

Spektroskopia rozproszenia ramanowskiego jest techniką badania materii, opartą na rejestracji fotonów nieelastycznie rozpraszanych przez badaną próbkę po naświetleniu jej światłem o pewnej energii. Ramanowska aktywność optyczna (ang. *Raman Optical Activity*, ROA) jest wariacją spektroskopii ramanowskiej, w której badana jest różnica intensywności rozpraszania ramanowskiego dla padającego i/lub rozproszonego światła kołowo spolaryzowanego w lewo- i prawoskrętnie. Różnica ta jest różna od zera jedynie w przypadku gdy badane indywiduum (cząsteczka, jon, makrocząsteczka, etc.) jest chiralna. Słowo chiralność pochodzi od greckiego słowa *cheir*, oznaczającego rękę i nawiązuje do pewnej jej cechy tj. niemożności nałożenia na siebie ręki (a właściwie dłoni) i jej odbicia lustrzanego. Wynika to z faktu istnienia dłoni w wersjach „prawa” i „lewa”. Podobnie niektóre cząsteczki, jony lub układy cząsteczek charakteryzują się chiralnością, czyli faktem, iż nie można ich nałożyć z obrazem lustrzanym. Indywidua chemiczne, które są swoimi odbiciami lustrzanymi nazywa się izomerami optycznymi. Chiralność jest bardzo istotna w przyrodzie, np. wiele kluczowych procesów metabolicznych jest chiralnych, m. in. dlatego, iż wiele cząsteczek biologicznych budujących organizmy żywe jest homochiralnych (czyli występujących jedynie w postaci jednego izomeru optycznego). Na przykład naturalnie występujące aminokwasy występują tylko w formie konfiguracji L, a naturalnie występujące cukry – w formie D. Nie tylko budowa cząsteczki może decydować o tym, iż materia jest chiralna. Chiralność może dotyczyć też układów cząsteczek, np. trzeciorzędowa struktura białek jest źródłem makrocząsteczkowej chiralności. Jednym z najbardziej kluczowych z punktu widzenia życia na Ziemi indywiduów chiralnych jest DNA. Źródłem supracząsteczkowej chiralności jest w tym przypadku skręt helisy, a przeważającą formą jest helisa prawoskrętna. Od pewnego czasu wiadomo, iż chiralność może być indukowana, np. chiralne otoczenie chemiczne, blokując rotację cząsteczki, może wymuszać jest pewną orientację w przestrzeni i sprawiać, iż staje się ona chiralna. Zjawiska indukcji chiralnej są niezwykle istotne, gdyż związane są z przekazywaniem chiralnej informacji i rozpoznawaniem chiralnym. Mimo iż istnieją metody badania chiralności, np. wspomniana metoda ROA, czy elektronowy dichroizm kołowy (ang. *Electronic Circular Dichroism*, ECD), lub wibracyjny dichroizm kołowy (ang. *Vibrational Circular Dichroism*, VCD), mają one pewne ograniczenia. W szczególności powszechnie stosowanej metodzie ECD brak specyficzności konformacyjnej, tj. nie rozpoznaje ona zbyt dobrze różnych konformerów cząsteczek. Natomiast wibracyjny dichroizm kołowy oraz ROA są metodami o stosunkowo małej czułości. Aby poprawić czułość metody ROA, możliwe jest zastosowanie wzmocnienia rezonansowego, które następuje, gdy indywiduum chemiczne absorbuje energię w zakresie zbliżonym do energii stosowanego światła wzbudzającego, a ponadto gdy absorpcja ta jest związana z układem chiralnym. Wówczas możliwa jest bardzo duża poprawa czułości metody, jak np. zademonstrowaliśmy to dla supracząsteczkowych agregatów karotenoidów w mieszanych rozpuszczalnikach [G. Zajac, A. Kaczor, A. Pallares Zazo, J. Młynarski, M. Dudek, M. Baranska, *J. Phys. B*, 2016, 120, 4028]. Ponadto, silny sygnał chiralny, obserwowany w takich agregatach sprawił, iż możliwa była obserwacja indukowanej chiralności w cząsteczkach rozpuszczalnika, które same w sobie są achiralne. W ramach przedłożonego projektu planowane jest otrzymanie i badanie (z użyciem ROA, VCD i ECD) supramolekularnych układów, w których następuje indukcja chiralności. Planowane jest badanie różnych supracząsteczkowych układów tego typu, opartych na licznych kombinacjach cząsteczek chiralnych/achiralnych i tak dobranych strukturalnie, aby uzyskiwany sygnał ROA był wzmocniony rezonansowo. Do weryfikacji wniosków, otrzymanych z użyciem metody ROA, wykorzystane zostanie VCD. Ostatecznie planowane jest otrzymanie uniwersalnych supracząsteczkowych układów indukujących chiralny sygnał. Takie układy mogą zostać wykorzystane do analizy oddziaływań w układach biologicznych, selektywnej detekcji wybranych cząsteczek w skomplikowanych mieszaninach, np. płynach ustrojowych, czy badaniu nowych, funkcjonalnych materiałów opartych na nanowłóknach. Kluczowy wydaje się także aspekt czysto poznawczy projektu, czyli lepsze zrozumienie mechanizmów indukcji chiralności, które przełożyć się może w przyszłości na projektowanie wydajnych układów do rozpoznawania chiralności i przekazu informacji chiralnej.