

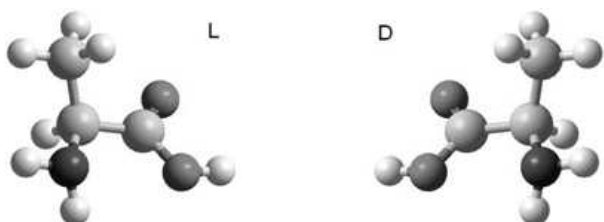
O chiralności

Paweł PERKOWSKI

William Thomson (lord Kelvin) w swych wykładach na Uniwersytecie w Oxfordzie w 1893 roku zdefiniował obiekt chiralny jako taki, który nie jest identyczny ze swoim odbiciem zwierciadlanym. Obiekt, który jest taki sam jak jego odbicie zwierciadlane, nazywamy obiektem achiralnym. Przykładem obiektów chiralnych znanym z życia są nasze dłonie. Wiemy, że prawa rękawiczka nie pasuje na lewą rękę (i na odwrót). Wiemy ponadto, że nasza prawa dłoń widziana w zwierciadle wygląda dokładnie tak jak nasza lewa dłoń i vice versa.

Chiralność jest zjawiskiem powszechnym w chemii organicznej, czyli także w przyrodzie. Wynika to z faktu, że cząsteczki chiralne łatwo utworzyć. Wystarczy, że do atomu węgla dołączone zostaną cztery różne grupy atomów. Przy syntezie cząsteczek chiralnych w sytuacji, gdy nie dysponujemy chiralnymi półproduktami, z jednakowym prawdopodobieństwem tworzą się cząsteczki o przeciwnych chiralnościach. O takich cząsteczkach mówimy, że mają konfigurację L (lewą, po łacinie *laevus*) lub D (prawą, po łacinie *dexter*). Chemicy takie bliźniacze (bardzo podobne – ale nie identyczne) substancje określają enancjomerami. Mieszaninę równowagową obu enancjomerów nazywamy racematem. Enancjomery bardzo trudno odróżnić metodami chemicznymi. Na szczęście zachowują się trochę inaczej w środowisku chiralnym – co zostało wykorzystane w procedurach ich rozdzielania.

Przyroda ożywiona z pewnej przyczyny wykazuje zdecydowaną przewagę jednej chiralności nad drugą. I tak aminokwasy syntezowane w organizmach żywych wykazują konfigurację L (poza jednym wyjątkiem – glicyną – która jest cząsteczką achiralną). Przykładowy prosty aminokwas (alaninę) przedstawiono na rysunku 1.



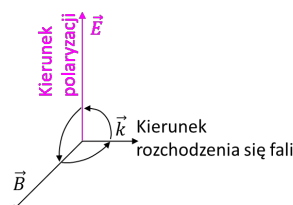
Rys. 1. Jeden z podstawowych aminokwasów (alanina) w konfiguracji a) L oraz b) D. W organizmach żywych jest spotykana jedynie wersja L, co nie oznacza, że w laboratorium nie możemy zsyntezować wersji D

Powstaje pytanie, dlaczego tak jest? Dlaczego aminokwasy tworzące białka w organizmach żywych wykazują tylko konfigurację L, skoro w laboratorium w trakcie syntezy z równym prawdopodobieństwem tworzą się cząsteczki o konfiguracjach L oraz D? Do tej pory nie znaleziono przekonującej odpowiedzi na to fascynujące pytanie.

Chiralność występuje nie tylko w chemii organicznej, ale również w fizyce. Przyjrzyjmy się w tym kontekście ciekłym kryształom i ich oddziaływaniu ze światłem. Zacznijmy od przypomnienia, czym jest polaryzacja

Wydział Nowych Technologii i Chemii, Wojskowa Akademia Techniczna

(pisał o tym również Szymon Charzyński w Δ_{18}^2). Fala elektromagnetyczna to oscylacje wzajemnie prostopadłych do siebie pól: elektrycznego \vec{E} i magnetycznego \vec{B} . Oba te pola „napędzają” się wzajemnie. Fala taka jest falą poprzeczną. Jak widać na rysunku 2, wektory: pola elektrycznego \vec{E} , pola magnetycznego \vec{B} oraz wektor falowy \vec{k} , którego zwrot i kierunek są zgodne z wektorem prędkości rozchodzenia się fali, tworzą prawoskrętny układ wektorów. Możemy w fali elektromagnetycznej wyróżnić pewien kierunek prostopadły do kierunku rozchodzenia się fali i nadać mu nazwę kierunku polaryzacji. Przyjęto, że ten kierunek będzie odpowiadał kierunkowi drgań wektora pola elektrycznego \vec{E} . Dlaczego tak przyjęto, przecież w fali elektromagnetycznej oba wektory są równie ważne? Stało się tak, ponieważ to wektor pola elektrycznego \vec{E} oddziałuje ze zdecydowaną większością ośrodków. Wektor pola magnetycznego \vec{B} ze zdecydowaną większością ośrodków nie oddziałuje – lub oddziałuje bardzo słabo.

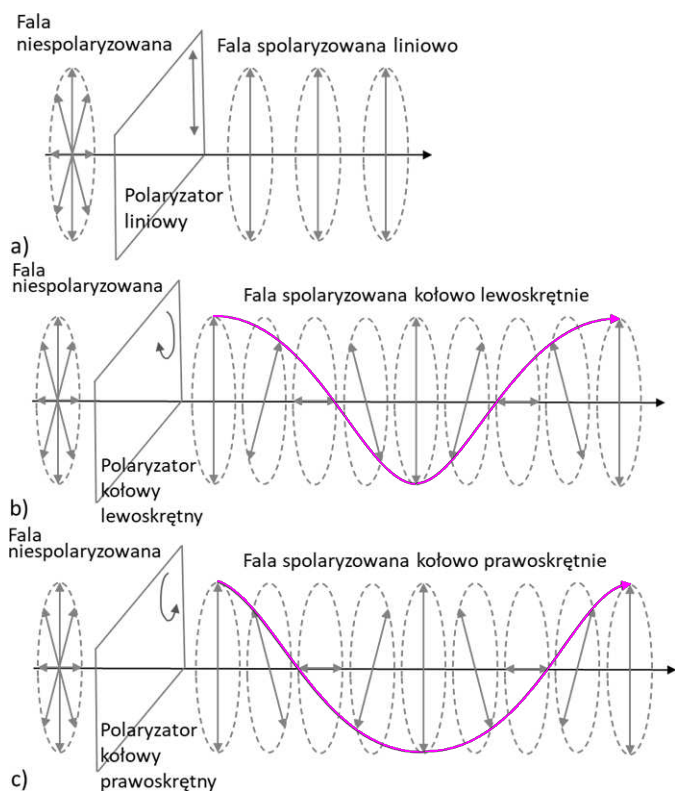


Rys. 2. Układ prawoskrętny wektorów w fali elektromagnetycznej \vec{E} , \vec{B} , \vec{k}

Naturalne światło słoneczne jest niespolaryzowane. Najprostszym do uzyskania stanem polaryzacji jest polaryzacja liniowa. Pole elektryczne oscyluje w tym przypadku wzdłuż jednego ustalonego kierunku prostopadłego do kierunku rozchodzenia się fali. Uzyskujemy taką polaryzację poprzez zastosowanie polaryzatora liniowego, który pochłania fale elektromagnetyczne o polaryzacji innej niż kierunek przepuszczania polaryzatora (rys. 3a). Takie polaryzatory są szare, ponieważ pochłaniają część światła.

Drugim, trochę trudniejszym do otrzymania stanem polaryzacji jest polaryzacja kołowa. Otrzymujemy ją przez przepuszczenie światła niespolaryzowanego przez polaryzator liniowy i następnie przez płytkę ćwierćfalową – czyli płytkę z materiału dwójłomnego (o takich materiałach napiszemy w dalszej części) o specjalnie dobranej grubości, dzięki czemu zmienia ona światło spolaryzowane liniowo na światło spolaryzowane kołowo. Zmiana wzajemnej konfiguracji polaryzator liniowy-ćwierćfalówka prowadzi do otrzymania światła spolaryzowanego kołowo lewoskrętnie lub prawoskrętnie. W świetle spolaryzowanym kołowo prawoskrętnie (rys. 3c) wektor pola elektrycznego obraca się zgodnie ze wskazówkami zegara, czyli tak, jak musiałaby się obracać śruba prawoskrętna, żeby była wkręcana w kierunku rozchodzenia się fali elektromagnetycznej.

Gdy światło jest spolaryzowane kołowo lewoskrętnie (rys. 3b), wówczas wektor pola elektrycznego obraca się w przeciwną stronę (przeciwnie do wskazówek zegara).

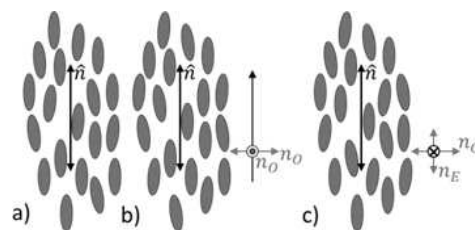


Rys. 3. Stany polaryzacji światła: a) liniowa, b) kołowa lewoskrętna, c) kołowa prawoskrętna

Zajmiemy się teraz ciekłymi kryształami i ich związkiem z polaryzacją światła. Cząsteczki o wydłużonym kształcie (prętopodobne) samoorganizują się, tworząc najprostszą fazę ciekłokrystaliczną, zwaną nematykiem. Taka samoorganizacja polega na wzajemnie równoległym upakowaniu molekuł, wymuszonym przez ich podłużny kształt. Nematyk charakteryzuje się tym, że długie osie molekuł są średnio skierowane wzdłuż wyróżnionego kierunku zwanego direktorem, oznaczonym \hat{n} na rysunku 4a. Direktor nie jest wektorem – definiuje tylko kierunek, ale nie ma zwrotu. Taki ośrodek ciekłokrystaliczny jest optycznie jednoosiowy (rys. 4b i 4c). Jego oś optyczna pokrywa się z kierunkiem direktora.

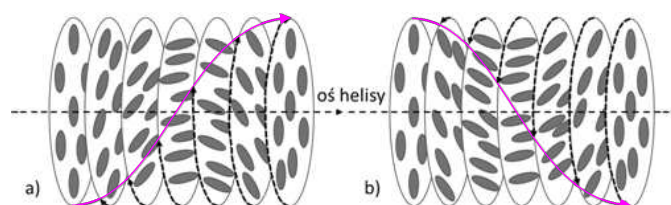
Fala elektromagnetyczna inaczej rozchodzi się w ośrodku, kiedy jej pole elektryczne oscyluje wzdłuż direktora, a inaczej, kiedy oscyluje w kierunku prostopadłym. Jeżeli światło spolaryzowane liniowo biegnie równoległe do kierunku direktora, to dla swoich wszystkich polaryzacji pole elektryczne oscyluje prostopadle do direktora (bo fala jest poprzeczna). Wtedy mówi się, że to światło „widzi” tzw. zwyczajny współczynnik załamania n_O (rys. 4b). Kiedy światło spolaryzowane liniowo biegnie prostopadle do kierunku direktora, to pole elektryczne (pamiętamy, że fala jest poprzeczna) może oscylować wzdłuż direktora, prostopadle do direktora lub pod innym dowolnym kątem pośrednim. Wygodnie jest wtedy rozłożyć to światło na składowe

polaryzacje: zgodną z kierunkiem direktora i prostopadłą do niego. Każda z tych składowych rozchodzi się inaczej, co opisuje się różnymi dla obu składowych współczynnikami załamania. Jeżeli kierunek polaryzacji światła pokrywa się z kierunkiem direktora, to światło „widzi” tzw. nadzwyczajny współczynnik załamania n_E , natomiast gdy polaryzacja światła jest prostopadła do kierunku direktora, wówczas światło „widzi” współczynnik załamania zwyczajny n_O (rys. 4c). Różnicę obu współczynników załamania $\Delta n = n_E - n_O$ nazywamy dwójłomnością. W takiej fazie ciekłokrystalicznej nie ma jeszcze niczego związanego z chiralnością.



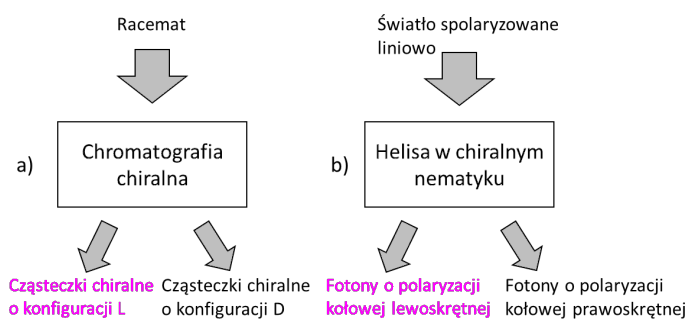
Rys. 4. a) uporządkowanie cząsteczek w nematyku, b) światło biegnące wzdłuż osi optycznej (do góry rysunku) „widzi” ośrodek izotropowy, c) światło biegnące prostopadle do osi optycznej (prostopadle do rysunku) widzi ośrodek dwójłomny

Gdy wprowadzimy do cząsteczek tworzących nematyczny cieki kryształ centra (atomy) chiralne i cząsteczki staną się chiralne, wówczas struktura nadmolekularna ciekiego kryształu ulegnie modyfikacji. W chiralnym nematyku powstanie skręcona struktura. Strukturę taką nazywamy strukturą helikoidalną, czyli helisą (rys. 5). Powstaje ona wskutek stopniowego skręcania osi direktora o mały kąt pomiędzy sąsiednimi warstwami molekuł. Skręcenie wyróżnia oś prostopadłą do direktora, którą nazywamy osią helisy. Struktura uporządkowania w nematyku chiralnym jest podobna do śruby. W zależności od konfiguracji bezwzględnej cząsteczek chiralnych (L i D) powstała struktura śrubowa może być prawoskrętna lub lewoskrętna. Zmiana konfiguracji bezwzględnej cząsteczki powoduje zmianę skrętności helisy na przeciwną. Z tym że konfiguracja bezwzględna cząsteczki nie jest związana ściśle z jedną skrętnością helisy. I tak w jednej substancji zbudowanej z molekuł o bezwzględnej konfiguracji L tworzy się helisa prawoskrętna, a druga substancja zbudowana z molekuł o konfiguracji L tworzy lewoskrętną helisę. Efekt, w którym wprowadzenie chiralności do cząsteczki powoduje stworzenie nadmolekularnej struktury skrętej (także chiralnej), nazywa się transferem chiralności.



Rys. 5. a) lewoskrętna i b) prawoskrętna helisa w nematyku chiralnym. Warstwy są narysowane dla ułatwienia – w rzeczywistości skręcenie jest ciągłe. Strzałki pokazują, o jaki kąt obracają się warstwy względem warstwy pierwotnej (skrajnej lewej)

Właściwości optyczne nematyka chiralnego są zupełnie inne w porównaniu z właściwościami optycznymi „zwykłego” nematyka. Przede wszystkim nematyk chiralny jest aktywny optycznie. Skutkuje to m.in. tym, że światło spolaryzowane liniowo padające na nematyk chiralny wzdłuż osi helisy rozdziela się na dwie przeciwne polaryzacje kołowe: prawoskrętną i lewoskrętną. Polaryzacja kołowa światła charakteryzująca się przeciwną skrętnością w porównaniu do skrętności helisy przechodzi przez taki ośrodek, natomiast światło o polaryzacji kołowej zgodnej ze skrętnością helisy odbija się idealnie od takiego nematyka. Czyli chiralne molekuly tworzą chiralny nematyk – ośrodek, który potrafi rozdzielić światło na dwie polaryzacje kołowe o przeciwnych skrętnościach. Można by napisać, że struktura skręcona nematyka chiralnego działa na światło jak filtr chiralny – rozdziela światło „racemiczne” na dwie przeciwne polaryzacje kołowe (coś na kształt „enancjomerów” świetlnych). Mamy tu pewne ideowe podobieństwo do metody, której używają chemicy do rozdzielania zsyntezowanego racematu na dwa przeciwne enancjomery. Technologię tę nazywamy ogólnie chromatografią chiralną (rys. 6). Ważne jest to, że ośrodek, w którym następuje proces rozdzielania enancjomerów czy rozdzielania polaryzacji kołowych, musi być chiralny, ponieważ tylko ośrodek chiralny potrafi rozróżnić chiralne obiekty.



Rys. 6. a) racemat rozdzielany na chiralnych kolumnach chromatograficznych na dwa enancjomery, b) światło spolaryzowane liniowo jest rozdzielane przez ośrodek chiralny (z helisą) na dwie przeciwne polaryzacje kołowe

Gdy utworzymy nematyczny ciekły kryształ z taką samą zawartością cząsteczek, o jednej i o drugiej chiralności, wówczas otrzymamy zwykły nematyk, który straci swoją aktywność optyczną – stanie się racematem. Podobnie jest ze światłem – gdy złożymy światło o przeciwnych polaryzacjach kołowych, to otrzymamy światło o polaryzacji liniowej; ale pamiętajmy, że polaryzacja liniowa w dalszym ciągu składa się z dwóch polaryzacji kołowych o przeciwnych skrętnościach – można by napisać: „chiralnościach”.

Zobaczyliśmy więc, że struktura skręcona nematyka chiralnego może rozdzielić światło na dwie wzajemnie przeciwne polaryzacje kołowe. Powstaje pytanie, czy możliwy jest efekt przeciwny: czy światło spolaryzowane kołowo lewo- lub prawoskrętnie może spowodować, że w wyniku reakcji chemicznej powstanie nadwyżka jednego enancjomeru nad drugim?

Synteza asymetryczna jest ważną dziedziną syntezy organicznej nie tylko ze względu na syntezę nowych związków ciekłokrystalicznych, ale przede wszystkim ze względu na syntezę nowych leków. Czystość enancjomeryczna leków jest istotnym parametrem, gdyż ta sama substancja o różnych konfiguracjach przestrzennych może działać na organizm w różny sposób. W drugiej połowie XX wieku zauważono, że światło spolaryzowane kołowo (o określonej lewo- czy prawoskrętniej polaryzacji) oświetlające achiralne reagenty prowadzi do syntezy produktów, które wykazują bardzo niewielką, ale mierzalną, różnicę pomiędzy jednym a drugim enancjomerem w produkcji syntezy. Efekt ten jest nazywany transferem chiralności pomiędzy chiralnymi (spolaryzowanymi kołowo) fotonami a chiralnymi cząsteczkami.

Piotr Curie sformułował w 1894 roku zasadę (zwaną zasadą Curie), która określa związek symetrii przyczyny i symetrii skutku z nią związanego. Jest kilka sformułowań tej zasady, przytoczmy tu jedną wersję:

Jeżeli znany rezultat charakteryzuje się szczególną asymetrią (czy brakiem elementów symetrii), ta ostatnia powinna być także cechą przyczyny, która doprowadziła do wygenerowania tego rezultatu.

Można więc przypuszczać, że cząsteczki chiralne o zdefiniowanej chiralności muszą być syntezowane w obecności czynników, które przynajmniej na jakimś etapie muszą wykazywać wymaganą chiralność. Jeżeli nie będzie takiego czynnika asymetryzującego, to cząsteczki o konfiguracji L oraz D będą się syntezowały z równym prawdopodobieństwem, i powstanie racemat. Obecnie czynnikiem asymetryzującym przy tworzeniu biomolekuł występujących w naturze są same organizmy żywe – z natury chiralne, w których zachodzi synteza. Jednak pytanie, kiedy i dlaczego taka asymetria się pojawiła, pozostaje nadal bez odpowiedzi.

Światło słoneczne nie jest spolaryzowane. Gdyby naturalne światło przejawiało minimalną przewagę jednej polaryzacji kołowej nad drugą, to możliwe byłoby sformułowanie hipotezy, że ono jest przyczyną asymetrii w chiralności związków organicznych. Musimy także brać pod uwagę fakt, że oświetlenie silnym światłem spolaryzowanym kołowo zaburza równowagę racemiczną zsyntezowanych produktów nieznacznie.

Zjawisko chiralności jest charakterystyczne nie tylko dla materii, ale również dla światła. Dowód eksperymentalny, że polaryzacja kołowa fali elektromagnetycznej może prowadzić do syntezy (synteza asymetryczna) niewielkiej nadwyżki (ale mierzalnej) jednego enancjomeru nad przeciwnym, nie jest równoważny dowodowi prawdziwości tezy, że była ona prekursorem homochiralnego świata. Jest jednak na tyle istotny, że powinniśmy go brać pod uwagę w poszukiwaniach odpowiedzi na pytanie: dlaczego tak się stało, że świat ożywiony preferuje aminokwasy o konfiguracji L?