 296, 1087–1091.
- [4] D. Brownlee et al., *Science* **2006**, 314, 1711–1716.
- [5] M. F. A'Hearn et al., *Science* **2005**, 310, 258–264.
- [6] E. Gibney, *Nature* **2014**, 505, 269–270.
- [7] a) S. L. Miller, *Science* **1953**, 117, 528–529; b) T. M. McCollom, *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.* **2013**, 41, 207–229.
- [8] a) G. Schlesinger, S. Miller, *J. Mol. Evol.* **1983**, 19, 383–390; b) K. Kobayashi, T. Ogawa, H. Tonishi, T. Kaneko, Y. Takano, J.-I. Takahashi, T. Saito, Y. Muramatsu, S. Yoshida, Y. Utsumi, *Electron. Commun. Jpn.* **2008**, 91, 15–21.
- [9] C. Chyba, C. Sagan, *Nature* **1992**, 355, 125–132.
- [10] a) J. R. Cronin, S. Pizzarello, J. S. Frye, *Geochim. Cosmochim. Acta* **1987**, 51, 299–303; b) T. J. Wdowiak, G. C. Flickinger, J. R. Cronin, *Astrophys. J.* **1988**, 328, L75–79.
- [11] a) R. L. Levy, M. A. Grayson, C. J. Wolf, *Geochim. Cosmochim. Acta* **1973**, 37, 467–483; b) R. Hayatsu, R. E. Winans, R. G. Scott, R. L. McBeth, P. M. Leon, M. H. Studier, *Science* **1980**, 207, 1202–1204.
- [12] C. Meinert, U. J. Meierhenrich, *ChemPlusChem* **2014**, 79, 781–785.
- [13] a) K. L. Pering, C. Ponnampertuma, *Science* **1971**, 173, 237–239; b) B. P. Basile, B. S. Middleditch, J. Oró, *Org. Geochem.* **1984**, 5, 211–216.
- [14] a) K. Kvenvolden, J. Lawless, K. Pering, E. Peterson, J. Flores, C. Ponnampertuma, I. R. Kaplan, C. Moore, *Nature* **1970**, 228, 923–926; b) J. R. Cronin, S. Pizzarello, *Geochim. Cosmochim. Acta* **1990**, 54, 2859–2868.
- [15] 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.
- [16] a) A. Shimoyama, C. Ponnampertuma, K. Yanai, *Nature* **1979**, 282, 394–396; b) J. R. Cronin, S. Pizzarello, G. U. Yuen, *Geochim. Cosmochim. Acta* **1985**, 49, 2259–2265; c) J. R. Cronin, S. Pizzarello, *Geochim. Cosmochim. Acta* **1986**, 50, 2419–2427; d) G. W. Cooper, J. R. Cronin, *Geochim. Cosmochim. Acta* **1995**, 59, 1003–1015.
- [17] N. R. Lerner, G. W. Cooper, *Geochim. Cosmochim. Acta* **2005**, 69, 2901–2906.
- [18] G. A. Jungclaus, G. U. Yuen, C. B. Moore, J. G. Lawless, *Meteoritics* **1976**, 11, 231–237.
- [19] a) J. G. Lawless, B. Zeitman, W. E. Pereira, R. E. Summons, A. M. Duffield, *Nature* **1974**, 251, 40–42; b) E. T. Peltzer, J. L. Bada, *Nature* **1978**, 272, 443–444; c) J. G. Lawless, G. U. Yuen, *Nature* **1979**, 282, 396–398; d) G. Yuen, N. Blair, D. J. Des-Marias, S. Chang, *Nature* **1984**, 307, 252–254; e) J. R. Cronin, S. Pizzarello, S. Epstein, R. V. Krishnamurthy, *Geochim. Cosmochim. Acta* **1993**, 57, 4745–4752.
- [20] a) P. G. Stoks, A. W. Schwartz, *Nature* **1979**, 282, 709–710; b) Z. Martins, O. Botta, M. L. Fogel, M. A. Sephton, D. P.

- Glavin, J. S. Watson, J. P. Dworkin, A. W. Schwartz, P. Ehrenfreund, *Earth Planet. Sci. Lett.* **2008**, *270*, 130–136.
- [21] G. Cooper, N. Kimmich, W. Belisle, J. Sarinana, K. Brabham, L. Garrel, *Nature* **2001**, *414*, 879–883.
- [22] a) O. Botta, J. L. Bada, *Surveys Geophys.* **2002**, *23*, 411–467; b) M. A. Sephton, *Nat. Prod. Rep.* **2002**, *19*, 292–311; c) Z. Martins, M. A. Sephton in *Amino Acids, Peptides and Proteins in Organic Chemistry* (Hrsg.: A. B. Hughes), Wiley, Weinheim, **2009**, S. 2–42.
- [23] a) S. Pizzarello, D. L. Schrader, A. A. Monroe, D. S. Lauretta, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2012**, *109*, 11949–11954; b) J. E. Elsila, D. P. Glavin, J. P. Dworkin, Z. Martins, J. L. Bada, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2012**, *109*, E3288.
- [24] a) S. Pizzarello, M. Zolensky, K. A. Turk, *Geochim. Cosmochim. Acta* **2003**, *67*, 1589–1595; b) D. P. Glavin, J. P. Dworkin, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2009**, *106*, 5487–5492.
- [25] S. Pizzarello, T. L. Groy, *Geochim. Cosmochim. Acta* **2011**, *75*, 645–656.
- [26] a) J. C. Aponte, M. R. Alexandre, Y. Wang, A. J. Brearley, C. M. O. D. Alexander, Y. Huang, *Geochim. Cosmochim. Acta* **2011**, *75*, 2309–2323; b) J. C. Aponte, J. P. Dworkin, J. E. Elsila, *Geochim. Cosmochim. Acta* **2014**, *141*, 331–345.
- [27] S. Pizzarello, Y. Wang, G. M. Chaban, *Geochim. Cosmochim. Acta* **2010**, *74*, 6206–6217.
- [28] a) U. J. Meierhenrich, *Amino Acids and the Asymmetry of Life*, Springer, Heidelberg, **2008**; b) A. Guijarro, M. Yus, *The Origin of Chirality in the Molecules of Life*, Royal Society of Chemistry, Cambridge, **2009**.
- [29] D. W. Deamer, R. Dick, W. Thiemann, M. Shinitzky, *Chirality* **2007**, *19*, 751–763.
- [30] S. Pizzarello, *Antarct. Meteorite Res.* **2003**, *17*, 65.
- [31] M. H. Engel, B. Nagy, *Nature* **1982**, *296*, 837–840.
- [32] S. Pizzarello, J. R. Cronin, *Nature* **1998**, *394*, 236–236.
- [33] S. Pizzarello, J. R. Cronin, *Geochim. Cosmochim. Acta* **2000**, *64*, 329–338.
- [34] J. R. Cronin, S. Pizzarello, *Science* **1997**, *275*, 951–955.
- [35] E. Anders, E. Zinner, *Meteoritics* **1995**, *28*, 490–514.
- [36] D. Despois, H. Cottin in *Lectures in Astrobiology* (Hrsg.: M. Gargaud, B. Barbier, H. Martin, J. Reisse), Springer, Heidelberg, **2005**, S. 289–352.
- [37] a) S. A. Sandford et al., *Science* **2006**, *314*, 1720–1724; b) J. E. Elsila, D. P. Glavin, J. P. Dworkin, *Meteorit. Planet. Sci.* **2009**, *44*, 1323.
- [38] L. Colangeli, J. R. Brucato, A. Bar-Nun, R. L. Hudson, M. H. Moore, *Comets II* (Hrsg.: M. C. Festou, H. U. Keller, H. A. Weaver), University of Arizona Press, Tucson, **2004**, S. 695–717.
- [39] a) J. M. Greenberg in *Comets* (Hrsg.: L. L. Wilkening), University of Arizona Press, Tucson, **1982**, S. 131–163; b) J. M. Greenberg, *Origin Life* **1984**, *14*, 25–36; c) J. M. Greenberg, *Nature* **1986**, *321*, 385–385; d) J. M. Greenberg, A. Kouchi, W. Nissán, H. Irth, J. v. Paradijs, M. d. Groot, W. Hemsén, *J. Biol. Phys.* **1994**, *20*, 61–70.
- [40] a) R. T. Garrod, S. L. W. Weaver, A. J. E. Herbst, *Astrophys. J.* **2008**, *682*, 283–302; b) W. W. Duley, *Astrophys. J.* **2000**, *528*, 841–848; c) M. H. Moore, B. Donn, R. Khanna, M. F. A'Hearn, *Icarus* **1983**, *54*, 388–405.
- [41] a) G. Strazzulla, *Adv. Space Res.* **1997**, *19*, 1077–1084; b) G. Strazzulla, G. A. Baratta, R. E. Johnson, B. Donn, *Icarus* **1991**, *91*, 101–104; c) L. J. Allamandola, S. A. Sandford, G. J. Valero, *Icarus* **1988**, *76*, 225–252; d) H. Cottin, M. H. Moore, Y. Benilan, *Astrophys. J.* **2003**, *590*, 874–881.
- [42] M. P. Bernstein, J. P. Dworkin, S. A. Sandford, G. W. Cooper, L. J. Allamandola, *Nature* **2002**, *416*, 401–403.
- [43] G. M. Muñoz Caro, U. J. Meierhenrich, W. A. Schutte, B. Barbier, A. A. Segovia, H. Rosenbauer, W. H. P. Thiemann, A. Brack, J. M. Greenberg, *Nature* **2002**, *416*, 403–406.
- [44] C. Meinert, J.-J. Filippi, P. de Marcellus, L. Le Sergeant d'Hendecourt, U. J. Meierhenrich, *ChemPlusChem* **2012**, *77*, 186–191.
- [45] R. Briggs, G. Ertem, J. P. Ferris, J. M. Greenberg, P. J. McCain, C. X. Mendoza-Gomez, W. Schutte, *Origin Life* **1992**, *22*, 287–307.
- [46] a) U. J. Meierhenrich, G. M. Muñoz Caro, W. A. Schutte, W. H. P. Thiemann, B. Barbier, A. Brack, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 4895–4900; b) C. N. Matthews, R. D. Minard, *Farraday Discuss.* **2006**, *133*, 393–401.
- [47] a) M. Nuevo, J. H. Bredeho, U. J. Meierhenrich, L. d'Hendecourt, W. H.-P. Thiemann, *Astrobiology* **2010**, *10*, 245–256; b) M. Nuevo, S. N. Milam, S. A. Sandford, *Astrobiology* **2012**, *12*, 295–314.
- [48] a) E. Rubenstein, W. A. Bonner, H. P. Noyes, G. S. Brown, *Nature* **1983**, *306*, 118–118; b) W. A. Bonner, E. Rubenstein, *Biosystems* **1987**, *20*, 99–111; c) W. A. Bonner, *Origins Life Evol. Biospheres* **1991**, *21*, 59–111; d) J. Bailey, A. Chrysostomou, J. H. Hough, T. M. Gledhill, A. McCall, S. Clark, F. Ménard, M. Tamura, *Science* **1998**, *281*, 672–674.
- [49] M. Nuevo, U. J. Meierhenrich, G. M. Muñoz Caro, E. Dartois, L. d'Hendecourt, D. Deboffe, G. Auger, D. Blanot, J. H. Bredehoft, L. Nahon, *Astron. Astrophys.* **2006**, *457*, 741–751.
- [50] P. de Marcellus, C. Meinert, M. Nuevo, J.-J. Filippi, G. Danger, D. Deboffe, L. Nahon, L. d'Hendecourt, U. J. Meierhenrich, *Astrophys. J. Lett.* **2011**, *727*, L27.
- [51] P. Modica, C. Meinert, P. de Marcellus, L. Nahon, U. J. Meierhenrich, L. Le Sergeant d'Hendecourt, *Astrophys. J.* **2014**, *788*, 79–90.
- [52] J. Monod, *Le Hasard et la Nécessité. Essai sur la philosophie naturelle de La biologie moderne*, Seuil ed., Paris, **1970**.
- [53] a) L. D. Barron, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 5539–5542; b) M. Avalos, R. Babiano, P. Cintas, J. L. Jiménez, J. C. Palacios, L. D. Barron, *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 2391–2404; c) L. Barron, *Chem. Soc. Rev.* **1986**, *15*, 189–223.
- [54] L. D. Barron, *Nature* **2000**, *405*, 895–896.
- [55] a) U. J. Meierhenrich, L. Nahon, C. Alcaraz, J. H. Bredehoft, S. V. Hoffmann, B. Barbier, A. Brack, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 5630–5634; *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 5774–5779; b) U. J. Meierhenrich, J. J. Filippi, C. Meinert, S. V. Hoffmann, J. H. Bredehoft, L. Nahon, *Chem. Biodiversity* **2010**, *7*, 1651–1659; c) U. J. Meierhenrich, J.-J. Filippi, C. Meinert, S. V. Hoffmann, J. H. Bredehoft, L. Nahon in *D-Amino Acids in Chemistry, Life Sciences, and Biotechnology* (Hrsg.: H. Brückner, N. Fujii), Wiley-VCH, Weinheim, **2011**, S. 341–349.
- [56] a) A. C. Evans, C. Meinert, C. Giri, F. Goesmann, U. J. Meierhenrich, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 5447–5458; b) C. Meinert, P. de Marcellus, L. Le Sergeant d'Hendecourt, L. Nahon, N. C. Jones, S. V. Hoffmann, J. H. Bredehoft, U. J. Meierhenrich, *Phys. Life Rev.* **2011**, *8*, 307–330; c) C. Meinert, J. H. Bredehoft, J. J. Filippi, Y. Baraud, L. Nahon, F. Wien, N. C. Jones, S. V. Hoffmann, U. J. Meierhenrich, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 4484–4487; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 4562–4565; d) C. Meinert, S. V. Hoffmann, P. Cassam-Chenaï, A. C. Evans, C. Giri, L. Nahon, U. J. Meierhenrich, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 210–214; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 214–218; e) A. C. Evans, C. Meinert, J. H. Bredehoft, C. Giri, N. C. Jones, S. V. Hoffmann, U. J. Meierhenrich in *Differentiation of Enantiomers II*, Bd. 341 (Hrsg.: V. Schurig), Springer, Berlin, **2013**, S. 271–299.
- [57] J. Kwon, M. Tamura, P. W. Lucas, J. Hashimoto, N. Kusakabe, R. Kandori, Y. Nakajima, T. Nagayama, T. Nagata, J. H. Hough, *Astrophys. J. Lett.* **2013**, *765*, L6.
- [58] T. Fukue, M. Tamura, R. Kandori, N. Kusakabe, J. Hough, J. Bailey, D. B. Whittet, P. Lucas, Y. Nakajima, J. Hashimoto, *Origins Life Evol. Biospheres* **2010**, *40*, 335–346.
- [59] G. Rikken, E. Raupach, *Nature* **2000**, *405*, 932–935.

- [60] a) G. L. J. A. Rikken, E. Raupach, *Phys. Rev. E* **1998**, 58, 5081–5084; b) G. L. J. A. Rikken in *Chiral Photochemistry* (Hrsg.: Y. Inoue, V. Ramamurthy, M. Dekker) CRC Press, New York, **2004**, S. 107.
- [61] D. K. Kondepudi, R. J. Kaufman, N. Singh, *Science* **1990**, 250, 975–976.
- [62] W. S. Kipping, W. J. Pope, *J. Chem. Soc. Trans.* **1898**, 73, 606–617.
- [63] J. M. McBride, R. L. Carter, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 293–295; *Angew. Chem.* **1991**, 103, 298–300.
- [64] a) C. Viedma, *Phys. Rev. Lett.* **2005**, 94, 065504; b) C. Viedma, J. E. Ortiz, T. de Torres, T. Izumi, D. G. Blackmond, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 15274–15275.
- [65] T. Lee, Y. K. Lin, *Cryst. Growth Des.* **2010**, 10, 1652–1660.
- [66] C. Viedma, W. L. Noorduin, J. E. Ortiz, T. de Torres, P. Cintas, *Chem. Commun.* **2011**, 47, 671–673.
- [67] P. Cintas, C. Viedma, *Chirality* **2012**, 24, 894.
- [68] T. D. Lee, C. N. Yang, *Phys. Rev.* **1956**, 104, 254–258.
- [69] L. D. Barron, *Rend. Fis. Acc. Lincei* **2013**, 24, 179–189.
- [70] C. S. Wu, E. Ambler, R. W. Hayward, D. D. Hoppes, R. P. Hudson, *Phys. Rev.* **1957**, 105, 1413–1415.
- [71] a) Y. Yamagata, *J. Theor. Biol.* **1966**, 11, 495–498; b) R. Wessendrup, J. K. Laerdahl, R. N. Compton, P. Schwerdtfeger, *J. Phys. Chem. A* **2003**, 107, 6668–6673.
- [72] R. Berger in *Theoretical and Computational Chemistry, Vol. 14* (Hrsg.: S. Peter), Elsevier, Amsterdam, **2004**, S. 188–288.
- [73] M. Quack, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 4618–4630; *Angew. Chem.* **2002**, 114, 4812–4825.
- [74] D. Campbell, P. Farago, *J. Phys. B* **1987**, 20, 5133.
- [75] W. A. Bonner, M. A. van Dort, M. R. Yearian, H. D. Zeman, G. C. Li, *Isr. J. Chem.* **1976**, 15, 89–95.
- [76] W. Darge, I. Laczkó, W. Thiemann, *Nature* **1976**, 261, 522–524.
- [77] a) M. Akaboshi, M. Noda, K. Kawai, H. Maki, K. Kawamoto, *Origins Life* **1979**, 9, 181–186; b) M. Akaboshi, M. Noda, K. Kawai, H. Maki, K. Kawamoto, *Origins Life* **1982**, 12, 395–399.
- [78] a) T. Ulbricht, F. Vester, *Tetrahedron* **1962**, 18, 629–637; b) T. L. V. Ulbricht, *Origins Life* **1975**, 6, 303–315.
- [79] A. Garay, *Nature* **1968**, 219, 338–340.
- [80] a) W. A. Bonner, *J. Mol. Evol.* **1974**, 4, 23–39; b) D. W. Gidley, A. Rich, J. V. House, P. W. Zitzewitz, *Nature* **1982**, 297, 639–643.
- [81] a) W. A. Bonner, Y. Liang, *J. Mol. Evol.* **1984**, 21, 84–89; b) L. A. Hodge, F. B. Dunning, G. K. Walters, R. H. White, G. J. Schroepfer, *Nature* **1979**, 280, 250–252.
- [82] A. S. Garay, J. A. Ahigren-Beckendorf, *Nature* **1990**, 346, 451–453.
- [83] D. G. Blackmond, *Cold Spring Harbor Perspect. Biol.* **2010**, 2, a002147.
- [84] F. C. Frank, *Biochim. Biophys. Acta* **1953**, 11, 459–463.
- [85] K. Soai, T. Shibata, H. Morioka, K. Choji, *Nature* **1995**, 378, 767–768.
- [86] a) T. Shibata, J. Yamamoto, N. Matsumoto, S. Yonekubo, S. Osanai, K. Soai, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 12157–12158; b) K. Soai, T. Shibata, I. Sato, *Acc. Chem. Res.* **2000**, 33, 382–390.
- [87] a) D. G. Blackmond, *Tetrahedron: Asymmetry* **2006**, 17, 584–589; b) D. G. Blackmond, C. R. McMillan, S. Ramdeehul, A. Schorm, J. M. Brown, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 10103–10104.
- [88] J. R. Islas, D. Lavabre, J.-M. Grevy, R. H. Lamonedá, H. R. Cabrera, J.-C. Micheau, T. Buhse, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2005**, 102, 13743–13748.
- [89] D. D. Medina, A. Gedanken, Y. Mastai, *Chem. Eur. J.* **2011**, 17, 11139–11142.
- [90] C. Viedma, *Origins Life Evol. Biospheres* **2001**, 31, 501–509.
- [91] M. Levine, C. S. Kenesky, D. Mazori, R. Breslow, *Org. Lett.* **2008**, 10, 2433–2436.
- [92] C. Viedma, *Astrobiology* **2007**, 7, 312–319.
- [93] M. Klusmann, H. Iwamura, S. P. Mathew, D. H. Wells, U. Pandya, A. Armstrong, D. G. Blackmond, *Nature* **2006**, 441, 621–623.
- [94] S. P. Mathew, H. Iwamura, D. G. Blackmond, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 3317–3321; *Angew. Chem.* **2004**, 116, 3379–3383.
- [95] J. E. Hein, E. Tse, D. G. Blackmond, *Nat. Chem.* **2011**, 3, 704–706.
- [96] a) F. Goesmann, H. Rosenbauer, R. Roll, C. Szopa, F. Raulin, R. Sternberg, G. Israel, U. Meierhenrich, W. Thiemann, G. Muñoz-Caro, *Space Sci. Rev.* **2007**, 128, 257–280; b) F. Goesmann, H. Rosenbauer, R. Roll, H. Böhnhardt, *Astrobiology* **2005**, 5, 622–631.
- [97] W. H.-P. Thiemann, U. Meierhenrich, *Origins Life Evol. Biospheres* **2001**, 31, 199–210.
- [98] U. Meierhenrich, W. H.-P. Thiemann, H. Rosenbauer, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2001**, 60, 13–26.
- [99] W.-P. Thiemann, H. Rosenbauer, U. Meierhenrich, *Adv. Space Res.* **2001**, 27, 323–328.
- [100] a) U. J. Meierhenrich, W. H. P. Thiemann, F. Goesmann, R. Roll, H. Rosenbauer, *Chirality* **2001**, 13, 454–457; b) U. J. Meierhenrich, M. J. Nguyen, B. Barbier, A. Brack, W. H. P. Thiemann, *Chirality* **2003**, 15, S13–S16; c) C. Giri, F. Goesmann, C. Meinert, A. C. Evans, U. J. Meierhenrich in *Biochirality*, Springer, Heidelberg **2013**, S. 41–82.