

Einfluss asymmetrischer und chiraler Umgebung auf Übergangszustände

- Ursache für Homochiralität in der Natur (D-Glucose, L-Aminosäuren)
- Ausbildung von Signalfarben in der Natur
- Identifizierung und Reaktionssteuerung in Bioproteinen
- Reaktionsoptimierung in Rezeptoren
- Einfluss gekoppelter Systeme (Exzitonen) auf Reaktionen
- Synthese enantioselektiver Wirkstoffe
- Chirale Photochemie:
 - Asymmetrische Synthese
 - Chiralitätstransfer
 - Chirale Photosensitizer

Ursache für Homochiralität in der Natur (D-Glucose, L-Aminosäuren)

- Fundamentale Fragestellung
- Theorien, z.B. Magnetfeld der Erde
- pH-abhängiges Photoverhalten
- Keine zufriedenstellende Antwort
- Welche Mechanismen kommen in Frage?

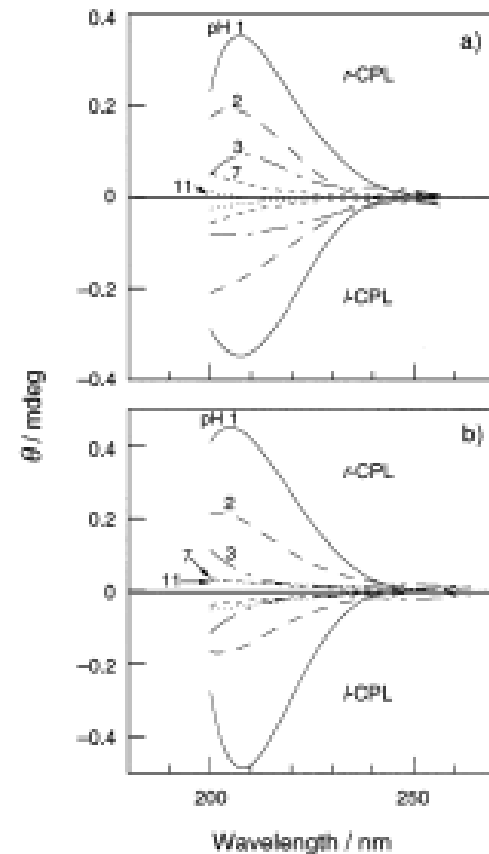
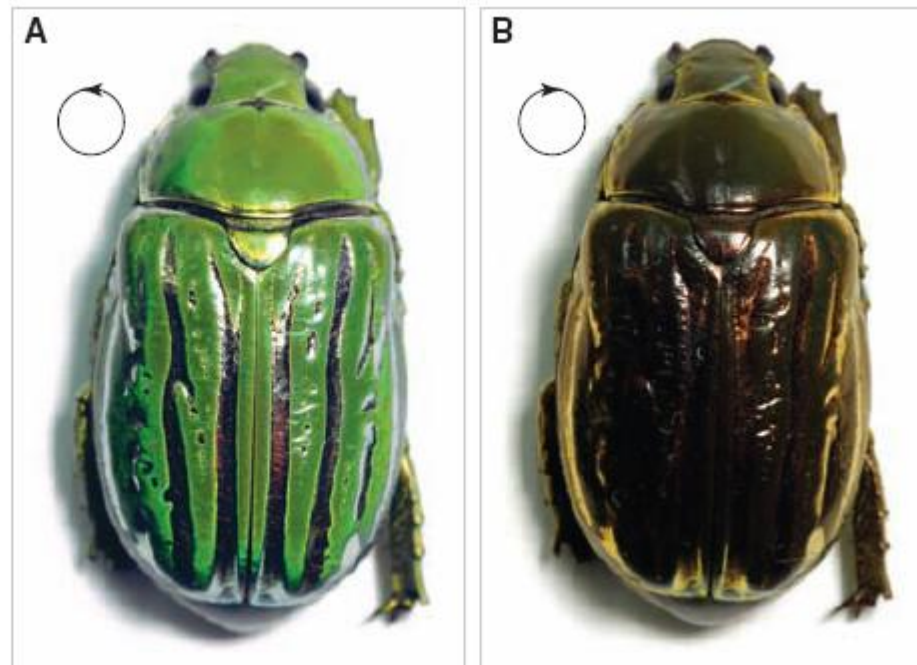


Figure 2. CD spectra of aqueous Leu (a) and Ala (b) solutions irradiated at pHs 1 (largest θ), 2, 3, 7, and 11 (smallest θ); irradiation wavelength, 215 nm; initial concentration, $[\text{rac-Leu}] = 5.01 \text{ mM}$, $[\text{rac-Ala}] = 11.6 \text{ mM}$; dose, 60 mA h for Leu, 100 mA h for Ala. % Decomposition: for Leu, pH 1 = 15.4–14.7, pH 2 = 14.7–12.3, pH 3 = 9.9–9.8, pH 7 = 7.3–6.3, pH 11 = 7.3–5.9; for Ala, pH 1 = 24.3–23.6, pH 2 = 16.6–14.8, pH 3 = 10.1–9.7, pH 7 = 8.0–7.4, pH 11 = 8.7–8.2.

Ausbildung von Signalfarben in der Natur

- Ausbildung von chiralen Strukturen im Exoskelett von Tieren auf Wellenlängenskala führt zu phänomenalen Effekten (Käfer, Schmetterlinge, etc.)

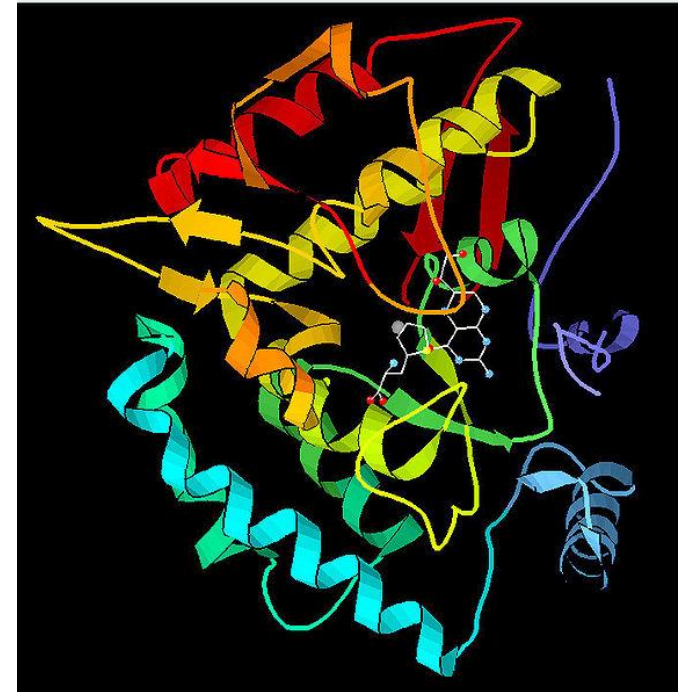
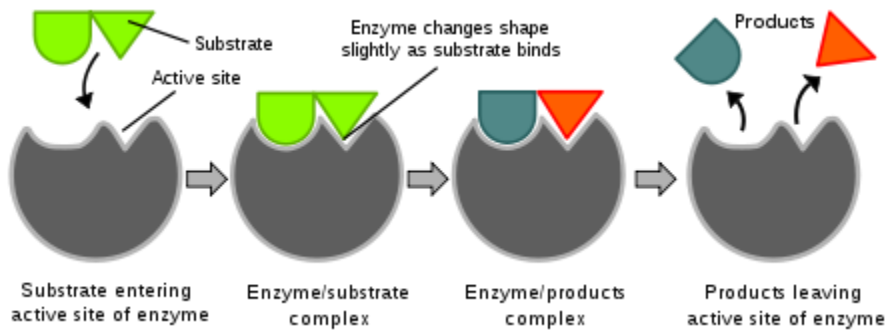
Fig. 1. Photographs of the beetle *C. gloriosa*. **(A)** The bright green color, with silver stripes as seen in unpolarized light or with a left circular polarizer. **(B)** The green color is mostly lost when seen with a right circular polarizer.



Blattkäfer *Chrysina gloriosa*

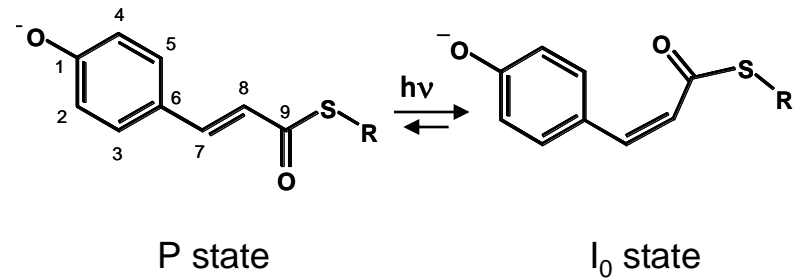
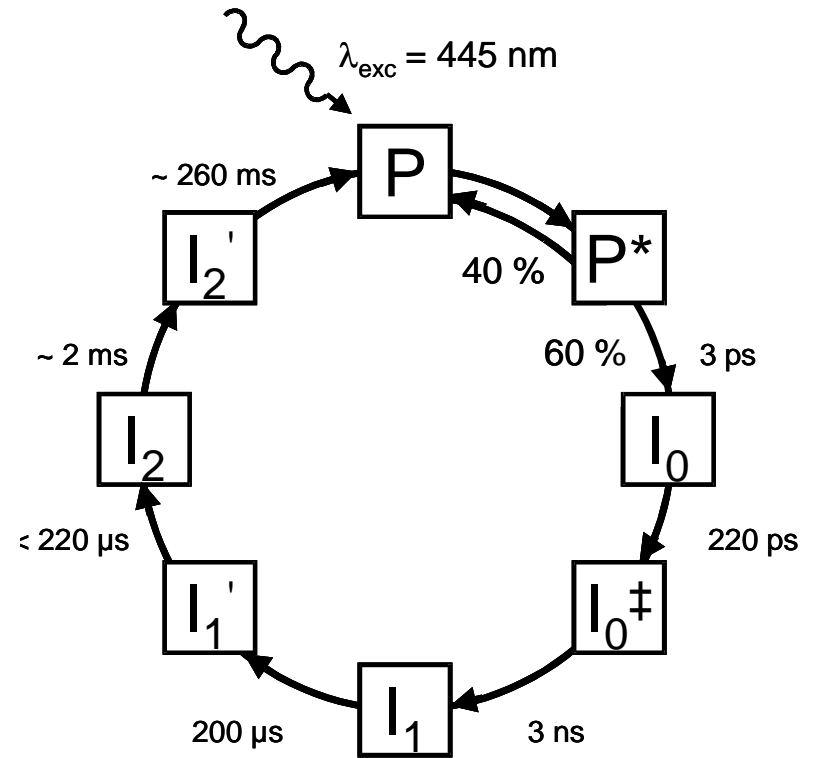
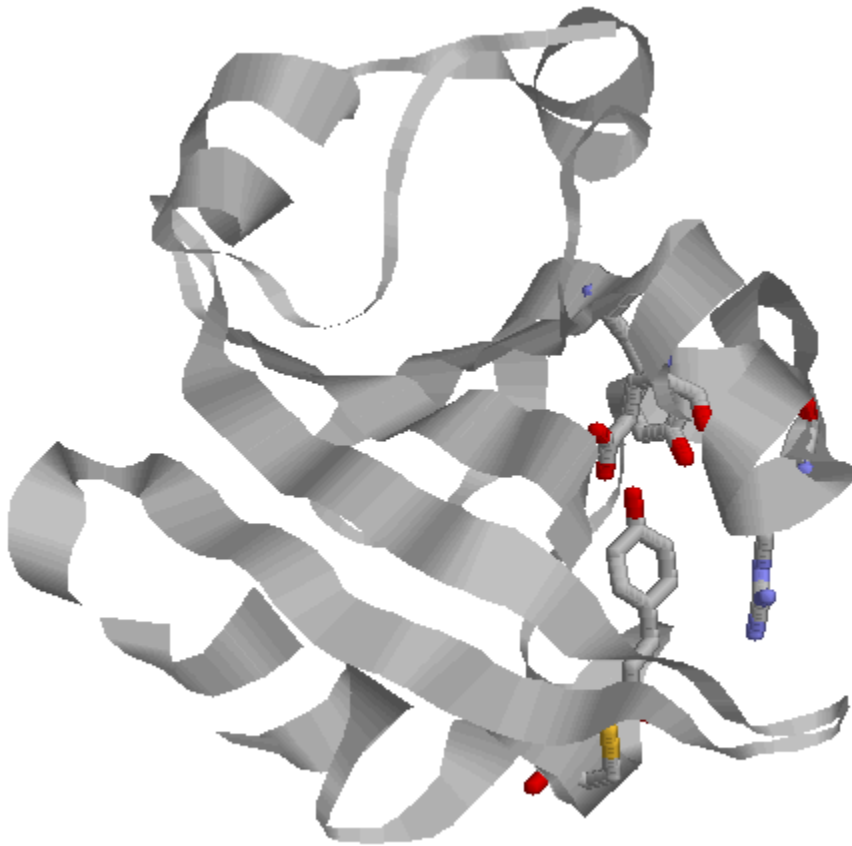
Identifizierung und Reaktionssteuerung in Bioproteinen

- Phenylalanin Hydroxylase baut Phenylalanin ab
- Mutation einer Aminosäure führt zur Fehlfunktion und zu Entwicklungsverzögerung
- Schlüssel-Schloss-Prinzip bei der Erkennung von Antikörpern



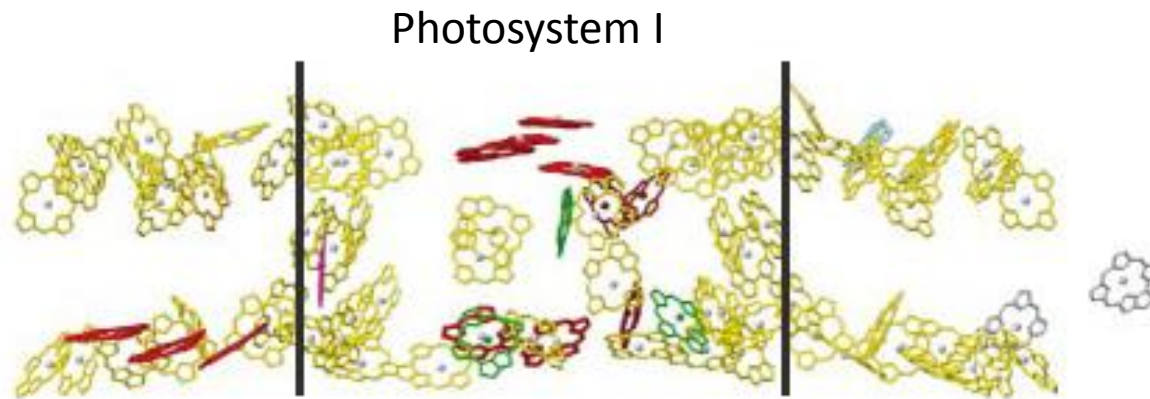
PDB 1KW0

Reaktionsoptimierung in Rezeptoren



Einfluss gekoppelter Systeme (Exzitonen) auf Reaktionen

- Starke Kopplungen zwischen den Chl Molekülen führt zu CD-Signalen



Jordan, P., et al., Nature **411**, (2001), 909

- Gekoppelte Dipolmomente von alpha-Helices beeinflussen Photoreaktionen ?
 - Dipolmomente von zwei Tryptophan-Aminosäuren beeinflussen die Isomerisierungsreaktion in Bakteriorhodopsin (Schenkl et al. PNAS (2006)), der Einfluss der alpha-Helices ist noch nicht untersucht

Synthese enantioselektiver Wirkstoffe

- Bisher wurden hauptsächlich nicht-chirale Katalysatoren entwickelt, doch der Trend geht zunehmend zu chiralen Katalysatoren

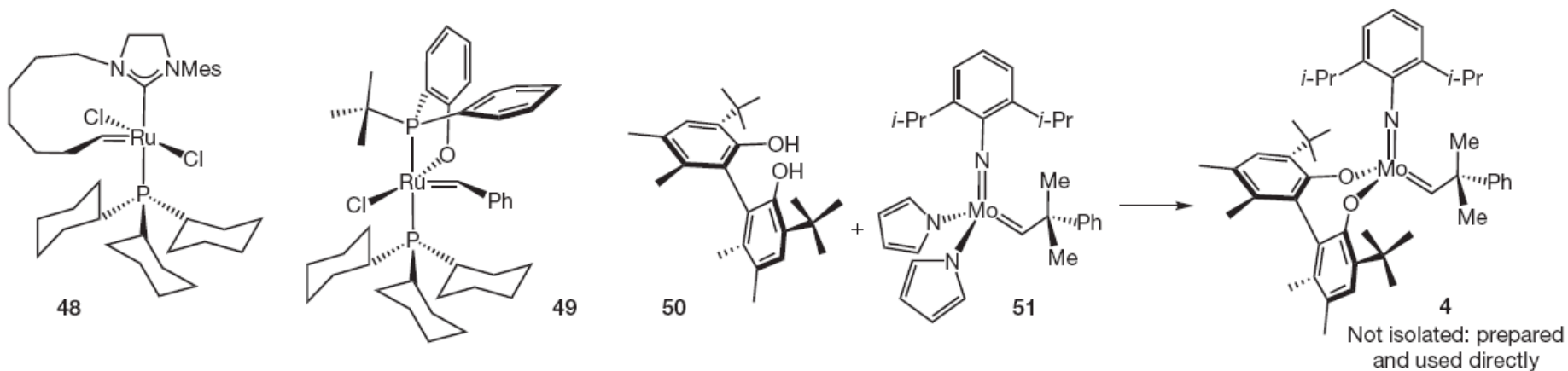
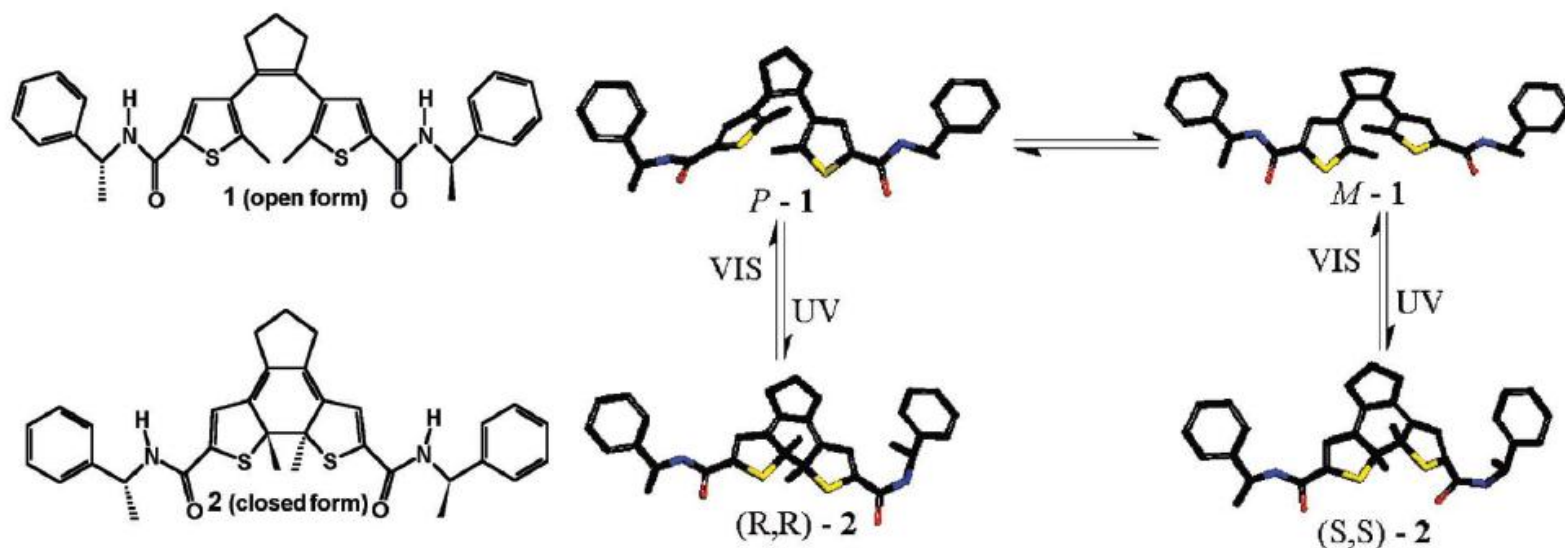


Figure 9 | More recent and modified variants of Ru-based olefin metathesis catalysts 44–49 and an easier way to access a range of chiral Mo catalysts. PEG, poly(ethyleneglycol).

Chirale Photochemie

- Optisches Schalten der Chiralität

Fig. 1. Chiral switch 1, which contains amide functionalities to induce aggregation by multiple hydrogen bonding, exists in the open form in two helical conformations *P*-1 and *M*-1 in rapid equilibrium. These can be transformed by irradiation into closed forms 2. (*R,R*)-2 can only be obtained from *P*-1, and (*S,S*)-2 is exclusively formed from *M*-1. The two 1-phenylethylamine moieties continue to have the *R* configuration in either diastereomer of 2. VIS, visible light.



Chirale Photochemie

- Ladungsinduziertes Schalten der Chiralität

Fig. 1. Illustrated mechanism of conformational changes that occur upon reduction or oxidation of complexes. In the Cu^{II} state, the carboxylate is coordinated to the metal, the three synchronous C-H bonds form a clockwise propeller, and the chromophores display negative chirality. In the Cu^{I} complex, the carboxylate and sulfide donors are exchanged, causing inversion of the C-H twist and the chromophore orientational chirality.

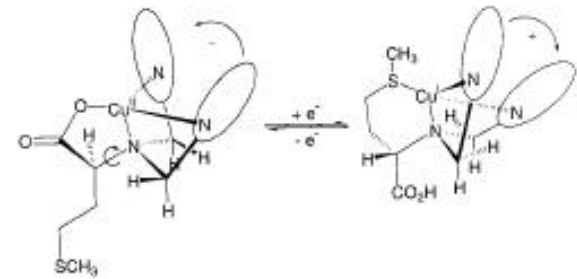
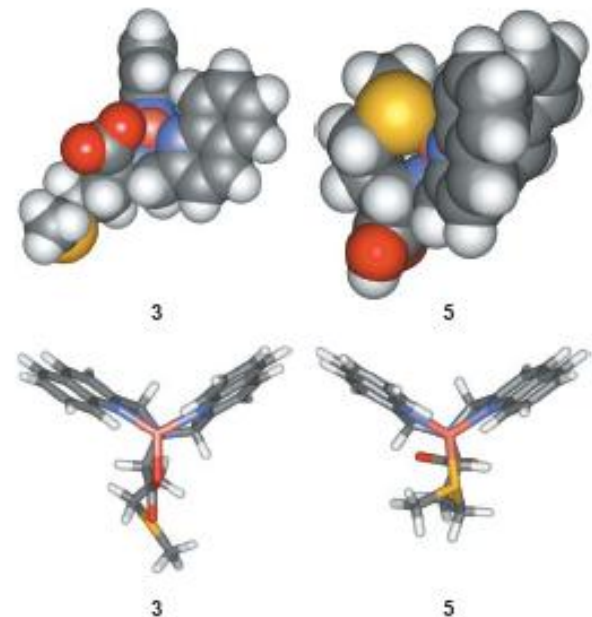
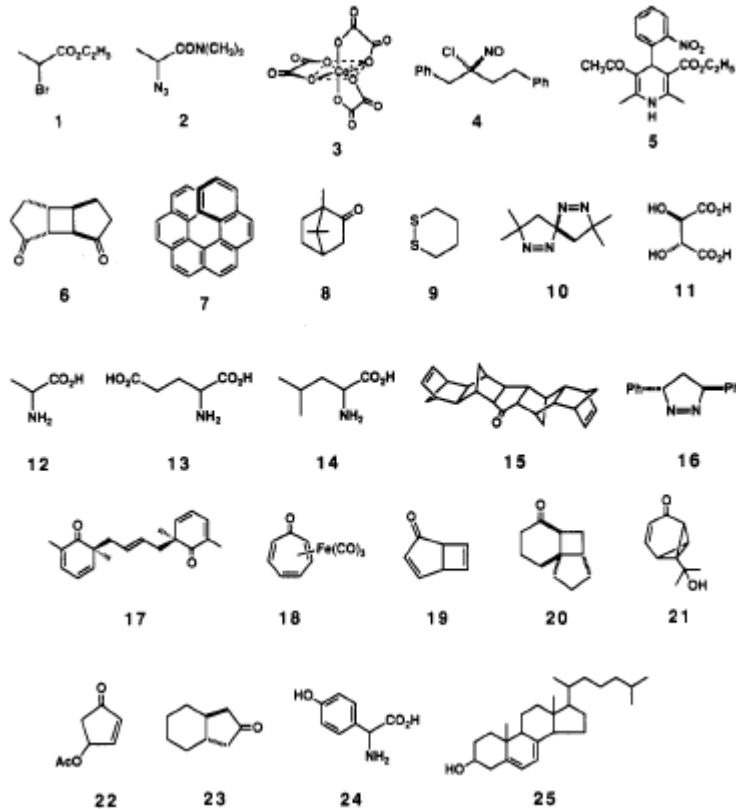


Fig. 2. Graphic depictions of the two states of 3 and 5 [space filling in side view (top) and tube in top view (bottom)]. Structures were generated using molecular mechanics with MMFF94 force field followed by geometry optimization employing the semi-empirical method PM3/TM (SPARTAN software) (28).



Asymmetrische Synthese

- Anregung mit zirkular polarisiertem Licht zur Zerstörung eines Enantiomers



Camphor (8) hat einen hohen Koeffizienten $g = (\epsilon_l - \epsilon_r) / \epsilon = 0.09$

Typische Werte für $g < 10^{-2}$

Chiralitätstransfer und chirale Photosensitizer

- Katalytische enantioselektive Reaktionen getrieben durch photoinduzierten Elektronentransfer

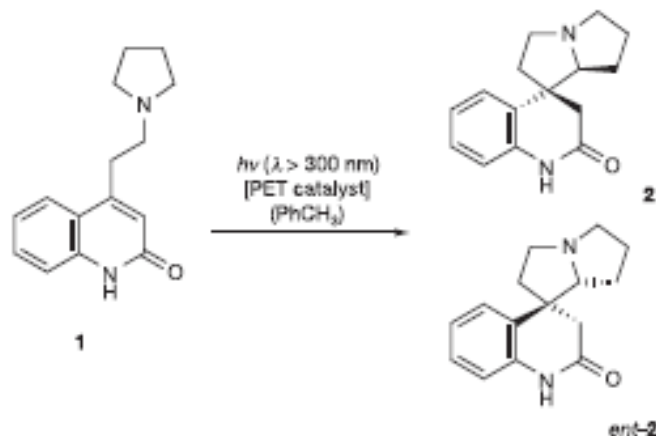


Figure 1 | PET-catalysed cyclization of the prochiral substrate **1** to the chiral pyrrolidine **2** and its enantiomer *ent*-**2**.

Enantiomerische Anreicherung 64%

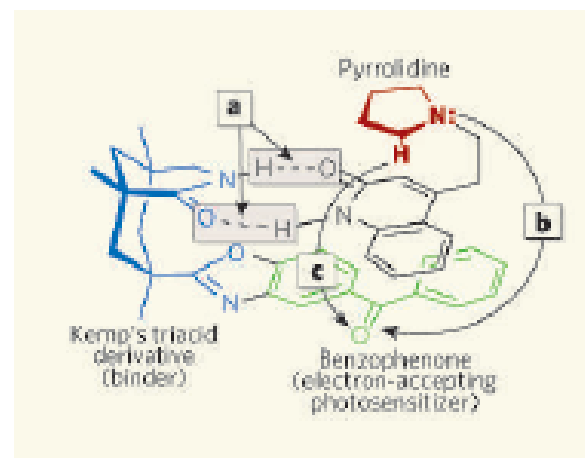
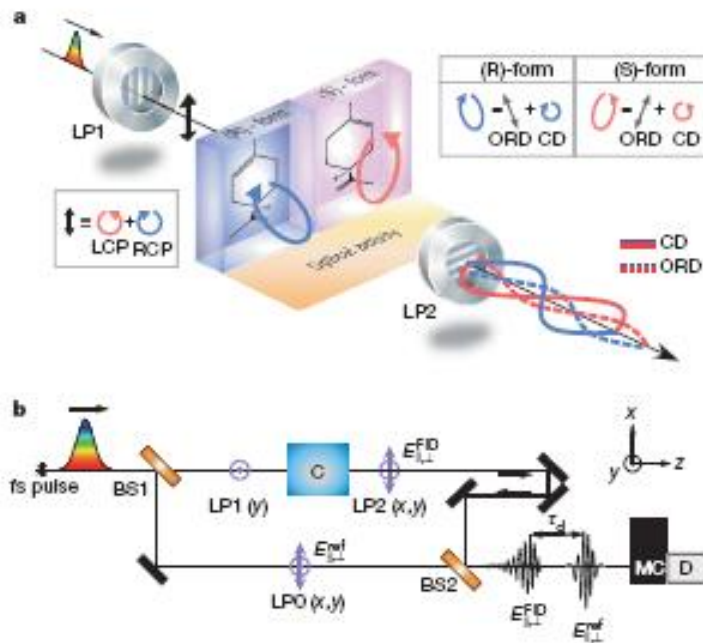


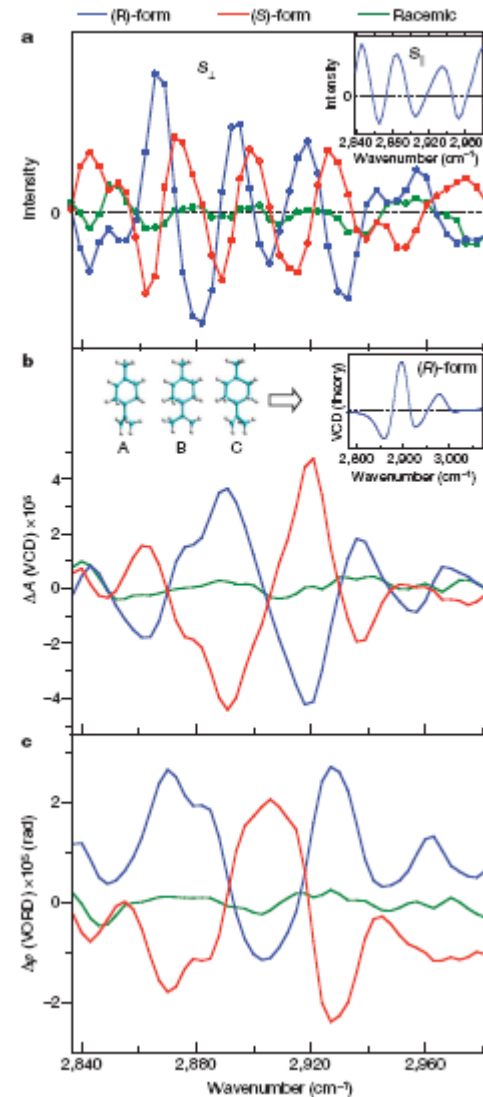
Figure 1 | **Choosy catalyst.** The photosensitive chiral catalyst molecule developed by Bach *et al.*² latches onto a substrate molecule. **a**, A 'Kemp's triacid derivative' group (blue) that forms part of the catalyst attaches to a selected substrate face using two hydrogen bonds (dotted lines). **b**, When activated by light, a photosensitive benzophenone group (green), also part of the catalyst, accepts an electron from a nitrogen atom in a pyrrolidine group (red) in the substrate, creating a radical-ion pair — a process known as photochemical electron transfer (PET). **c**, This is followed by the transfer of a proton adjacent to the nitrogen, setting in a train a sequence of reactions with an enantioselective result — the preferential formation of one mirror-image version of the reaction.

Spektroskopische Methoden zur Identifizierung von Chiralitätsänderungen in Übergangszuständen

- Zeitaufgelöste Schwingungs-CD-Spektroskopie im fs bis ns Zeitbereich



- Methode im IR und sichtbaren einsetzbar



Spektroskopische Methoden zur Identifizierung von Chiralitätsänderungen in Übergangszuständen

- Zeitaufgelöste Schwingungs-CD-Spektroskopie (VCD)

durch Einsatz eines photoakustischen Modulators, der das Probelicht abwechselnd links und rechts zirkular polarisiert

Photoakustischer Modulator ist Standard in VCD-FTIR Geräten

Nachteil: Signale sehr klein -> länger mitteln