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

Herausgeber: Société Fribourgeoise des Sciences Naturelles

Band: 60 (1971)

Heft: 2: Rapport annuel = Jahresbericht

Artikel: Links und Rechts in der Chemie

Autor: Scheffold, R. / Hugentobler, E.

DOI: https://doi.org/10.5169/seals-308475

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Mehr erfahren

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. En savoir plus

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. Find out more

Download PDF: 15.07.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, https://www.e-periodica.ch

Links und Rechts in der Chemie

von R. Scheffold
Organisch-Chemisches Institut, Universität, Freiburg

Anhang von E. Hugentobler
Physikalisches Institut, Universität, Freiburg

Die Verknüpfung geometrischer Eigenschaften von Molekelmodellen mit der Topographie realer Molekeln ist im wesentlichen das Verdienst von *Pasteur*, *Le Bel* und *van't Hoff*. Sie zeigten, daß gewisse Eigenschaften von Molekeln, wie z. B. die optische Aktivität, durch einen speziellen geometrischen Bau bedingt sind. Auf diesen Arbeiten aufbauend wurde das Molekelmodell des Chemikers entwickelt. Dieses Molekelmodell ist eine geometrische Figur, welche eine momentane oder eine zeitlich gemittelte Topographie der Molekel repräsentiert. Selbst ohne Kenntnis der Theorie der chemischen Bindung ist es möglich und sinnvoll, die geometrischen Eigenschaften von Molekeln anhand solcher Modelle zu untersuchen. Die uns im Zusammenhang mit «Links und Rechts in der Chemie» interessierende geometrische Eigenschaft von Molekelmodellen ist die Chiralität oder Händigkeit. Dieser Begriff wurde 1884 von Lord Kelvin in seinen Baltimore Lectures definiert: «I call any geometrical figure or group of points chiral, and say it has chirality if its image in a plane mirror ideally realized, cannot be brought to coincide with itself».

Die Chiralität ist nicht, wie das aufgrund der zitierten Kelvinschen Definition vermutet werden könnte, auf den dreidimensionalen Raum beschränkt. Eine durch die Punkte A und B begrenzte Gerade I ist z. B. die einfachste chirale Figur (chiraler Simplex) im eindimensionalen Raum. Die zu I spiegelbildliche oder enantiomorphe Figur II läßt sich weder durch Translation noch Rotation im betreffenden Raum mit der Figur I zur Deckung bringen. Wird die Figur II jedoch in der nächst höheren Dimension also in der Ebene gedreht, so läßt sie sich mit der Figur I zur Deckung bringen. Die Figuren I und II sind demnach äquivalent, sie unterscheiden sich jedoch im eindimensionalen Raum durch ihre Orientierung.

Analog der durch A und B begrenzten Geraden im eindimensionalen Raum ist das durch die Punkte A, B und C aufgespannte Dreieck die einfachste chirale Figur im zweidimensionalen Raum. Nur durch Drehung im dreidimensionalen Raum lassen sich zwei bild-spiegelbildliche Dreiecke zur Deckung bringen. Der chirale Simplex im dreidimensionalen Raum ist das durch die Punkte A, B, C und D gegebene Tetraeder. Chirale Tetraeder oder andere chirale dreidimensionale Figuren würden in ihr Spiegelbild übergeführt werden, wenn sie in der nächst höheren, d. h. in der vierten Dimension gedreht würden. Alle bis jetzt gesammelten Erfahrungen haben gezeigt, daß die Chiralität dreidimensional chiraler

Körper sich nie ändert, daß also Drehung einzelner Objekte im vierdimensionalen Raum ausgeschlossen werden kann.

Man sieht sofort ein, daß die Zuordnung der Chiralität oder Orientierung einer chiralen Figur im gegebenen Raum nur in bezug auf eine chirale Standard-Figur in demselben Raum geschehen kann. Für Figuren der oben erwähnten Klassen kann die Maßzahl für die Chiralität nur zwei Werte annehmen, je nach der diastereomeren Beziehung zum gewählten Orientierungsstandard ist sie entweder *gleich* oder *entgegengesetzt*. Da sowohl Wahl als auch Orientierung eines Standards willkürlich sind, müssen sie durch Konventionen festgelegt werden. Entsprechend diesen Konventionen können dann zur Spezifikation der Chiralität anstelle der Maßzahlen *gleich* oder *entgegengesetzt* auch definierte Deskriptoren wie *links, rechts* oder die in der Chemie oft benützten Symbole D, L (von dextro und laevo), R, S (von rectus und sinister) sowie M, P (von minus und plus) treten.

In der ganzen Physik ist im Bereich der Wechselwirkungen, welche beim Aufbau und Abbau von Molekeln eine Rolle spielen nichts, aber auch gar nichts zutage getreten, was auf einen Wesensunterschied zwischen links und rechts hindeuten würde. Wenn wir z. B. eine große Anzahl roter, weißer, grüner und schwarzer Kugeln nehmen und daraus gemischtfarbene, chirale Tetraeder in der Weise bauen, daß nur der Zufall entscheidet, ob ein rechts- oder links-Tetraeder entsteht, so werden wir ein Verhältnis zwischen den beiden Formen finden, welches umso genauer 1:1 ist, je größer die Zahl der hergestellten Figuren ist. Dasselbe gilt auch, wenn Atome zu mehratomigen Verbänden oder wenn einfache Molekeln zu komplizierter gebauten Strukturen zusammentreten.
Wir haben zu erwarten:

- daß die Molekeln ab einer gewissen Komplexität des dreidimensionalen Aufbaus chiral sein werden und
- daß die bild- und spiegelbildlichen Formen dieser chiralen Molekeln (Enantiomere) in exakt gleichem Verhältnis gebildet werden.

Jede Synthese chiraler Verbindungen im Laboratorium, die von nicht chiralen (achiralen) Edukten ausgeht, liefert denn auch ausschließlich das erwartete 1:1 Gemisch der beiden Enantiomeren (Racemat). Inspizieren wir jedoch den heutigen Stand der Evolution mit ihren Pflanzen und Tieren so stellen wir fest, daß die organischen Molekeln, welche den stofflichen Teil dieser Wesen ausmachen, in überwältigender Mehrzahl chiral sind und – was bedeutend interessanter ist – jeweils in ebenfalls überwiegender Mehrheit nur in einer enantiomeren Form auftreten. Ja, man darf feststellen, daß diese Art der Asymmetrie geradezu ein Merkmal des durch Leben geschaffenen Stoffes ist. Auf den ersten Blick scheint das im Widerspruch zu der oben diskutierten Paritätsbeziehung zu stehen, und man könnte versucht sein, einen außer- oder überirdischen Anstoß verantwortlich machen zu müssen. Daß dies nicht so zu sein bracuht, zeigen Überlegungen an einem einfachen, hypothetischen Modell.

Wir wollen von der Annahme ausgehen, daß zwei chirale, sich wie Bild und Spiegelbild verhaltende, primitive Lebewesen sich mit exakt der gleichen

Geschwindigkeit vermehren, indem sie aus zu Verfügung stehendem achiralem oder racemischem Material Kopien ihrer selbst anfertigen. Die exponentiell beschleunigte Vervielfachung kommt zum Abschluß, wenn das ursprünglich vorhandene Potential an Aufbaustoffen erschöpft ist. Zu diesem Zeitpunkt stehen sich die zwei Mannschaften spiegelbildlicher Lebewesen in genau gleicher Stärke gegenüber und die Entwicklung ist abgeschlossen. Lassen wir in einer weiteren Annahme zu, daß Lebewesen beider Sorten durch achirale Einwirkungen zerstört werden und so in Bruchstücke zerfallen, daß dabei wiederum Aufbaumaterial für beide Sorten entsteht. Damit ist ein Mechanismus gegeben, der es erlaubt, daß Lebewesen einer Sorte sich auf Kosten der enantiomorphen Sorte vermehren können. Es stellt sich nun die Frage:

Stirbt im Laufe der weiteren Entwicklung unter den vorgegebenen Bedingungen eine enantiomorphe Sorte aus oder bleibt das zahlenmäßige Gleichgewicht beider spiegelbildlicher Formen enthalten? Im Anhang wird dargelegt, daß entsprechend den Gesetzen der Wahrscheinlichkeit die geschilderte Gleichgewichtssituation instabil ist und daß mit exakt gleicher Wahrscheinlichkeit die eine oder andere Sorte aussterben wird. Schon dieses primitive Model einer möglichen Evolution, welches keine chirale Umwelteinflüsse miteinbezieht, zeigt zwei sehr wesentliche Eigenschaften:

- die Entwicklung in Richtung auf nur eine enantiomorphe Form ist unausweichlich;
- die Richtung, welche die Entwicklung beschreiten wird, ist nicht vorherzusehen.

Neben der Frage nach dem Ursprung der Vorherrschaft nur jeweils einer enantiomorphen Sorte organischer Substanz stellt sich die für den Chemiker sehr viel realistischere Frage nach den Voraussetzungen und den Mechanismen einer stereospezifischen Auslese. Am einfachen Beispiel der Geraden I und II im eindimensionalen Raum wurde bereits festgestellt, daß die Orientierung einer chiralen Figur nur in bezug auf eine chirale Standardfigur definiert werden kann. Eine physikalisch und chemisch relevante Aktion des chiralen Aufbaus einer Molekel ist demnach nur zu erwarten, wenn diese chirale Molekel mit einer zweiten chiralen Molekel in Wechselwirkung tritt. Je nach Wahl der Orientierung der beiden Partner resultieren zwei Ensembles, die nicht mehr äquivalent, sondern diastereomer sind und sich somit auch in skalaren Eigenschaften unterscheiden. Ein anschauliches Beispiel solch diastereomerer Wechselwirkungen ist die Interaktion der beiden chiralen Teilstrukturen Hand und Handschuh. In einen rechten Handschuh wird die rechte Hand per definitionem sehr wohl hineinpassen. In den äquivalenten Handschuh entgegengesetzter Orientierung, d. h. in den linken, paßt die rechte Hand erfahrungsgemäß sehr schlecht hinein. Wir stellen fast, daß eine Hand in ihren Interaktionen mit chiralen Gegenständen durchaus eine Selektion zwischen enantiomorphen Figuren treffen kann. Es stellt sich nun die Frage, wie streng eine Selektion getroffen wird. Diese Frage betrifft die Energiedifferenz zwischen den zwei diastereomorphen Kombinationen der in Interaktion tretenden enantiomorphen

Objekte. Die anschauliche und in qualitativer Hinsicht genügende Antwort könnte wie folgt lauten:

Die Selektion ist umso ausgeprägter
- je differenzierter der räumliche Bau der in Interaktion tretenden chiralen Teilbereiche ist;
- je starrer die dreidimensionale Architektur der in Interaktion tretenden chiralen Teilbereichen ist.

Diese beiden «Regeln» gelten nicht nur für die Interaktion chiraler, makroskopischer Figuren, sondern auch im Bereiche chemischen Geschehens. Reaktionen, in welchen zwischen enantiomeren Molekeln differenziert wird, nennt man deshalb «stereoselektive Reaktionen».

Ein relativ junger, von *Barton* und *Prelog* begründeter Wissenschaftszweig in der Stereochemie, die sogenannte Konformationsanalyse, gefaßt sich u. a. mit der quantitativen Abschätzung von Energiedifferenzen diastereomerer Molekelkombinationen und damit auch mit der quantitativen Vorhersage der Stereoselektivität von Reaktionen.

Die Kenntnis der Stereochemie und der Reaktionsmechanismen ist heute so weit fortgeschritten, daß Planung und Durchführung stereospezifischer Synthesen chiraler Molekeln von gewünschter Orientierung durchaus möglich ist.

Anhang

Urnenmodelle

Wir wollen zwei zueinander spiegelbildliche Lebewesen als zwei verschiedenfarbige Kugeln identifizieren. Wir gehen von einer Menge N Kugeln aus, wovon r weisse und N-r schwarze Kugeln seien. Diese Kugeln werden in einer Urne gut vermischt. Nun wollen wir die folgenden zwei Spiele näher betrachten.

Spiel A: Aus der Urne wird eine Kugel gezogen. Sie haben die Farbe F (weiß oder schwarz). Dann wird eine Kugel der Antifarbe F durch eine Kugel der Farbe F ersetzt. Die ursprüngliche Kugel wird schließlich wieder in die Urne zurückgelegt.

Spiel B: Aus der Urne werden nacheinander zwei Kugeln gezogen. Haben die Kugeln gleiche Farbe, so legen wir sie wieder zurück. Sind sie hingegen von verschiedener Farbe, so ersetzen wir jeweils die zweite Kugel durch eine Kugel mit der Farbe der zuerst gezogenen Kugel.

Beachte, daß bei beiden Spielen die gesamte Anzahl N unverändert bleibt. Wir entscheiden uns nun für ein bestimmtes Spiel und machen eine Anzahl n Züge. Dann untersuchen wir den Urneninhalt und stellen fest, ob die weißen Kugeln ausgestorben sind. Uns interessiert die Wahrscheinlichkeit $q_n(r)$ dafür, daß nach spätestens n Zügen die anfänglich mit r Exemplaren vorhandenen weißen Kugeln ausgestorben sind. Im folgenden untersuchen wir den Grenzwert $q(r) = \lim_{n \to \infty} q_n(r)$. $q(r)$ erfüllt nämlich die folgenden Rekursionsformeln

Spiel A: $q(r) = (r/N)\, q(r+1) + ((N-r)/N)\, q(r-1)$ (1)

Spiel B: $q(r) = \frac{1}{2}\Big(q(r+1) + q(r-1)\Big)$ (2)

In beiden Fällen gilt offensichtlich

$$q(0) = 1 \text{ und } q(N) = 0 \tag{2'}$$

Betrachten wir vorerst Spiel A. Aus (1) folgt mit der Definition

$$p(r) = q(r+1) - q(r) \tag{3}$$

leicht die Beziehung

$$p(r) = (N-r)/r\; p(r-1). \tag{4}$$

Da diese Rekursionsformel von den Binomialkoeffizienten $\binom{N-1}{r}$ erfüllt wird, können wir setzen

$$p(r) = a \binom{N-1}{r}$$

Zur Bestimmung der Konstanten a beachte man, daß aus (2') (3)

$$\sum_{k=0}^{N-1} p(k) = -q(0) + q(N) = -1 \quad \text{folgt.}$$

Andererseits gilt

$$\sum_{k=0}^{N-1} p(k) = a \sum_{k=0}^{N-1} \binom{N-1}{k} = a(1+1)^{N-1} = a.2^{N-1},$$

so daß schliesslich

$p(r) = -2^{-N+1} \binom{N-1}{r}$ wird. Für die Wahrscheinlichkeit des Aussterbens folgt dann

$$q(r) = (1/2^{N-1}).\sum_{k=0}^{N-1-r} \binom{N-1}{k}. \tag{5}$$

In den Lehrbüchern über Wahrscheinlichkeitsrechnung wird nun gezeigt, dass für große Anzahlen N gilt:

für $r < N/2 - 3\sqrt{N}/2$ wird $q(r) > 0.9987$.

Dies bedeutet, wenn die weiße Farbe zufällig ein wenig in die Minderheit gedrängt wird, so stirbt sie mit größter Wahrscheinlichkeit aus.

Aus dem Spiel B folgt qualitativ dasselbe Verhalten, nur ist die Tendenz des Aussterbens der Minderheit viel weniger scharf, indem (5) ersetzt werden muss durch

$$q(r) = 1 - r/N \tag{6}$$

wie leicht aus (2) gefolgert werden kann.

Auch hier wird q(r) umso größer, je kleiner r ist. Ein gegebener Anfangszustand ist also nicht stabil, sondern verschiebt sich auf die eine oder andere Seite.