

CHIRALITA ZNÁMÁ I NEZNÁMÁ (PRVNÍ ČÁST)

Chirality Known
and Unknown
(Part One)

OPEN ACCESS



JAROMÍR LITERÁK, literak@chemi.muni.cz, Ústav chemie Přírodovědecké fakulty Masarykovy univerzity, Kotlářská 2, Brno

Abstract

The existence of an object, non-superimposable on its mirror image, constitutes the phenomenon of chirality. This phenomenon is often treated as a curiosity without broader practical consequences. This paper aims to show the significant implications of chirality for chemistry and biology. Chirality is inherent to all living organisms and is essential for their functioning. For instance, biomolecules are composed of chiral building blocks (amino acids, monosaccharides), which are chiral and occur predominantly with one sense of handedness (homochirality of life). The explanation of the evolution of the homochirality of life is therefore one of the important questions connected with the origin of life. The paper also shows why asymmetry with respect to mirror reflection is a general attribute of our world. Historical milestones in the scientific reflection on chirality are also presented, starting with the French crystallographers of the late 18th century, through the work of Pasteur, the fundamentals of organic stereochemistry postulated by van 't Hoff and Le Bel, the elucidation of a structure of monosaccharides by Fischer, and ending with the discovery of the absolute configuration of a molecule and the confirmation of parity violation of weak interaction.

Klíčová slova

chiralita, homochiralita života, optická aktivita, historie stereochemie

Keywords

chirality, homochirality of life, optical activity, history of stereochemistry

ÚVOD

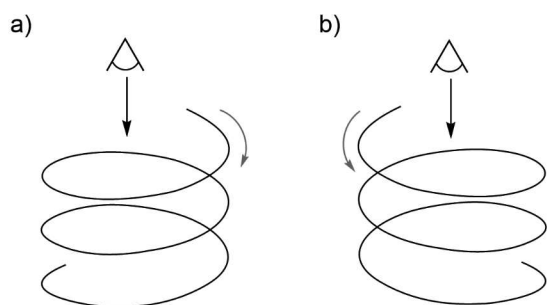
Chiralita je všudypřítomný fenomén, se kterým se setkáváme v mnoha přírodních vědách a matematice. Definice chiralit má abstraktní podobu a její aktivní použití vyžaduje obeznámenost s prvky a operacemi symetrie. S chiralitou se žáci v omezené podobě potkají typicky v organické chemii nebo biochemii, protože bez ní nelze plně pochopit například strukturu a vlastnosti sacharidů, substitučních derivátů karboxylových kyselin nebo peptidů. Podle mých zkušeností je toto téma podáváno již dlouho tradovaným způsobem bez uvedení širších souvislostí a s využitím mnohdy zastaralé terminologie, což může souviset s abstraktní a hůře uchopitelnou povahou jevu. Cílem tohoto článku je ukázat širší souvislosti chiralit a její význam pro živé organismy, prezentovat stručnou historii vědeckého poznání chiralit, které se úzce prolétá s rozvojem chemie, a upozornit na součas-

nou českou terminologií. Článek je rozdělen do dvou částí. Druhá část bude publikována v navazujícím čísle tohoto časopisu.

CHIRALITA KOLEM NÁS

Chiralita je jev, kdy objekt nelze ztotožnit se svým zrcadlovým obrazem. V učebnicích je chiralita obvykle demonstrována na příkladu levé a pravé ruky, což jsou také objekty, které celému jevu daly jméno (cheir je řecky ruka). Objekty ve vztahu neztotožnitelných zrcadlových obrazů se obecně nazývají enantiomorfy, což je slovo pocházející opět z řečtiny (enantios – opačný a morfe – tvar). Pokud jsou objekty ve vztahu neztotožnitelných zrcadlových obrazů molekuly, pak je nazýváme enantiomery (me-

ros znamená řecky část). Objekt je chirální, pokud existuje jeho neztotožnitelný zrcadlový obraz (Eliel, 1994). Chirální objekty se vyznačují nepřítomností určitých prvků symetrie, pokud tedy najdeme u objektu například rovinu symetrie, nemůže být tento objekt chirální.¹ Nejsnadněji se o chiralitě objektu přesvědčíme tak, že odvodíme jeho zrcadlový obraz a pokusíme se jej následně pomocí rotace nebo posunutí ztotožnit (beze zbytku překrýt) s jeho předlohou. Pokud jej neztotožníme, je objekt chirální.



Obr. 1 Šroubovice jako příklad enantiomorfních objektů. Pokud pozorovatel v ose šroubovice sleduje ubíhání vlákna dozadu a vidí pohyb shodný s pohybem hodinových ručiček, jedná se o pravotočivou šroubovici (a), pohyb v opačném směru je patrný u levotočivé šroubovice (b). Smysl otáčení je stejný při pohledu z jedné i druhé strany.

Všude kolem nás najdeme spoustu příkladů enantiomorfních objektů. Snadno si vybavíme různé předměty spojené s lidskými končetinami (rukavice, boty, některé nástroje apod.). Prototypovým chirálním objektem je šroubovice, která existuje ve formě svého levotočivého nebo pravotočivého enantiomorfu (obr. 1). Chirální tak je například šroubek (v praxi převládají šrouby s pravotočivým závitem) nebo nepřímá či víceramenná schodiště. Uvádí se, že historická spirálová schodiště jsou do-

minantně levotočivá, což umožňuje chodci držet se pravou rukou zábradlí na vnějším okraji schodiště při chůzi dolů, případně také prostorové uspořádání levotočivého schodiště mohlo znesnadňovat manipulaci s mečem v pravé ruce útočníkovi, který stoupal po schodech nahoru („What is Chirality“, 2017). Chirální je ale také díky nepravidelnému tvaru například naprostá většina brambor nebo kamenů, které najdeme v přírodě pouze ve formě jednoho enantiomorfu.

Živé organismy jsou na mnoha úrovních úzce svázány s chiralitou. Hned dvě skupiny stavebních kamenů živých organismů – aminokyseliny a sacharidy – vykazují homochiralitu, což znamená, že se v organismech vyskytují dominantně L-aminokyseliny a D-sacharidy, enantiomery se stejným prostorovým uspořádáním skupin na určitém centru chiralitě (vizte níže). Když postoupíme od jednotlivých aminokyselin výše například k bílkovinám a DNA, setkáme se se šroubovicovým uspořádáním části nebo celých jejich řetězců. Dvojvlákno B-DNA existuje ve formě pravotočivé šroubovice, také α -helix peptidových řetězců preferuje pravotočivou šroubovici.

Méně často je chiralita patrná na úrovni buňky. Obvyklá je buněčná chiralita u prvků, například u nálevníků je rozeznatelná chirální stavba buněčného kortexu včetně uspořádání bičíků, stažitelné vakuoly a buněčných úst. Buňky vzniklé dělením dědí konkrétní enantiomorfní uspořádání kortexu, s největší pravděpodobností však toto uspořádání není určováno geneticky. Jsou známy i příklady chirálních živočišných buněk, které se často podílejí na asymetrickém embryonálním vývoji určitých částí těla (Inaki, 2016). Chiralitu na úrovni celého organismu si například můžeme demonstrovat na rytmických cirkumnutačních pohybech rostlin. Již v 19. století bylo pozorováno, že málkody orgány rostlin rostou jedním směrem. Ty-

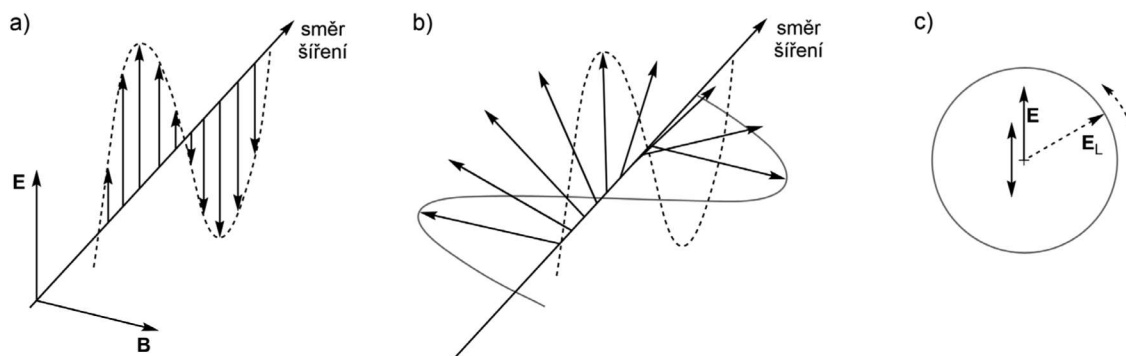
¹ Chirální objekt se vyznačuje tím, že nemá rotačně-reflexní osu symetrie S_n (rotace o úhel $360^\circ/n$ je následována zrcadlením v rovině kolmé na osu rotace; n je celé číslo). Nejjednodušším příkladem rotačně reflexní osy je rovina symetrie, která je totožná s S_0 .

picky špička rostoucího orgánu při růstu opisuje v prostoru nepravidelnou spirálu s jedním směrem otáčení. Po určitý časový interval může tento pohyb ustát a orgán roste přímo, později se ale pak pohyb obnoví se stejným, nebo opačným směrem otáčení (Brown, 1993). Jiným příkladem může být šroubovicová stavba stonku nebo úponků popínávacích rostlin, které vykazují stálý smysl otáčení. Kupříkladu chmel nebo zimolezy vytvářejí levotočivé šroubovice, u svlačců najdeme pravotočivé šroubovice (Hashimoto, 2002).

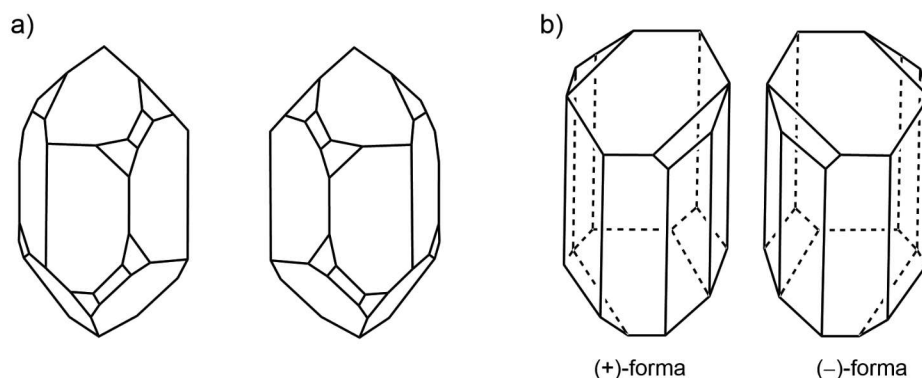
Spirálový tvar schránky se rovněž vyvinul u řady živočichů, například u dírkonošců nebo mnohem známějších plžů. Naprostá většina (>90%) plžů má pravotočivě zavinutou ulitu, přesto se vyskytují mutantní jedinci, druhy, či dokonce celé čeledi s levotočivými ulitami. Také jsou známy populace jedinců s levotočivou schránkou v jinak dominantně pravotočivém druhu (Schilthuizen, 2005). Bylo pozorováno, že v blastomerách plovatek, plícnatých plžů, je ve čtyřbuněčném stádiu dělicí vřetenko stočeno pravotočivě a následně v osmibuněčném stádiu jsou pravotočivě poskládány mikromery. Toto uspořádání buněk pak určuje, která ze dvou enantiomorfních staveb celého těla se u plže vyvine. Chirurgickým zásahem v osmibuněčném stádiu lze obrátit uspořádání buněk a tím i obrátit chiralitu těla jedince na konci růstu (Inaki, 2016).

HISTORICKÉ MILNÍKY

Kořeny vědeckého uchopení jevu chiralitity najdeme ve Francii první poloviny 19. století, kde působila řada osobností, které mimo jiné významně rozvinuly krystalografii a optiku. V roce 1809 matematik a fyzik Étienne-Louis Malus objevil lineární polarizaci světla při jeho odrazu a ve stejné době rozpracoval i teoretický popis dvojzlomu světla v krystalu, který také vede k lineární polarizaci světla (Gal, 2013). Podstata lineárně polarizovaného světla je naznačena na **obr. 2 a**. V roce 1811 pak jiný francouzský fyzik a matematik François Jean Dominique Arago objevil, že křemenná deska vyříznutá z krystalu křemene stáčí rovinu lineárně polarizovaného světla. Objev ale dále rozpracoval Jean-Baptiste Biot, který se následně (počínaje rokem 1812) věnoval výzkumu tohoto fenoménu několik dekád a učinil sám řadu důležitých objevů (Gal, 2013). Biot a Arago jsou proto považováni za objevitele jevu zvaného optická aktivita (nebo otáčivost). Původ optické aktivity bude vysvětlen v druhé části článku, tzn. v nadcházejícím čísle časopisu. V roce 1815 Biot zjistil, že řada kapalin organického původu (terpentýn, vavřínová nebo citronová silice), případně roztoky pevných látek (cukr, kafr nebo kyselina vinná) jsou také opticky aktivní a stácejí rovinu polarizovaného světla. Biot správně rozpoznal rozdíl mezi optickou aktivitou krystalu a kapalin – optická aktivita křemene je vlastností krystalu, existuje jen v pevném skupenství a závisí na úhlu pozorování, kdežto aktivita zmíněných organických látek je vlastností jednotlivých molekul, takže je pozorovatelná v pevném, kapalném i plynném skupenství, stejně jako v roztoku (Eliel, 1994).



Obr. 2 (a) Světlo je příkladem příčného vlnění, kdy elektrická (vektor elektrické intenzity E) a magnetická (vektor magnetické indukce B) složka kmitají kolmo na směr šíření, přičemž vektory E a B jsou na sebe rovněž kolmé. Magnetická složka záření interaguje s diamagnetickými látkami jen slabě, proto zde uvažujeme jen o elektrické složce. U lineárně polarizovaného světla kmitá vektor E pouze v jedné rovině. Běžné zdroje světla poskytují nepolarizované záření, ve kterém je orientace E náhodná. K lineární polarizaci může dojít např. při odrazu světla, dvojlomu světla v krystalu nebo při průchodu polarizačním filtrem. (b) Složením dvou na sebe kolmých lineárně polarizovaných záření, která mají stejnou amplitudu a jejichž fáze je vzájemně posunutá o 90° (čtvrtinu periody), vzniká cirkulárně polarizované záření. Na obrázku je levotočivě polarizované cirkulární záření. (c) Při pohledu ve směru šíření vlnění se jeví, že v jednom bodě elektrická složka lineárně polarizovaného záření (souvislá čára) osciluje na přímce, přičemž se mění velikost i orientace vektoru, kdežto u cirkulárně polarizovaného záření (čárkovaná čára) vektor stejné velikosti koná pohyb po kružnici, v případě levotočivé polarizace proti pohybu hodinových ručiček.



Obr. 3 (a) Enantiomorfy krystalu křemene. (b) Enantiomorfní krystaly levotočivé (-) a pravotočivé (+) sodno-amonné soli kyseliny vinné; tento obrázek vychází ze zjednodušeného nákresu publikovaného Pasteurem. Opakování Pasteurova experimentu ukázalo, že sodno-amonné soli kyseliny vinné krystalizují ve tvarově mnohem pestřejších formách (Tobe, 2003).

Druhý pramen našeho příběhu začíná v roce 1801, kdy si významný francouzský mineralog René Just Haüy všiml, že krystaly křemenu vykazují hemihedrismus, tedy že na krystalu se vyskytují další dodatečné plošky, které v případě křemene činí krystal

chirálním (Constable, 2021).² Enantiomorfní formy krystalu křemene jsou na obr. 3 a. Už Biot zaznamenal, že některé krystaly křemene otáčejí rovinu po-

² Pokud má krystal nejvyšší symetrii možnou v dané krystalové soustavě, je holohedrický, pokud se však na krystalu objevují další dodatečné plochy, které snižují jeho symetrii (zmenšují počet prvků symetrie), jedná se o krystal hemihedrický. Krystaly křemene existují díky vhodné pozici dodatečných ploch ve dvou enantiomorfních formách (Gal, 2013).

larizovaného světla doleva, jiné doprava. Ale až anglický astronom Frederick William Herschel v roce 1822 rozpoznal, že existuje závislost mezi entiomorfní formou krystalu a směrem, ve kterém tento krystal otáčí rovinu lineárně polarizovaného světla (Eliel, 1994).

V srpnu 1847 na pařížské Faculté des Sciences získává Louis Pasteur doktorát (docteur ès sciences) obhajobou disertací z chemie a fyziky. Krátce poté se Pasteur pouští do studia krystalografie kyseliny vinné izolované z různých přírodních zdrojů. V této době byla kyselina vinná izolovaná ze své draselné soli, která je hlavní složkou vinného kamene, usazeniny vznikající při kvašení vinného moštu. Už Biot popsal (1835), že tato kyselina vinná je opticky aktivní a stáčí rovinu lineárně polarizovaného světla doprava (Gal, 2013). Kromě toho byl rovněž znám záhadný isomer kyseliny vinné, který byl kolem roku 1820 izolován alsaským průmyslovým chemikem z vinného kamene (Vantomme, 2021), který byl pravděpodobně před zpracováním vystaven působení vysoké teploty (da Camara, 2021). Tento isomer byl pojmenován jako kyselina paravinná nebo také racemická (z latinského racemus – hrozen), měl stejný vzorec jako kyselina vinná, lišil se ale rozpustností a nebyl opticky aktivní. Pasteur podnikl namáhavou studii krystalů obou isomerních kyselin a desítek jejich solí, kdy se snažil najít podobnosti nebo rozdíly mezi krystaly a případné souvislosti s jejich složením. Ve své studii se nakonec dostal i k sodno-amonné soli. Krystaly solí obou kyselin byly hemihedrické. Když však orientoval krystaly soli kyseliny vinné stejným způsobem, dvě hemihedrické plochy se nacházely vždy vlevo. Sůl kyseliny paravinné také vykristalovala v podobě hemihedrických krystalů, při bližším zkoumání se však ukázalo, že ve vzorku jsou dva druhy krystalů – jeden druh identický s krystaly soli kyseliny vinné a druhý druh jejich zrcadlovým obrazem, enantiomorfem (obr. 3 b). Pasteur pod lupou pomocí pinzety oddělil tyto dva typy krystalů od sebe a následně

je rozpustil ve vodě, aby prozkoumal jejich optickou aktivitu. Zjistil, že oba roztoky jsou opticky aktivní, každý stáčí rovinu lineárně polarizovaného světla o stejný úhel vztažený na jednotku hmotnosti, jen v opačném směru. Tento objev vedl Pasteura později k závěru, že molekuly isomerů kyseliny vinné musejí být s ohledem na symetrii v podobném vztahu jako jejich enantiomorfní krystaly (Gal, 2013). Pasteur zároveň jako první popsal příklad tzv. racemátu (směs, ve které mají oba enantiomery stejné zastoupení) a izoloval z něj enantiomery. Pasteur také izoloval do té doby neznámou levotočivou formu kyseliny vinné.

Dnes víme, že Pasteurovi při experimentování přála štěstěna, protože je známo jen poměrně málo látek, jejichž enantiomery krystalují samostatně ve formě enantiomorfních krystalů dostatečné velikosti, aby je bylo možné oddělit mechanicky. Také se ukázalo, že enantiomery sodno-amonné soli kyseliny vinné krystalují z roztoku v podobě samostatných enantiomorfních krystalů jen při teplotě pod 28 °C. Nad touto teplotou se z roztoku vylučují symetrické hranolovité krystaly, které obsahují stejná množství obou enantiomerů (Suh, 1997). Pasteur získal krystaly pomalým odpařováním vody z roztoku, experiment šťastně prováděl ráno, protože si všiml, že následkem zvýšení teploty během dne dochází k částečnému rozpuštění krystalů (Vantomme, 2021). Právě závislost výsledku experimentu na podmínkách následně vedla ke zpochybnění objevu ze strany Biota, v té době už uznávané vědecké autority a Pasteurova mentora, který se pokusil Pasteurův objev reprodukovat, avšak klasickým postupem založeným na ochlazení koncentrovaného horkého roztoku získal krystaly, které nebyly hemihedrické. Pasteur proto experiment úspěšně opakoval pod osobním Biotovým dohledem a s využitím vzorku soli, kterou dodal sám Biot (Suh, 1997). Pasteur ostatně také nebyl prvním, kdo krystaly sodno-amonné soli opticky aktivní i neaktivní kyseliny vinné zkoumal. Jeho

předchůdcem byl německý krystalograf Eilhard Mitscherlich, který však mezi krystaly nepozoroval rozdíl. Pasteur tuto práci znal, ale výsledkům nedůvěřoval (Vantomme, 2021).

Pasteur přibližně dalších deset let pokračoval v práci na tomto poli a učinil několik důležitých objevů, zjistil například, že zahříváním kyseliny vinné dochází k její racemizaci (enantiomery přecházejí mezi sebou, až vznikne v rovnováze racemát se stejným zastoupením obou enantiomerů), objevil opticky neaktivní isomer kyseliny vinné, kyselinu *meso*-vinnou (obr. 4), a popsal tak existenci diastereomerů. Zjistil také, že při kvašení mikroorganismy přednostně metabolizují pravotočivý enantiomer kyseliny vinné (Cintas, 2007). Pasteur se také zabýval jinými opticky aktivními látkami, mimo jiné alkaloidy Chinovníku lékařského (*Cinchona officinalis*), které se vyskytují ve formě jednoho enantiomeru. Díky svému bazickému charakteru mohou tyto alkaloidy tvořit amoniové soli s kyselinami. Pasteura napadlo připravit soli z těchto alkaloidů a levotočivé či pravotočivé kyseliny vinné, které dříve izoloval,

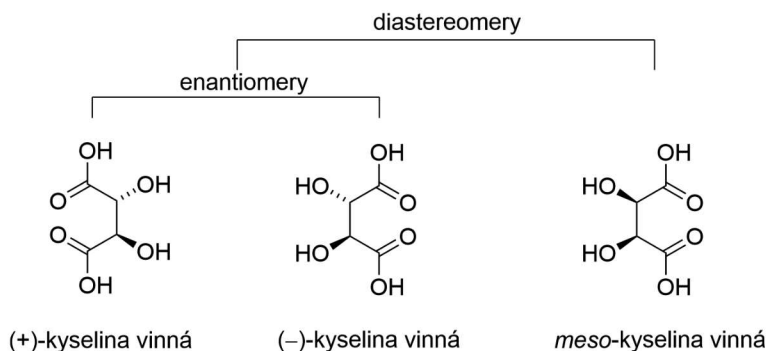
a zkoumat jejich vlastnosti. Zjistil například, že soli složené z alkaloidu chininu a enantiomerů kyseliny vinné se výrazně liší rozpustností v teplé vodě (Gal, 2019). Vysvětlení je zachyceno na obr. 5 – vazbou jednoho nebo druhého enantiomeru kyselin k jednomu enantiomeru alkaloidu (báze) vznikají dvě sloučeniny, které jsou ve vztahu diastereomerů. Diastereomery se obecně liší svými vlastnostmi, mezi které může patřit například rozpustnost. Z roztoku soli racemické kyseliny vinné a chininu tak lze postupnou krystalizací oddělit sůl jednoho a druhého enantiomeru kyseliny. Ze solí lze následně uvolnit samostatné enantiomery kyseliny. Pasteur takto jako první rozdělil enantiomery pomocí částečné krystalizace jejich diastereomerních solí, což je metoda, která má dodnes velký praktický význam, například při výrobě chirálních léčiv (Vantomme, 2021). Na konci 50. let devatenáctého století Pasteur opouští experimentální práci na stereochemických problémech a jeho pozornost se přesouvá do oblasti mikrobiologie. Fotografie vybavení a vzorků, se kterými Pasteur prováděl krystalografické studie, lze nalézt na obr. 6.



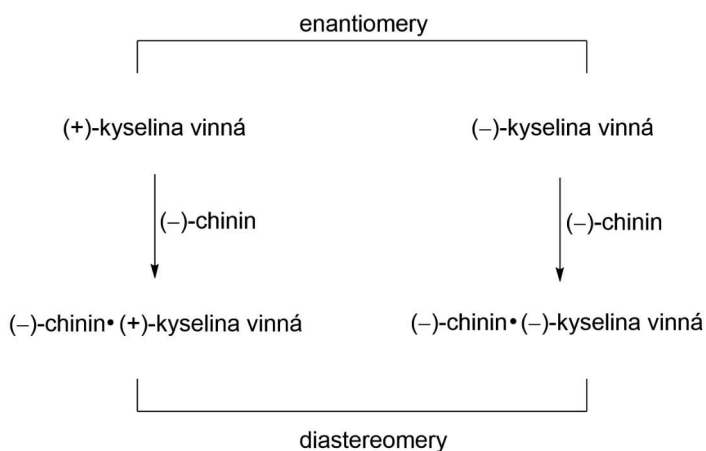
Obr. 6 Aranžovaná fotografie předmětů, které využíval Louis Pasteur v letech 1845 až 1848 ve svých krystalografických studiích: mineralogický mikroskop, nádoby s krystaly a model krystalu zhotovený ze dřeva, korku a kartonu. Předměty jsou vystaveny ve vědeckém sále Pasteurova muzea v Paříži, který ilustruje objev molekulární dissymetrie. Čerstvě připravené krystaly vinnanu sodno-amonného jsou čiré, při styku se vzduchem však získávají matný vzhled, pravděpodobně vinou ztráty krystalové vody. Převzato se svolením Institut Pasteur / Musée Pasteur.

Pasteurovy objevy navazovaly na předchozí objevy a Pasteur byl pravděpodobně v mnohém inspirován svými učiteli (Gal, 2013), ale v cílevědomosti, v pečlivosti provedení experimentů a také v interpretaci výsledků se projevil duch velkého vědce. Připomeňme, že v době jeho experimentů s kyselinou vinnou nebyla rozvinuta strukturní teorie organických látek, v této době organické chemii vládly někdy enigmatické typové vzorce, nemluvě o chybějících úvahách, jak molekuly vypadají v prostoru. Strukturní teorie organické chemie moderní podoby se rodí až

na konci 50. a v průběhu 60. let devatenáctého století. Pasteur přesto dokázal v roce 1860 jasně předpovědět, že podmínkou pro vznik optické aktivity je nedostatek určitého druhu symetrie v molekulách (Pasteur pro to zavedl termín *dissymetrie*). Tímto pojetím předběhl dobu, protože později chemici hledali spíše konstituční rysy podmiňující optickou aktivitu a hlubší úvahy o symetrii se vrátily do chemie asi až o sto let později (Eliel, 1994).



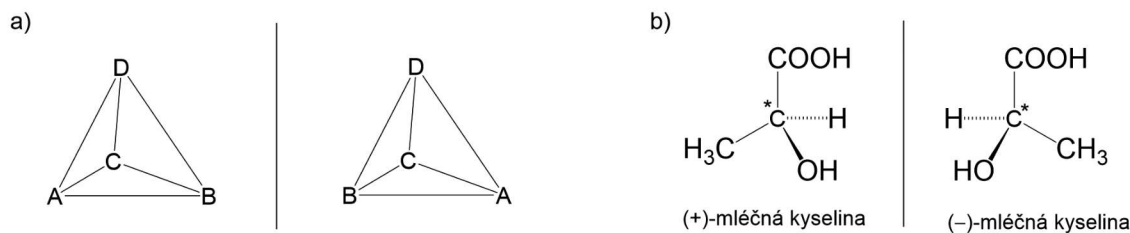
Obr. 4 Prostorové isomery kyseliny vinné.



Obr. 5 Reakcí enantiomerů kyseliny vinné s jedním enantiomerem chininu (bazický alkaloid) vznikají soli, které jsou ve vztahu diastereomerů. Enantiomery mají stejnou rozpustnost ve vodě, diastereomerní soli se však již rozpustností liší.

Nově zrozená strukturní teorie organických látek, kdy molekuly začaly být reprezentovány strukturními vzorci, dokázala vysvětlit existenci mnoha isomerů (těch, které se lišily konstitucí, tedy pořadím a typem vazeb, kterými jsou atomy v molekule spojeny), nedokázala se však popasovat s existencí isomerů, které dnes klasifikujeme jako prostorové isomery (stereoisomery), například isomery kyseliny vinné nebo v roce 1872 objevené opticky aktivní isomery kyseliny mléčné (McBryde, 1987). Mladý nizozemský chemik Jacobus Henricus van't Hoff vyšel z Kekuleho pravidla čtyřvaznosti atomu uhlíku a v roce 1874 postuloval, že tyto vazby vycházejí do vrcholů pravidelného čtyřstěnu (tetraedru). Dovedl také, že tento atom uhlíku nesoucí čtyři různé skupiny dá vzniknout dvojici v prostoru isomerních molekul, které jsou ve vztahu zrcadlových obrazů (obr. 7). Takto substituovaný atom van't Hoff nazval asymetrickým atomem uhlíku. Dva měsíce po vydání pojednání van't Hoffa byl publikován vědecký článek,

jehož autor, francouzský chemik Joseph Achille Le Bel, došel k velmi podobným závěrům. Le Bel vyšel z Pasteurova předpokladu, že symetrická molekula nevykazuje optickou aktivitu, a ukázal, že čtyřvazný atom uhlíku musí být tetraedricky koordinovaný. Pro van't Hoffa bylo tetraedrické uspořádání vazeb čtyřvazného uhlíku postulát a počátek dalších úvah. Le Bel to stejné uspořádání odvodil s využitím symetrických argumentů a počtu isomerů známých substitučních derivátů methanu (Constable, 2021). Van't Hoff se později s prací Le Bela seznámil a sám vysvětloval optickou aktivitu na základě symetrie molekuly, nikoliv nutně jako důsledek přítomnosti asymetrického atomu uhlíku. Pro chemiky té doby však bylo snazší přijmout jako ukazatel optické aktivity (a chirality) asymetrický uhlík, který je možno identifikovat v konstituci molekuly, než obecněji uvažovat o symetrii molekuly (Grossman, 1989).



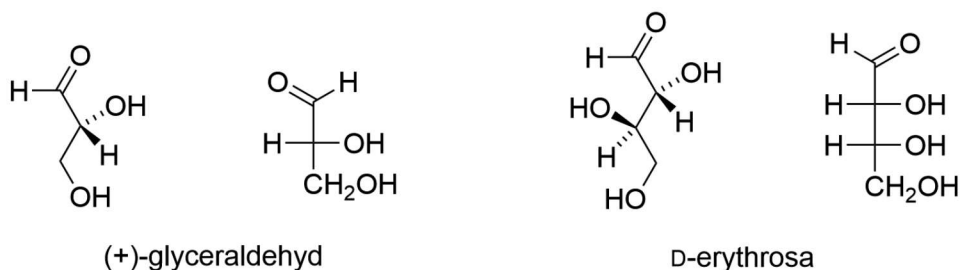
Obr. 7 (a) Čtyři různé skupiny (A až D) umístěné do vrcholů tetraedru (čtyřstěnu) lze uspořádat dvěma různými způsoby. Tato uspořádání jsou ve vztahu enantiomorfů, které se na molekulární úrovni označují jako enantiomery. (b) Jev je demonstrován na enantiomerech kyseliny mléčné. Hvězdičkou označený atom uhlíku je tetraedricky koordinován čtyřmi různými skupinami. Tento atom byl van't Hoffem označen jako tzv. asymetrický atom, dnešní terminologií jej nazveme centrem chiralit (vizte druhou část tohoto článku).

O deset let později, v roce 1884, započal německý chemik Hermann Emil Fischer (často uváděný jen jako Emil Fischer) práci na struktuře molekul sacharidů, což byla v té době špatně prozkoumaná oblast

plná dohadů. Rozdíly mezi sacharidy nejsou dány pouze konstitucí, ale také prostorovým uspořádáním molekul, jejich struktura je tedy neobjasnitelná bez validní stereochemické teorie. Fischer vyšel z van't

Hoffovy a Le Belovy představy tetraedricky koordinovaného čtyřvazného atomu uhlíku a sérií brilantně navržených reakcí, ve kterých o jeden uhlík prodlužoval nebo zkracoval známé monosacharidy, případně je různě transformoval a identifikoval a srovnával produkty, byl schopen během sedmi let určit strukturu všech v té době známých monosacharidů (Lichtenthaler, 2002). Pro znázornění konfigurace molekul zavedl Fischer dodnes používanou tzv. Fischerovu projekci. Fischerovy vzorce monosacharidů však měly jeden zásadní nedostatek – Fischerova projekce popisuje skutečné prostorové uspořádání skupin a atomů na tetraedricky koordinovaném atomu uhlíku, Fischer však byl schopen ve své práci určit jen relativní konfiguraci molekul sacharidů. Na obr. 8 nalezneme příklad. Fischer byl schopen určit, že na-

příklad sacharid dnes známý jako D-erythrosa zakreslený ve Fischerově projekci má -OH skupinu na druhém atomu uhlíku orientovanou na stejnou stranu jako -OH skupinu na třetím atomu uhlíku. Dále dokázal určit, že -OH skupina D-erythrosy na třetím atomu uhlíku je orientovaná na stejnou stranu jako v enantiomeru glycerinaldehydu, který stáčí rovinu polarizovaného světla doprava. Nedokázal ale určit, zda -OH skupina v tomto pravotočivém enantiomeru glycerinaldehydu ve skutečnosti směřuje doleva nebo doprava. Fischer arbitrárně rozhodl, že pravotočivý enantiomer glycerinaldehydu má ve Fischerově projekci -OH skupinu doprava, a poté nakreslil Fischerovy projekce ostatních monosacharidů.



Obr. 8 Struktura pravotočivého glycerinaldehydu a D-erythrosy. Konfigurace molekul je zachycena pomocí klínkového vzorce a Fischerovy projekce.

To, jaké je skutečné prostorové uspořádání atomů v molekulách chirálních látek, bylo tajemstvím až do roku 1951, kdy nizozemský fyzik Johannes Martin Bijvoet využil k vyřešení této otázky jevu anomálního rozptylu rentgenového záření na těžkých atomech. Bijvoet byl schopen určit z difrakčního obrazce získaného rozptylem rentgenového záření na krystalu draselno-rubidné soli kyseliny vinné absolutní konfiguraci této látky. Díky známým vztahům relativních konfigurací mnoha látek pak bylo možné následně rychle odvodit i jejich absolutní konfiguraci. Ukázalo

se, že Fischer se při definování konfigurace pravotočivého glycerinaldehydu rozhodl správně, a nebylo tak potřeba překreslovat vzorce sacharidů v učebnicích organické chemie a biochemie (Suh, 1997).

Posledním milníkem je objev učiněný fyziky, který má však také chemické konsekvence. Fyzikové pracují s různými druhy symetrií, jednou z nich je i parita. Operátor parity obrací prostorové souřadnice všech částic v systému, což v trojrozměrném systému znamená, že se z kartézské souřadnice

(x, y, z) stane $(-x, -y, -z)$, což je stejný výsledek, jako bychom provedli inverzi přes střed symetrie, který leží ve středu kartézského systému. Pokud v tomto invertovaném systému funguje určitý fyzikální zákon stejně jako v původním systému, zachovává tento systém paritu. Zjednodušeně můžeme také říct, že zákon zachovávající paritu platí stejně v daném systému i v jeho zrcadlovém obraze.³ Například provedením inverze prostorových souřadnic v rovnicích popisujících Newtonovy pohybové zákony získáme stejné rovnice (Barron, 2008). Ze čtyř základních sil našeho vesmíru tři zachovávají paritu. V roce 1956 ale fyzikové Chen-Ning Yang a Tsung-Dao Lee předpověděli, že paritu porušuje slabá interakce. Hned v následujícím roce byla předpověď potvrzena experimentálně, kdy bylo pozorováno, že elektrony emitované v důsledku β -rozpadu jader isotopu ^{60}Co , na kterém se slabá interakce podílí, vykazují přednostní levotočivou polarizaci.

Přestože se slabá interakce uplatňuje v jádře atomu, může ovlivnit vlastnosti celého atomu. Obrazně řečeno, v důsledku porušení parity slabé interakce máme v našem vesmíru k dispozici jen jeden enantiomer atomů (Barron, 2021). V předchozích pa-

sážích jsme se dozvěděli, že charakteristickou vlastností enantiomerů je schopnost stáčet rovinu lineárně polarizovaného světla. Nepřekvapí proto, že byla experimentálně pozorována velmi slabá optická aktivita některých těžkých atomů (Tl, Bi, Pb) v plynné fázi (Katsoprinakis, 2019). Pokud tedy z nám dostupných atomů sestavíme chirální objekt a také jeho obraz vzniklý zrcadlením v prostoru, nebude se striktně vzato jednat o dva enantiomorfy (enantiomery), které mají stejné vlastnosti a jsou energeticky degenerované – mají stejnou energii. Předpokládá se, že skutečným energeticky rovnocenným zrcadlovým obrazem atomu by byl atom postavený z antihmoty. Podobně skutečným energeticky rovnocenným enantiomerem chirální molekuly by byla molekula se zrcadlově obráceným prostorovým uspořádáním vystavěná z atomů antihmoty (Barron, 2008).

Teoretické výpočty však ukazují, že u molekul složených z lehkých atomů může energetický rozdíl mezi enantiomery činit řádově 10^{-12} J mol⁻¹ (Quack, 2002). Hodnota energetického rozdílu mezi enantiomery je velmi malá, což je příčinou, že rozdíl mezi enantiomery nebyl dosud (konec roku 2023) prokázán experimentálně. Proto také můžeme enantiomery (a enantiomorfy) z praktického hlediska považovat za energeticky rovnocenné a mající stejné vlastnosti.

³ V trojrozměrném prostoru je inverze totožná s kombinací zrcadlení v rovině symetrie a otočení o 180° podél osy kolmé na tuto rovinu.

Literatura

- Barron, L. D. (2008). Chirality and Life. *Space Science Reviews*, 135(2008), 187. <https://doi.org/10.1007/s11214-007-9254-7>
- Barron, L. D. (2021). Symmetry and Chirality: Where Physics Shakes Hands with Chemistry and Biology. *Israel Journal of Chemistry*, 61(9-10), 517. <https://doi.org/10.1002/ijch.202100044>
- Brown, A. H. (1993). Circumnutation: From Darwin to Space Flights. *Plant Physiology*, 101(2), 345. <https://doi.org/10.1104/pp.101.2.345>
- Cintas, P. (2007). Tracing the Origins and Evolution of Chirality and Handness in Chemical Language. *Angewandte Chemie, International Edition*, 46(22), 4016. <https://doi.org/10.1002/anie.200603714>
- Constable, E. C. (2021). Through a Glass Darkly – Some Thoughts on Symmetry and Chemistry. *Symmetry*, 13(10), 1891. <https://doi.org/10.3390/sym13101891>
- Da Camara, C. A. G. (2021). Construction of a Low-Cost Polarimeter for Educational Purposes. *Química Nova*,

- 44(3), 361. <https://doi.org/10.21577/0100-4042.20170661>
- Eliel, E. L., Wilen, S. H., & Mander, L. N. (1994). *Stereochemistry of Organic Compounds*. Hoboken: Wiley.
- Gal, J. (2013). Molecular Chirality in Chemistry and Biology: Historical Milestones. *Helvetica Chimica Acta*, 96(9), 1617. <https://doi.org/10.1002/hlca.201300300>
- Gal, J. (2019). Louis Pasteur, Chemist: An Account of His Studies of Cinchona Alkaloids. *Helv. Chim. Acta*, 102(3), 1. <https://doi.org/10.1002/hlca.201800226>
- Grossman, R. B. (1989). Van't Hoff, Le Bel, and the Development of Stereochemistry: A Reassessment. *Journal of Chemical Education*, 66(1), 30. <https://doi.org/10.1021/ed066p30>
- Hashimoto, T. (2002). Molecular genetic analysis of left-right handedness in plants. *Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences*, 357(1422), 799. <https://doi.org/10.1098/rstb.2002.1088>
- Inaki, M., Liu, J., & Matsuno, K. (2016). Cell chirality: its origin and roles in left-right asymmetric development. *Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences*, 371(1710), 1. <https://doi.org/10.1098/rstb.2015.0403>
- Katsoprinakis, G. E., & Rakitzis, T. P. (2019). Cavity-based chiral polarimetry: parity nonconserving optical rotation in Cs, Dy, and HgH. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, 52(21), 213501. <https://doi.org/10.1088/1361-6455/ab410b>
- Lichtenthaler, F. W. (2002). Emil Fischer, His Personality, His Achievements, and His Scientific Progeny. *European Journal of Organic Chemistry*, 2002(24), 4095. [https://doi.org/10.1002/1099-0690\(200212\)2002:24<4095::AID-EJOC4095>3.0.CO;2-2](https://doi.org/10.1002/1099-0690(200212)2002:24<4095::AID-EJOC4095>3.0.CO;2-2)
- McBryde, W. A. E. (1987). J. H. van't Hoff. *Journal of Chemical Education*, 64(7), 573. <https://doi.org/10.1021/ed064p573>
- Quack, M. (2002). How Important is Parity Violation for Molecular and Biomolecular Chirality? *Angewandte Chemie, International Edition*, 41(24), 4618. <https://doi.org/10.1002/anie.200290005>
- Schilthuizen, M., & Davison, A. (2005). The convoluted evolution of snail chirality. *Naturwissenschaften*, 92(11), 504. <https://doi.org/10.1007/s00114-05-0045-2>
- Suh, I.-H., Park, K. H., Jensen, W. P., & Lewis, D. E. (1997). Molecules, Crystals, and Chirality. *Journal of Chemical Education*, 74(7), 800. <https://doi.org/10.1021/ed074p800>
- Tobe, Y. (2003). The reexamination of Pasteur's experiment in Japan. *Mendeleev Communications*, 13(3), 93. <https://doi.org/10.1070/MC2003v013n03ABEH001803>
- Vantomme, G., & Crassous, J. (2021). Pasteur and chirality: A story of how serendipity favors the prepared minds. *Chirality*, 33(10), 597. <https://doi.org/10.1002/chir.23349>
- What is Chirality (2017, červenec 4) In *ChemistryViews*, The Magazine of Chemistry Europe. Získáno z <https://doi.org/10.1002/chemv.201700044>