

Wibrujący zapach deuteru

Rozpoznawanie zapachów nie jest najsilniejszą stroną człowieka. Większość kręgowców radzi sobie z tym znacznie lepiej niż my. Również owady wydają się lepiej wyposażone przez naturę. Owadzi węch okazuje się jednak nie tyle lepszy, co bardziej selektywny. Np. muszka owocowa (*Drosophila melanogaster*), ulubienica genetyków, a jednocześnie z mora winiarzy, bezbłędnie wyczuwa przejrzałe owoce, a ma tylko 62 receptory zapachowe.

Okazuje się, że nadal nie ma pewności, w jaki sposób zapachy są wykrywane. Dominuje teoria ograniczająca zdolności olfaktoryczne do rozpoznawania kształtu cząsteczek zapachowych (ich fragmentów – grup funkcyjnych) przez odpowiadające im receptory na zasadzie klucza i matrycy. Konkurencyjny pogląd odwołuje się dodatkowo do rozpoznawania częstości drgań takich fragmentów.

Do niedawna brakowało jednak jednoznacznego dowodu na realność tego drugiego mechanizmu. Praca [1] została zaprojektowana tak, aby takiego dowodu dostarczyć. Zasadniczy pomysł polegał na porównaniu reakcji muszki owocowej na acetofenon (keton fenylo-metylowy $C_6H_5COCH_3$), pachnący jak zasuszone róże, oraz na acetofenon w różnym stopniu deuteryzowany, czyli z n atomami wodoru zastąpionymi przez tę samą liczbę atomów deuteru. Taki d_n -acetofenon ma identyczny kształt co zwykły acetofenon, bo elektrony (wiązania chemiczne) „nie czują” dwa razy masywniejszego jądra deuteru. Dla receptora kształtu ta odmiana acetofenonu powinna być nieodróżnialna od zwykłej cząsteczki. Natomiast dla receptora wibracji różnica powinna być zasadnicza, bo wiązanie C–H ma inną częstość rezonansową niż wiązanie C–D (wiązanie–sprężynka utrzymuje dwa razy większą masę).

Okazało się, że silnie wabiący charakter acetofenonu znika dla d_3 -acetofenonu, dla d_5 -acetofenonu staje się odstręczający, a dla d_8 -acetofenonu odstręczające działanie jeszcze się nasila.

Następnie porównano wabiąco-odstręczającą siłę dwóch innych cząsteczek zapachowych: oktanolu (oktan-1-ol: $CH_3(CH_2)_7OH$; słodko pachnący alkohol) i benzaldehydu (benzenokarboaldehyd: C_6H_5CHO ; o zapachu migdałów), szukając takiej różnicy koncentracji zwykłych i deuteryzowanych cząsteczek, żeby przy jednoczesnej stymulacji z przeciwnych stron uzyskać efekt neutralny.

Po ustaleniu takich koncentracji dla wszystkich trzech par (acetofenon – d_8 -acetofenon; oktanol – d_{17} -oktanol; benzaldehyd – d_5 -benzaldehyd) rozpoczęto tresowanie muszek za pomocą elektrowstrząsów aplikowanych przy obecności jednego z sześciu związków. Utrwaloną awersję testowano za pomocą ustalonej wcześniej stymulacji równowagowej. Muszki,

zgodnie z oczekiwaniami, bardzo dobrze uczyły się unikania zapachu kojarzonego z bolesnymi przejściami.

Dla tak wytresowanych muszek sprawdzano, czy są one w stanie odróżnić inną deuteryzowaną cząsteczkę od zwyczajnej. Okazało się, że w każdym przypadku nabyta awersja do zapachu wiązania C–H lub C–D ujawniała się zgodnie z oczekiwaniami.

Różnica między deuteryzowanymi i normalnymi cząsteczkami polega na przesunięciu maksimum częstości rezonansowej wibracji z liczby falowej około 3000 cm^{-1} na około 2150 cm^{-1} (taki sposób zapisu jest typowy dla spektroskopii podczerwonej, która jest używana do identyfikacji). Jeżeli muszki rzeczywiście rozpoznają tę zmianę, to powinny odpowiednio reagować na zupełnie inne cząsteczki wykazujące podobne maksima spektroskopowe.

Aby sprawdzić związek zdolności muszek z wrażliwością na częstość wibracji wiązania, użyto pary cząsteczek, które, przynajmniej dla człowieka, pachną podobnie, ale mają inne grupy funkcyjne. Wybrano parę: cytronelal (3,7-dimetylookt-6-en-1-al: $C_{10}H_{18}O$, aldehyd) oraz odpowiadający mu nityl (3,7-dimetylookt-6-en-1-nityl: $C_{10}H_{18}N$), różniący się występowaniem potrójnego wiązania reszty węglowodorowej z azotem zamiast podwójnego z tlenem. Oba związki mają zapach trawy cytrynowej (palczatka cytrynowa, *Cymbopogon citratus*). Nityl ma słabe maksimum około 2150 cm^{-1} , a aldehyd nie. Dzięki temu muszki nauczone unikania d_{17} -oktanolu (nitylu) uciekają od nitylu (d_{17} -oktanolu), podczas gdy tresowanie w obecności oktanolu (lub aldehydu) nie przenosi się na odróżnianie aldehydu od nitylu (lub, odpowiednio, deuteryzowanego od normalnego oktanolu).

W ten sposób praca [1] dowodzi istnienia jakiegoś rodzaju spektroskopu wibracyjnego działającego jako receptor zapachu, przynajmniej u muszki owocowej. Jeden z autorów zasugerował już 15 lat temu, że receptor taki może wykorzystywać zjawisko nieelastycznego tunelowania elektronów, czyli pokonywania bariery potencjałów dzięki absorpcji fononów (na takiej zasadzie działają spektrometry IETS).

W takim razie, czy bylibyśmy w stanie odróżniać izotopy po zapachu? Albo wytresować do tego psy? Niestety, raczej nie. Nawet jeżeli udałoby się odróżnić zwykłe cząstki od deuteryzowanych, to i tak im bardziej masywne atomy, tym mniejsza różnica masy między ich izotopami.

Natomiast deuteryzowane środki czystości pewnie kiedyś się pojawią. Przecież wyraźnie słysząc ich większą skuteczność.

Piotr ZALEWSKI

[1] M.I. Franco, L. Turin, A. Mershin, E.M.C. Skoulakis, *Molecular vibration-sensing component in Drosophila melanogaster olfaction*, www.pnas.org/cgi/doi/10.1073/pnas.1012293108