

Chiralność molekularna jest powszechną własnością biocząsteczek. Jednak wciąż wiele fundamentalnych pytań dotyczących naszego chiralnego świata pozostaje bez odpowiedzi, np. w jaki sposób podstawowe biocząsteczki zyskały czystość enancjomeryczną, czyli własność do występowania naturalnie w postaci jednego izomeru optycznego. Chiralność w dużym stopniu kontroluje aktywność organizmów żywych. Na przykład, receptory chiralne inaczej oddziałują ze stereoizomerami substratów, co nazywamy rozpoznawaniem chiralnym. W przypadku leków, najczęściej tylko jeden enancjomer działa terapeutycznie, podczas gdy drugi jest nieaktywny lub szkodliwy (enancjoselektywność leków). Siłą napędową w badaniach chiralooptycznych są więc w dużym stopniu potencjalne praktyczne zastosowania, jako że chiralność jest również bardzo często wykorzystywana przy projektowaniu nowego typu katalizatorów, materiałów funkcjonalnych lub systemów dostarczania leków.

Istnieje kilka metod spektroskopowych (tj. opartych na interakcji światła i materii), które umożliwiają badanie związków chiralnych. Najmłodszymi z nich są techniki zwane wibracyjnym dichroizmem kołowym (VCD) i ramanowską aktywnością optyczną (ROA), które dostarczają lokalnych i szczegółowych informacji o strukturach molekularnych związków chiralnych poprzez badanie oscylacji cząsteczek. Jednakże ta doskonała specyficzność strukturalna okupiona jest stosunkowo niewielką czułością. Dlatego też intensywnie rozwijane są specjalne modyfikacje tych technik, które umożliwiają wzmocnienie sygnału. Wśród różnych interesujących podejść badanych ostatnio w kontekście wzmocnienia sygnału chiralooptycznego, podejściem o niewykorzystanym potencjale jest wzmocnienie plazmonowe. Ten rodzaj wzmocnienia jest związany z powstawaniem intensywnego pola elektromagnetycznego wokół nanocząstek metalu (plazmony powierzchniowe) lub niektórych cząsteczek (plazmony kwantowe). Ostatnio wykazano, że wzmocnienie plazmonowe umożliwia „przeskok” informacji chiralnej przez przestrzeń do cząsteczek achiralnych, które manifestują się w widmach chiralooptycznych. Choć wydaje się to naprawdę zaskakujące i ekscytujące, mechanizm stojący za tymi nowymi obserwacjami nie jest dobrze poznany.

W naszych ostatnich badaniach układu supracząsteczkowego, zbudowanego ze związku kompleksowego aminotrifenolanu okso-wanadu(V) i chiralnego ligandu, zaobserwowaliśmy niespodziewanie, że otrzymany sygnał ROA pochodził wyłącznie od rozpuszczalnika achiralnego, a nie chiralnego układu supracząsteczkowego. Dlatego badany system supramolekularny może być traktowany jak nanoantena, która może skutecznie przenosić chiralność do otoczenia. Stąd podstawowym celem projektu jest systematyczne „dostrajanie” właściwości badanej nanoanteny, aby określić optymalne warunki zapewniające wysoką efektywność transferu chiralności. Celem projektu jest zrozumienie, w jaki sposób chiralność jest przenoszona na cząsteczki achiralne (mechanizm) oraz precyzyjne zmodyfikowanie właściwości układu supracząsteczkowego w celu uzyskania superwydajnej nanoanteny molekularnej do przenoszenia sygnału chiralnego na rozpuszczalniki achiralne oraz, w szerszym kontekście, środowisko.

Aby zrozumieć, jak różne modyfikacje strukturalne wpływają na obserwowaną zdolność przenoszenia chiralności, należy przeprowadzić systematyczną analizę wpływu różnych czynników (różnych chiralnych ko-ligandów, jonów metali, grup bocznych w supracząsteczce, temperatury, rozpuszczalnika, równowag konkurencyjnych, jak również badanie innych systemów supramolekularnych) na zdolność przenoszenia chiralności z badanych układów na rozpuszczalniki.

Do analizy właściwości chiralooptycznych badanych układów supramolekularnych zostanie zastosowane podejście wieloparametrowe w oparciu o kluczowe metody chiralooptyczne, tj. VCD, ROA i ECD (elektronowy dichroizm kołowy) wsparte obliczeniami kwantowo-chemicznymi. Uzyskane wyniki pozwolą na powiązanie właściwości molekularnych z efektywnością transferu chiralności i wielkością wzmocnienia sygnału. Uzyskana nanoantena powinna tworzyć „superchiralne”, ograniczone w przestrzeni pole rezonansowe, które może „oświetlać” otaczające je cząsteczki achiralne, aby umożliwić ich rejestrację.

Na około 200 najczęściej stosowanych leków, ponad 110 to związki, w których aktywne składniki farmaceutyczne (API) są chiralne. Mimo, iż na ogół jedynie jeden enancjomer ma właściwości lecznicze, najczęściej stosuje się jednak mieszaniny racemiczne API, ze względu na wysokie koszty uzyskania i badania enancjomerycznie czystych związków. Praktycznym aspektem projektu jest wyłonienie układu supracząsteczkowego o wysokiej zdolności do rezonansowej odpowiedzi chiralnej. Jednostka ta powinna być zdolna do wytworzenia wzmocnionego sygnału umożliwiającego pomiar dołączonego ligandu chiralnego przy niskich stężeniach i w krótkim czasie w celu określenia konfiguracji absolutnej zastosowanego ligandu. W dalszej perspektywie, wyniki projektu mają szansę przyczynić się do rozwoju metod chiralooptycznych, ich zastosowania w dziedzinie biochemii i medycyny, syntezy enancjoselektywnej lub projektowania nowej gamy przetączników molekularnych i chiralnych nanomateriałów plazmonowych.