"Rechts" und "Links" im Makro-, Mikro-, Nano-, Pico-, und Femto-Kosmos

Autor(en): **Zelewsky, Alexander von**

Objekttyp: **Article**

Zeitschrift: **Bulletin de la Société Fribourgeoise des Sciences Naturelles = Bulletin der Naturforschenden Gesellschaft Freiburg**

Band (Jahr): **94 (2005)**

PDF erstellt am: **03.05.2024**

Persistenter Link: https://doi.org/10.5169/seals-308858

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.
Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.
Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

Ein Dienst der *ETH-Bibliothek*
ETH Zürich, Rämistrasse 101, 8092 Zürich, Schweiz, www.library.ethz.ch

http://www.e-periodica.ch

"Rechts" und "Links" im Makro-, Mikro-, Nano-, Pico- und Femto-Kosmos.

Vortrag vom 28.10.2004

ALEXANDER VON ZELEWSKY
Departement Chemie, Universität Freiburg
E-mail: alexander.vonzelewsky@unifr.ch

Zusammenfassung

Rechts und *links* sind zwei Begriffe aus dem täglichen Leben, die in einer etwas eingehenderen Analyse zu einer Fülle von wissenschaftlichen Fragestellungen führen, welche zum Teil beantwortet werden können zum Teil aber auch heute noch Gegenstand von Forschungsarbeiten sind. Darüber hinaus sind Kenntnisse über links und rechts nicht nur im Strassenverkehr, sondern auch in der Synthese neuer Heilmittel überlebenswichtig. Im Makrobereich kennen wir viele Gegenstände und Strukturen, welche durch die Begriffe rechts und links charakterisiert werden können: Hände, Schrauben, Bewegung der Uhrzeiger, etc. Nach LORD KELVIN wird solchen Objekten die Qualität der *Chiralität* zugeordnet. Im Bereich der Moleküle spielt die Chiralität eine sehr bedeutende Rolle, insbesondere bei Naturstoffen, aber auch bei vielen im Labor synthetisierten Substanzen. Naturstoffe, die aus chiralen Molekülen bestehen (Zucker, Aminosäuren etc.), kommen nur in einer der beiden möglichen spiegelbildlich symmetrischen Formen vor. Man nennt dies die *Homochiralität* der Naturstoffe, deren Ursprung bis heute nicht geklärt ist.

Abstract

Right and *left* are two concepts from daily life, which lead to a surprisingly rich spectrum of problems, if treated from a scientific point of view. Many of these problems have been solved in the past, some are still subject of intense scientific research. In addition, knowledge about left and right is important for survival not only in road traffic, but also in the field of synthesis of new pharmaceuticals. In the macroscopic world, we know many objects and structures that can be characterized as left or right: Hands, screws, motion of the hands of a clock, etc. LORD KELVIN defined for such objects the concept of *chirality*. In the world of molecules, chirality is an

extremely important concept, particularly in the field of natural products, but also for many substances that are synthesized in the laboratory. Natural products that consist of chiral molecules (sugars, proteins etc), contain only one of the two possible forms related by a mirror symmetry. This is called "homochirality" of natural products. The origin of homochirality is still not known today.

Résumé

Gauche et *droite* sont deux concepts de la vie de tous les jours qui, s'ils sont traités d'un point de vue scientifique, conduisent à un spectre étonnamment large de problèmes. La plupart de ceux-ci ont été résolus par le passé, certains sont encore sujets d'intenses recherches scientifiques. De plus, la connaissance de la gauche et de la droite est cruciale non seulement pour la survie dans le trafic routier mais aussi dans la synthèse de nouveaux composés pharmaceutiques.

Dans le monde macroscopique, nous connaissons plusieurs objets et structures pouvant être caractérisé comme étant gauches ou droits : les mains, les vis, le sens des aiguilles d'une montre, etc. Afin de décrire ce type d'objets, LORD KELVIN a défini le concept de *chiralité*.

Dans le monde des molécules, la chiralité est un concept extrêmement important, particulièrement dans le domaine des produits naturels, mais aussi pour de nombreuses substances synthétisées au laboratoire. Les molécules chirales au sein des produits naturels (sucres, protéines...) se trouvent uniquement sous une des deux formes possibles de leurs images miroirs. On appelle cela l'*homochiralité* des produits naturels dont l'origine est encore inconnue aujourd'hui.

* * *

Im Vortrag wurden die Bedeutung der Begriffe "Links" und "Rechts" in verschiedenen Grössenordnungen der Längeneinheit "Meter" dargestellt. Im *Makrokosmos*, der Dimension, die kommensurabel ist mit unserem eigenen Körper, das heisst das was wir mit unseren eigenen Augen unmittelbar sehen, gibt es zahlreiche Phänomene, welche das Begriffspaar Links/Rechts (nachfolgend mit L/R abgekürzt) zur Beschreibung benötigen. Aber bereits hier sieht man, dass L/R nicht einfach ein triviales Begriffspaar darstellt. Schon seine Definition ist alles andere als einfach. Hat man ein Bezugssystem, wie zum Beispiel die Himmelsrichtungen auf der

Erdoberfläche, dann kann man L/R relativ zu diesem definieren: *Der linke Arm zeigt nach Westen, wenn man Richtung Norden schaut.* Wollte man aber L/R einer hypothetischen Raumfahrerin erklären, die sich im leeren Raum weit entfernt von einem Himmelskörper befindet, so wäre das ein recht schwieriges Unterfangen. Hier wollen wir uns eher mit den praktischen Aspekten von L/R beschäftigen und wir überlassen demnach das Problem der absoluten Definition von L/R mehr abstrakt orientierten Geistern.

Beispiele für L/R Phänomene im Makrokosmos sind etwa unsere Hände, aber auch Schrauben, die im Prinzip ein R- oder ein L-Gewinde aufweisen können. Während bei den Händen R und L paarweise vorkommen, überwiegt bei den Schrauben bei weitem die rechtsgängige Sorte. Wir sind uns gewöhnt, dass Schrauben rechtsgängig sind. Gibt man zum Beispiel einem Ahnungslosen einen linksgängigen Korkenzieher in die Hand, wird er sich schwer tun damit eine Weinflasche zu entkorken. Auch andere von Menschen geschaffene Objekte, wie zum Beispiel Uhren werden normalerweise nur in einer von zwei möglichen Versionen erzeugt. So bewegen sich eben Uhrzeiger im Uhrzeigersinn und nicht im Gegenuhrzeigersinn. Natürliche makroskopische Strukturen kommen nicht immer wie im Falle unserer Hände als 1:1 L/R Paare vor, sondern es besteht oft eine ausgesprochene Bevorzugung von nur einer Konfiguration. Im Pflanzenreich bevorzugen die meisten Schlingpflanzen, wie zum Beispiel der Hopfen oder der Knöterich sehr stark *eine* Drehrichtung der spiraligen Windungen. Es scheint aussichtslos zu sein die Hopfenpflanze zu linken Windungen zwingen zu wollen. Eine ganz ausgesprochene Präferenz für nur eine von zwei Möglichkeiten ist bei der Weinbergschnecke zu beobachten. Interessanterweise ist diese Präferenz aber nicht absolut. So gibt es auf ca. 20'000 rechtsgängige Scheckenhäuser ein linksgängiges! Die Ringelschwänze von Zuchtferkeln sind hingegen 50:50 rechts- und linksgängig. Auch abstrakte Gebilden können L/R Paare bilden, wie zum Beispiel ein 3-D kartesisches Koordinatensystem {x,y,z}. Je nach der Anordnung spricht man von einem linkshändigen, oder von einem rechtshändigen Koordinatensystem. Ist {x,y,z} rechtshändig, dann sind die Systeme {-x,y,z}, {x,-y,z} und {x,y,-z} linkshändig. Diese Betrachtungsweise erlaubt eine einfache Beantwortung einer Frage, die unvoreingenommene Personen manchmal stellen: Warum vertauscht eine Spiegel rechts und links, aber nicht oben und unten? Der Spiegel vertauscht in Tat und Wahrheit *hinten* und *vorn*. Im dreidimensionalen Raum also {x,y,z} durch {x,y,-z}, wenn z senkrecht auf der Spiegelebene steht. Dadurch wird das R-Koordinatensystem in ein L-

Koordinatensystem transformiert und wir sehen im Spiegel von einem R-Objekt das korrespondierende L-Objekt und vice versa.

Im Mikrokosmos, das heisst in der Welt der Dimensionen biologischer Zellen etc., die mit dem klassischen Mikroskop zugänglich ist, spielt L/R eine eher untergeordnete Rolle. Wenn wir aber weitere drei, bzw. sechs Grössenordungen hinabsteigen in den Nanometer (10^{-9}, bzw. 10^{-12} m) Bereich, dann wird L/R im Bereich der Moleküle und Molekülaggregate zu einem fundamental wichtigen Begriff. Wie wir später sehen werden sind sehr viele der in der belebten Natur auftretenden Moleküle so aufgebaut, dass sich Bild und Spiegelbild nicht zur Deckung bringen lassen. Aus diesen Molekülen bilden sich wiederum Aggregate, wie zum Beispiel die DNA, Trägerin der Erbinformation und damit Vehikel für die biologische Evolution, die ebenfalls die L/R-Information enthalten.

Wir hatten gesehen, dass eine absolute Definition von L/R nicht einfach zu geben ist. Viel wichtiger als eine solche absolute Definition ist es aber eine klare Vorstellung davon zu haben, wann überhaupt L/R ein strukturell wichtiger Begriff ist. Als erster hat dies LORD KELVIN erkannt, der in seinen berühmten "Baltimore Lectures" (die Vorträge wurden 1894 gehalten und 1904 publiziert) den Begriff der "Chiraliät" einführte und dafür auch eine klare und einfache Definition gab: "I call any geometrical figure, or group of points *chiral*, and say that it has chirality if its image in a plane mirror, ideally realized, cannot be brought to coincide with itself". Chiralität zu deutsch Händigkeit ist abgeleitet vom Wortstamm χειρ~ - hand~. Eine Hand ist somit ein chirales Gebilde. Man beachte aber, dass ein *Händepaar* nicht chiral ist! Der Begriff der Chiralität wird, entsprechend der Definition von KELVIN, seit knapp 50 Jahren in der Chemie, in der Biochemie und in vielen anderen Bereichen generell immer dann verwendet, wenn L/R beachtet werden muss.

Dass die Chiralität makroskopischer Körper ihren Ursprung in der Chiraliät von Molekülen haben kann, wurde erstmals von Louis Pasteur 1848 bewiesen. Pasteur, der sich in seinen frühen wissenschaftlichen Arbeiten intensiv mit kristallographischen Problemen beschäftigte, erkannte, dass ein gewisses Salz der Weinsäure (Natriumammoniumtartrat), welches bei der Vergärung des Traubensaftes entsteht, in zwei zueinander spiegelbildlichen, nicht deckungsgleichen Formen auftritt. Er trennte die beiden Formen mit Hilfe einer Pinzette unter einem einfachen Mikroskop. Die Auflösung der so getrennten Komponenten lieferte Lösungen, die die Ebene des polarisierten Lichtes drehten, und zwar in entgegengesetzte Richtungen. Pasteur folgerte daraus richtigerweise, dass die Moleküle, welche die Kristalle aufbauen auch

spiegelbildlich aber nicht deckungsgleich seien. Er nannte diese Eigenschaft der Kristalle und der Moleküle "Dissymmetrie". Das Enigma des Ursprungs der molekularen Dissymmetrie wurde auf einen Schlag 1874 gelöst durch das Modell des tetraedrischen Kohlenstoffs, welches zeitgleich sowohl von JACOBUS HENRICUS VAN'T HOFF, dem späteren ersten Nobelpreisträger in Chemie (1901) und JOSEPH ACHILLE LE BEL vorgeschlagen wurde. Diese beiden Wissenschaftler können heute als die Begründer der *Stereochemie* betrachtet werden. In der Stereochemie, wo der räumliche Aufbau der Moleküle untersucht wird, spielt L/R eine ganz zentrale Rolle. VAN'T HOFF und LE BEL erkannten sofort, dass ein tetraedrisches Zentrum (ein Kohlenstoffatom in einer organischen Verbindung), welches vier verschiedene Nachbarn aufweist zu einer Struktur führt, wo Bild und Spiegelbild nicht miteinander zur Deckung gebracht werden können. Ein solches Atom hat man sehr lange als *asymmetrisches* Kohlenstoffatom bezeichnet, in der moderneren stereochemischen Nomenklatur spricht man von einem *stereogenen* Zentrum.

Man bezeichnet Moleküle, welche in zwei spiegelbildlichen, nicht deckungsgleichen Formen auftreten können, die somit nach KELVINS Definition chiral sind, als *Enantiomere*. Liegt eine chemische Substanz, die aus chiralen Molekülen besteht, als 1:1 Gemisch ihrer beiden Enantiomeren vor, so ist dies ein *Razemat* (von lat. racemus = Kamm der Traube). Pasteur hatte nämlich entdeckt, dass die Traubensäure, welche bei der Vergärung des Traubensaftes entsteht, nichts anderes ist als das Razemat der Weinsäure. Nachdem der Ursprung der molekularen Chiralität durch VAN'T HOFF und LE BEL entdeckt worden war, wurde sehr bald klar, dass viele in der belebten Natur vorkommenden Substanzen aus chiralen Molekülen aufgebaut sind. Ganz besonders bemerkenswert ist dabei, dass der überwiegende Teil dieser Substanzen nur in einer enantiomeren Form vorkommen. So bestehen zum Beispiel alle natürlich vorkommenden Zuckerverbindungen (es gibt in der Natur eine ganze Anzahl wichtiger Zucker) aus D-Molekülen, welche mit der rechts-Form dieser Moleküle übereinstimmt. Die anderen Enantiomeren, die L-Moleküle findet man in der Natur nicht. Analog sind alle 19 Protein bildenden Aminosäuren, vielleicht die wichtigsten Bausteine für das Leben überhaupt, L-Moleküle, während die enantiomeren D-Aminosäuren in der Natur nicht vorkommen. Dies ist die sogenannte *Homochiralität* der natürlichen Verbindungen. Da in der Biosphäre durch Kombination verschiedener solcher Moleküle (zum Beispiel von Aminosäuren in Peptiden) hoch organisierte Strukturen gebildet werden ist es vom Standpunkte aus der Evolution verständlich, dass sich die Natur für eine der beiden Enantiomeren

Formen entscheiden musste. Mit anderen Worten, die Homochiralität der Natur ist eine biologische Notwendigkeit. Dies entspricht den Verhältnissen im Strassenverkehr, wo man sich entweder für Links- oder für Rechtsverkehr entscheiden muss, will man ein heilloses Chaos vermeiden. Während die Entscheidung ob Links- oder Rechtsverkehr rein willkürlich ist (was die Engländer möglicherweise bestreiten würden), ist es auch heute noch nicht klar, ob dies für die Evolution chiraler Moleküle ebenfalls gilt. Wir kommen später kurz auf diese Frage zurück.

Während die Natur für die Synthese vieler Verbindungen streng *enantioselektive,* enzymatisch gesteuerte Prozesse evolutiv entwickelt hat, werden bei der Synthese im Labor, ausgehend von nicht chiralen Edukten, grundsätzlich immer Razemate erhalten. Solche Razemate können zwar grundsätzlich mit chiralen Hilfsmitteln in ihre enantiomeren Formen getrennt werden, was allerdings meist einen aufwändigen Prozess darstellt. Lange Zeit wurden deshalb in der chemischen Industrie chirale Verbindungen meist als Razemate hergestellt und auch als solche verwendet. In der Pharmabranche, wo chirale Verbindungen eine besonders wichtige Rolle spielen, führte dies zu einem tragischen Ereignis, wo zwischen 1957 und 1961 ein Beruhigungsmittel für schwangere Frauen angewendet wurde (Thalidomid = Contergan). Das Pharmakon wurde als Razemat verabreicht. Es war übersehen worden, dass nur das eine Enantiomere des chiralen Moleküls die gewünschte Wirkung zeigt, während das Andere in einer gewissen Zahl von Fällen zu schweren Missbildungen des Embryos führte. Ein frühes Beispiel einer Synthese eines enantiomerenreinen Stoffes ist die Darstellung von Vitamin C (Ascorbinsäure), welche von T. REICHSTEIN, der später an der Universität Basel lehrte, 1934 entwickelt wurde. Diese Synthese geht von einem Naturstoff, der D-Glukose (Traubenzucker) aus, welche bereits enaniomerenrein durch die natürliche Photosynthese entsteht. Bei den nachfolgenden Syntheseschritten wird die Konfiguration an den stereogenen Zentren der Verbindung nicht mehr verändert, wodurch ein enantiomerenreines Produkt entsteht. 2002 wurden weltweit ca. 80'000 Tonnen Vitamin C nach der Synthesemethode von REICHSTEIN künstlich.

In der Chemischen Industrie, ganz besonders in der Pharmaindustrie zeigte sich immer mehr das Bedürfnis enantiomerenreine Verbindungen, insbesondere Wirkstoffe herzustellen. Nicht oft kann ein Verfahren gefunden werden, wie das bei der Vitamin C Synthese beschriebene, wo von einem kostengünstigen enantiomerenreinen Naturstoff ausgegangen wird. Die Entwicklung enantioselektiver katalytischer Prozesse ab etwa 1970 erfolgte deshalb in einer sehr stürmischen Art und Weise. Heutzutage sind viele

Prozesse bekannt, die entsprechend den natürlichen enzymatischen Reaktionen durch chirale Katalysatoren gesteuert, entantiomerenreine oder nahezu enantiomerenreine Produkte liefern. Die katalytisch wirksamen molekularen Einheiten enthalten in den meisten Fällen Metallatome, als Reaktionszentren. Drei Forscher, W.S. KNOWLES, R. NOYORI und K.B. SHARPLESS, haben für ihre Beiträge auf diesem Gebiet den Nobelpreis für Chemie 2001 erhalten. KNOWLES hatte als erster ein industrielles Verfahren zur Herstellung von enantiomerenreinem L-Dopa entwickelt, welches zur Therapie der Parkinsonschen Krankheit eingesetzt wird.

Es wurde bereits erwähnt, dass die seit gut 30 Jahren entwickelten enantioselektiv wirkenden Katalysatoren meist über ein Reaktionszentrum verfügen, welches durch ein Atom besetzt ist, welches von einem metallischen Element stammt. Dass anorganische Verbindungen, das heisst solche, die sich von metallischen Elementen ableiten, auch chiral sein können und enantiomerenrein darstellbar sind, hatte ALFRED WERNER von der Universität Zürich, der Begründer der Koordinationschemie, bereits 1899 vermutet. Dies stand damals im Gegensatz zur vorherrschenden Lehrmeinung wonach chirale Verbindungen, die in enantiomerenreiner Form immer das Phänomen der so genannten optischen Aktivität zeigen, nur in der organischen Chemie auftreten könnten. Nachdem WERNER 1911 den experimentellen Beweis für seine Hypothese erbringen konnte, wurde ihm 1913 der Nobelpreis für Chemie verliehen.

In unserer Freiburger Arbeitsgruppe wurde in den letzten Jahren eine neuartige Klasse von chiralen organischen Verbindungen hergestellt, die von auf einem Naturstoff, dem Pinen abgeleitet sind. Eine Dissertation, die von PASCAL HAYOZ 1990-1993 durchgeführt worden war, erschloss dieses Gebiet. Seither sind ca. 200 neuartige Verbindungen dieser Art, die wir *Chiragene* nannten hergestellt worden und zum eigentlichen Markenzeichen der Gruppe geworden. Die Chiragene lassen sich in vielfältiger Art und Weise mit Metallatomen kombinieren und können für Anwendungen in der Katalyse und zur Herstellung neuer Materialien mit besonders interessanten Eigenschaften verwendet werden.

Mit Hilfe von Chiragenen konnte in unserer Gruppe auch erstmals ein molekulares Gebilde selektiv synthetisiert werden, welches eine so genannt topologische Chiralität aufweist. Topologisch chitral nennt man ein Gebilde dann, wenn es nicht durch eine kontinuierliche Deformation von einer enantiomeren Form in die andere transformiert werden kann. Ein verschlungener Knoten stellt ein solches Konstrukt dar.

Als letztes soll noch eine Problematik aufgeworfen werden, die vielleicht eine Antwort auf die Frage nach der Homochiralität der Naturstoffe "Zufall oder Notwendigkeit?" geben könnte und die uns schliesslich in die Dimension des Femtokosmos führt. Könnte es ebenso gut eine Biosphäre geben, die aus D-Aminosären und L-Zuckern aufgebaut ist? Zur Veranschaulichung beginnen wir mit einem Analogon aus der Makrowelt: Eine linke und eine rechte Hand sind, abgesehen von kleinen Abweichungen wie verschiedene Handlinien etc., enantiomorphe, das heisst spiegelbildliche, aber nicht deckungsgleiche Gebilde. Dies ist aber nur makroskopisch gesehen de Fall. Schauen wir uns die Hände in ihrem molekularen Aufbau an, so bestehen beide aus Proteinen und anderen Bausteinen gleicher und nicht spiegelbildlicher Konfiguration. Die Aminosäuren sind L-konfiguriert und zwar sowohl in der linken, wie auch in der rechten Hand. Die linke und die rechte Hand sind deshalb nur makroskopische Spiegelbilder, in molekularen Dimensionen aber nicht.

Analoges lässt sich von chiralen Molekülen sagen, die zwar im Pico- bis Nanometer Bereich räumliche Spiegelbilder darstellen, die nicht deckungsgleich sind. Wenn wir nun aber in den Molekülen in den Bereich der "Elementarteilchen" Protonen, Neutronen und Elektronen eintreten, dann stehen unsere Moleküle, die in der Chemie als Enantiomere betrachtet werden, nicht eigentlich im Verhältnis Bild zu Spiegelbild. Um diese Bedingung genau zu erfüllen müsste das eine Enantiomere aus *Materie*, das andere aus *Antimaterie* aufgebaut sein. Unsere Welt besteht aber ausschliesslich aus Materie. Neuere Berechnungen haben gezeigt, dass diese Unsymmetrie zwischen den beiden Repräsentanten aufgrund der so genanten Schwachen Wechselwirkung zu einem äusserst geringen Energieunterschied (Grössenordnung 10^{-17} J/mol) und damit zu einem sehr geringen Stabilitätsunterschied führt. Ob die Homochiralität der Natur eventuell auf diesen Unterschied, der in autokatalytischen Reaktionen enorm verstärkt werden müsste, zurückzuführen ist, bleibt vorläufig reine Spekulation.