

Nagrodę Nobla za rok 1996 w dziedzinie chemii otrzymali: Robert F. Curl Jr., Sir Harold W. Kroto oraz Richard E. Smalley za prace dotyczące fullerenów, o których jest mowa w tym artykule.

Chemia topologiczna

Helena DODZIUK

Wydaje się, że obecnie najciekawsze badania naukowe prowadzone są na styku różnych dziedzin. Przykładami tego mogą być zarówno biochemia, biofizyka, jak i liczne zastosowania matematyki w chemii. Jedną z bardzo interesujących dziedzin usytuowanych na pograniczu matematyki, chemii organicznej i biochemii jest **chemia topologiczna**.

Topologia jest działem matematyki badającym własności zbiorów (na przykład figur geometrycznych), które nie ulegają zmianie przy *homeomorfizmach*, to jest przekształceniach, które są ciągłe, odwracalne i na dodatek ich przekształcenia odwrotne też są ciągłe. Czworokąt i okrąg lub dowolne dwa okręgi są równoważne, ponieważ można homeomorficznie przekształcić jeden na drugi. Topologia pozwala jednak również odróżnić np. dwa okręgi koncentryczne od dwóch sąsiednich ogniw łańcucha (choć są one topologicznie równoważne) – są one bowiem *różnie położone w przestrzeni*, co oznacza, że nie istnieje taki homeomorfizm *całej* przestrzeni na nią samą, przy którym okręgi koncentryczne przeszłyby na ogniw łańcucha.

W chemii topologicznej lustrzane cząsteczki nazywa się *cząsteczkami chiralnymi*; różnią się one tak, jak lewa ręka od prawej. Związki, które nie dają się nałożyć na swoje zwierciadlane odbicie, nazywa się konsekwentnie chiralnymi. Odgrywają one ogromną rolę w przyrodzie, ponieważ większość cząsteczek organicznych, z których zbudowane są organizmy żywe – np. aminokwasy, cukry, spirala kwasu dezoksyrybonukleinowego DNA oraz rozmaite proste cząsteczki organiczne – jest chiralna.

Do niedawna zajmowanie się topologią i takimi obiektami, jak trójlistnik czy wstęga Möbiusa, było traktowane przez chemików jako matematyczne igraszki nie mające z ich dziedziną nic wspólnego. Pierwsza praca na temat możliwości syntezy cząsteczek o nietrywialnej topologii została w 1960 roku odrzucona przez renomowane czasopismo chemiczne *Tetrahedron*, które poświęcone jest syntezie organicznej. Autor, van Gulick, rozpowszechnił ją w maszynopiśmie, który był następnie wielokrotnie cytowany. Praca okazała się na tyle inspirująca, że wydrukowano ją bez zmian w innym czasopiśmie w 1993 roku, a więc w 33 lata po pierwszej próbie publikacji.

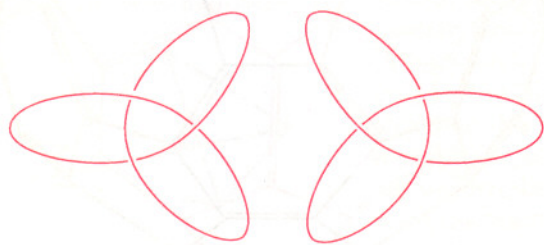
Bardzo interesującą gałęzią topologii jest *teoria węzłów* zajmująca się problemem jak stwierdzić, czy dwa węzły (czyli figury homeomorficzne z okręgami) są tak samo położone w przestrzeni. W szczególności, węzeł położony tak samo jak zwyczajny, „szkolny” okrąg nazywa się rozwiązalny. Taki jest węzeł na poniższym rysunku (proszę sprawdzić),



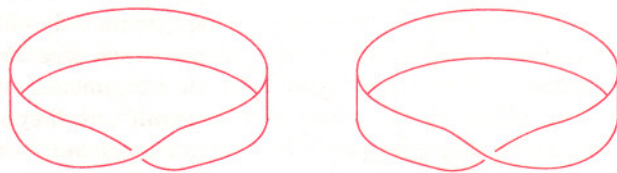
ale np. trójlistnik z rysunku 1 nie jest rozwiązalny.

Zwrot *nietrywialna topologia* pochodzi z chemicznego żargonu i oznacza mniej więcej *posiadanie interesujących własności topologicznych i geometrycznych*. Czytelnik zechce w podobny sposób znaleźć tłumaczenie używanych dalej terminów *cząstka topologiczna, izomeria topologiczna* itp.

Red.

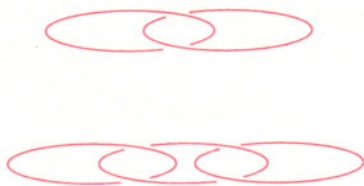


Rys. 1

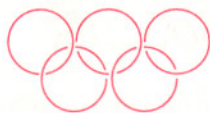


Rys.2

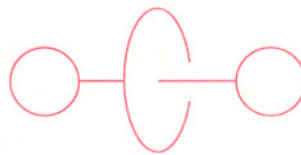
Obecnie znane są liczne przykłady cząsteczek organicznych o nietrywialnej topologii. Są wśród nich zarówno związki otrzymane na drodze syntezy chemicznej, jak również związki pełniące ważne role w organizmach żywych, np. makrocycliczne (czyli tworzące wielki pierścień) kwasy dezoksyrybonukleinowe DNA. Do pierwszych należą m.in. związki imitujące trójlistnik czy wstęgę Möbiusa (rys. 1, 2) oraz tak zwane *katenary*, mające budowę pozaczepianych ogniw tworzących łańcuch.



Są to nie tylko proste cząsteczki zbudowane z dwóch czy trzech ogniw, lecz także *polikatenany*, w których na centralnym pierścieniu „zawieszonych” jest kilka (do sześciu) pierścieni (rys. 3); otrzymany ostatnio *olimpiadan* (rys. 4) jest chyba w tej grupie związków najbardziej wyrafinowanym, obok trójlistnika, przykładem celowej syntezy organicznej.



Rys. 4



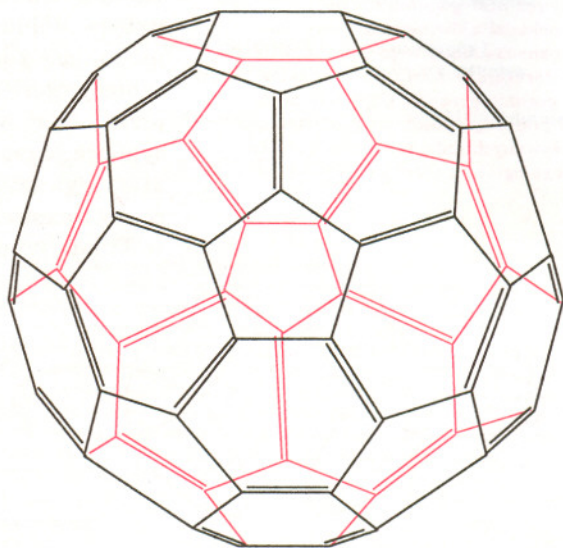
Rys. 5

Pewną analogią do katenanów wykazują tak zwane *rotaksany* o budowie pokazanej na rysunku 5, które składają się ze związku łańcuchowego „przewleczonego” przez związek pierścieniowy, przy czym duże podstawniki na końcach łańcucha uniemożliwiają „ześlizgnięcie się” pierścienia, a zatem rozpad rotaksanu na cząsteczki składowe.

Taką budowę mają np. pochodne cyklodekstryn, o których pisaliśmy w *Delcie* 5/1996.

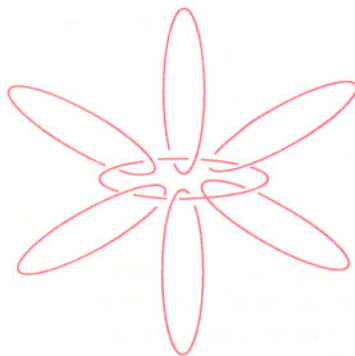
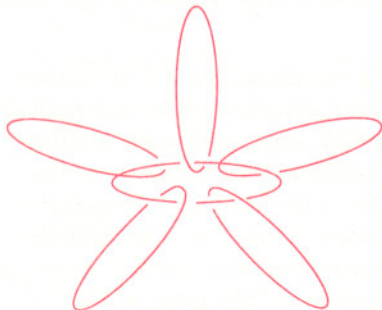
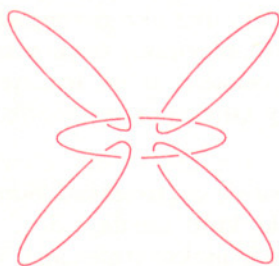
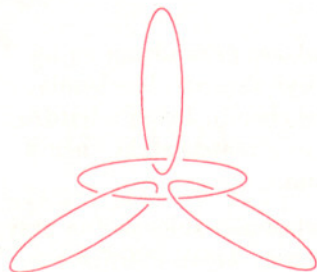
Innym przykładem – na razie hipotetycznym – cząsteczek topologicznych są izomery *in* i *out* uwodornionych fullerenów C_{60} (fullereny to wysokosymetryczne związki węgla, których kształt jest zbliżony do kuli). Zbudowana z nienasyconych pierścieni pięcio- i sześciocłonowych cząsteczka C_{60} (rys. 6), w której wszystkie atomy węgla są równoważne, przypomina piłkę futbolową. Związek ten można uwodornić, to znaczy przyłączyć atomy wodoru do atomów węgla tak, by atomy wodoru znalazły się na zewnątrz, bądź też by znalazły się wewnątrz klatki węglowej. Obliczenia modelowe pokazują, że dla hipotetycznego, całkowicie uwodornionego fullerenu $C_{60}H_{60}$ najbardziej stabilny izomer ma 10 wiązań CH skierowanych do środka. Można wykazać, że bariera przejścia od tej ostatniej cząsteczki do izomeru ze wszystkimi wiązaniami CH skierowanymi na zewnątrz jest większa od energii potrzebnej do zerwania wiązania chemicznego. A więc również ta izomeria jest przykładem izomerii topologicznej.

Obecnie C_{60} otrzymuje się odparowując grafit w promieniu lasera. Dotychczas nie udało się (mimo intensywnych prób) otrzymać na drodze syntezy chemicznej ani tego fullerenu, ani jego całkowicie uwodornionej pochodnej. Jednak wydaje się, że metody obliczeniowe, nazywane czasami (w odróżnieniu od „mokrej chemii”, czyli syntezy) „suchą chemią”, są bardzo wiarygodne. Pozwala to wierzyć w większą stabilność izomeru *in* z dziesięcioma wiązaniami wodoru



Rys. 6

wewnątrz klatki C_{60} . Warto tu również przypomnieć, że wysoka stabilność fullerenu została przewidziana teoretycznie na kilkanaście lat przed otrzymaniem tego związku. Prace te przeszły niezauważone, co znacznie utrudniło Kroto i Smalley’owi, którzy jako pierwsi zaobserwowali wyjątkowo stabilną cząsteczkę C_{60} , przypisanie jej prawidłowej budowy.

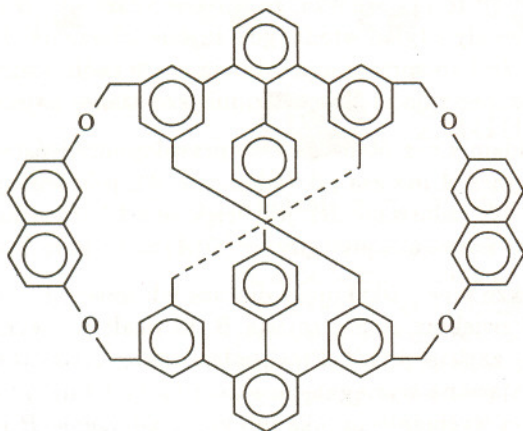


Rys. 3

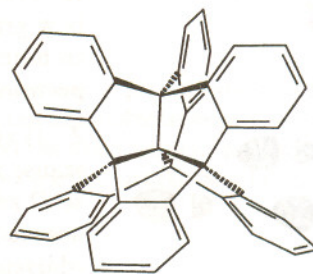
Cząsteczki o nietrywialnej topologii są w chemii czymś więcej niż zwykłą ciekawostką. Odgrywają one ważną rolę w rozwoju metod syntezy związków organicznych. Na przykład katenany otrzymywano kiedyś w sposób przypadkowy w reakcji zamykania dużych pierścieni. Przy takiej reakcji prawdopodobieństwo tego, że pewne (nieliczne) łańcuchy zamkną się tworząc pierścienie po przewleczeniu przez inny, uprzednio utworzony pierścień, jest niewielkie. Oczywiście, wydajności takich reakcji były więc bardzo niskie. Obecnie uzyskuje się większe ilości katenanów korzystając z tak zwanego zjawiska *preorganizacji*. Polega ono na tym, iż tak dobiera się reagujące związki, że ich fragmenty ustawiają się w odpowiedni sposób względem siebie, dzięki czemu zwiększa się prawdopodobieństwo uzyskania struktury „przewleczonej”. W ten sposób otrzymano zarówno katenany z rysunków 3 i 4, jak i cząsteczkę o strukturze trójlistnika (rys. 1).

Jeżeli przedstawić atomy wchodzące w skład cząsteczki jako punkty (zwane wierzchołkami) i połączyć liniami (zwanymi krawędziami) te z nich, między którymi jest wiązanie chemiczne, to otrzymany graf nazywa się grafem tej cząsteczki. Jak łatwo się domyślić, obecnie rozwija się również zastosowania teorii grafów w chemii.

Omówione powyżej nietrywialne topologicznie cząsteczki charakteryzują się tym, że odpowiadające im grafy są niesplaszczalne, czyli nie dają się narysować na płaszczyźnie w ten sposób, by ich krawędzie nie przecinały się. Przedstawiona na rysunku 7 cząsteczka też ma niesplaszczalny graf, a wymieniamy ją w tym miejscu, bo stanowi rzadkie w literaturze chemicznej *polonicum* – została nazwana *cyklofanem Kuratowskiego* na cześć sławnego polskiego topologa, który jest też autorem zasadniczego twierdzenia o grafach niesplaszczalnych. Innym ciekawym przykładem cząsteczki o niesplaszczalnym grafie jest związek pokazany na rysunku 8.

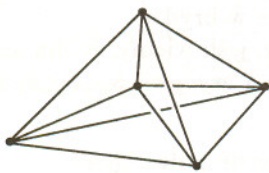


Rys. 7



Rys. 8

Twierdzenie Kuratowskiego. Graf jest niesplaszczalny wtedy i tylko wtedy, gdy jest w nim co najmniej jeden z następujących dwóch fragmentów:



Była o tym mowa w poprzednim numerze *Delty*.

Red.

Bardzo interesujące są dwa inne zagadnienia związane z cząsteczkami topologicznymi. Pierwsze dotyczy ich wykorzystania w syntezie chemicznej. Jeśli pasek, z którego chcemy uzyskać wstęgę Möbiusa, przekręcimy przed sklejeniem nie raz, lecz dwa razy, to otrzymana powierzchnia po rozcięciu tworzyć będzie katenan złożony z dwóch przeplecionych wstęg Möbiusa. Drugie zagadnienie to pytanie o rolę, jaką grają w przyrodzie związki nietrywialne topologicznie. Już „zwykłe” cykliczne DNA ma nietrywialną topologię ze względu na przeplecenie pierścieni. Na podstawie pomiarów dokonanych metodą mikroskopii elektronowej stwierdzono, że w organizmach występują one dość często w postaci katenanu lub trójlistnika; jak dotąd nie wiadomo zresztą, jaką rolę pełni ich struktura w organizmach żywych. Bardzo interesujące jest badanie specjalnych enzymów, zwanych *topoizomerazami*, które umożliwiają syntezę takich topologicznie nietrywialnych struktur.

Jak widać, zainteresowanie cząsteczkami topologicznymi jest spowodowane nie tylko względami estetycznymi. Ich celowa synteza stanowi wyzwanie dla chemików, prowadząc w konsekwencji do opracowywania nowych, bardziej wydajnych metod otrzymywania cząsteczek organicznych. Uzyskuje się tą drogą nowe związki chemiczne i modeluje procesy zachodzące w organizmach żywych. Prowadzi to również do tworzenia nowych związków chemicznych stwarzających nadzieje na uzyskiwanie m.in. nowych materiałów dla elektroniki, nowych elementów sensorów czy urządzeń wykorzystujących nieliniowe efekty optyczne.