

對稱與化學

賴昭正

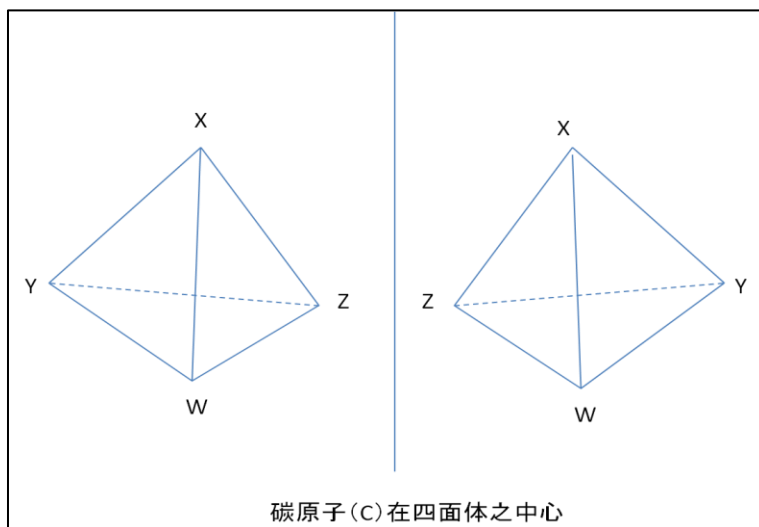
如果你想得諾貝爾獎，這裡有一大片的肥沃土地等你去開發

化學反應是原子核外之電子的重新排列組合，因此化學反應是電磁作用的結果。物理學家所發現之其它宇宙中的作用力—重力、弱作用、及強作用—在化學的研究上是可以完全忽略不計的。在「對稱與物理」一文裡（參考1），筆者談到了馬克士威的電磁理論不但具有許多時間與空間轉換的對稱，且具有電荷對稱（C）、鏡像對稱（或稱「宇稱性」P）、及時間對稱（T）。化學既然是電磁作用的結果，因此毫無疑問地也應具有這些對稱。所以不像物理，在化學上應該沒有什麼破壞對稱的問題。

雖然如此，但這並不意味著化學就沒有對稱失去平衡的問題。在「對稱與物理」裡，筆者談到了雖然所有物理定律均具電荷對稱，因此宇宙中應具有等量的物質與反物質才對，可是我們所看到的宇宙卻全為物質所覆蓋著：失去了物質與反物質的平衡。化學上是否也有類似的失衡問題呢？

鏡像異構物

鏡像對稱在物理裡可能有點抽象，但在化學裡則是一個像左、右手一樣，非常實在的概念。我們知道碳原子（C）具有四鍵價，能與其它四原子或化學基形成以它為中心之四面體。如果此四原子或化學基完全不同，則可形成像左、右手一樣，無法重疊的兩種鏡像異構物（enantiomer）：



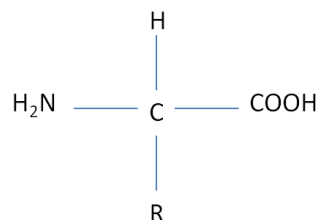
不管怎麼轉，這兩個四面體像左、右手一樣，總是無法重疊的！不管X, Y, Z, W是什麼或多複雜，因為所有原子的相對位置完全相同，我們實在沒有任何理由相信左邊的結構會比右邊的結構穩定或容易生成—實驗室的結果也確實證明是如此。因此在自然界中，它們的出現與存在的或然率應該是完全相同的！

同樣的道理，在外界環境不具任何對稱時，鏡像異構物的一般物理及化學性質也應均是相同的：例如具有相同的凝固點及化學反應速率。但是在與其它鏡像異構物作用時，則正如左手套不適用於右手套一樣，它們就有選擇性與難易性了。但這選擇性應不會破壞化學反應之鏡像對稱 (P) 的：正如左手用左手套與右手用右手套一樣，兩者均同樣可能發生、且具同樣的反應速率。

早期化學家將鏡像異構物因其與極化光作用的不用，而分別冠以右旋 (d-式, dexterorotory) 與左旋 (l-式, levorotory) 兩種。但現在都以與甘油醛之立體結構相比，而冠以「D-式」 (右式, dexter) 及「L-式」 (左式, laevus) 來區別具有鏡像對稱之的鏡像異構物，與實際對極化光之右旋或左旋已沒有直接的關聯了。如前所提，實驗室中合成的鏡像異構物均應具有等量的「D-式」與「L-式」一稱為「外消旋混合物」 (racemic mixture 或 racemate)。同樣地，科學家也均認為宇宙中的所有化合物，均是在宇宙的演進中慢慢由原子合成的，因此宇宙中的鏡像異構物，也應全是外消旋混合物 (D/L平衡)。

生物体的鏡像失衡

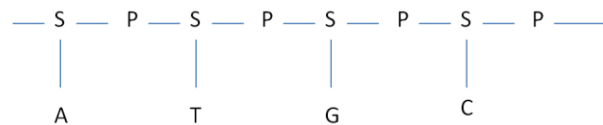
蛋白質在生物體的功能上佔有非常重要的角色：新陳代謝的催化、DNA的複製、外界刺激的反應、分子在體中的傳遞等等。蛋白質是胺基酸脫水而連結起來的複雜大分子。胺基酸的結構為



因R基的不同，我們可以得到不同的胺基酸。已知的胺基酸大約有五百多種。除了R為氫 (H) 外，所有其它的胺基酸均應有稱為「D-式」與「L-式」的兩種鏡像異構物。

如前所述，這兩種鏡像胺基酸在宇宙的進化中應隨時保持等量的平衡。因此由它們脫水組合而成的蛋白質也應具有等量的「D-式」與「L-式」胺基酸才對。可是科學家卻發現地球上的生物體中的蛋白質，幾乎清一色地全由「L-式」胺基酸組成的！為什麼地球上的生物體失去了胺基酸鏡像的平衡呢？這正像宇宙中的物質與反物質應等量地出現，可是我們觀查到的宇宙，卻是清一色地由物質所組成的。

事實上不只蛋白質有這種失衡的問題，負責遺傳的DNA也有類似的失衡現象。DNA的骨架是由磷酸根（phosphate, P）及脫氧核糖（deoxyribose, S）脫水連結而成的大分子：



脫氧核糖是由五個碳原子成環的分子，因此也具有稱為「D-式」與「L-式」的兩種鏡像異構物。奇怪的是：地球上生物體的DNA幾乎也是清一色地由「D-式」脫氧核糖組成的！這又是一個為什麼呢？

生物体的效率

談到DNA，我們順便在此提一提與失衡沒有直接關係，但與對稱卻有點關係的另一生物謎題。對稱代表簡潔：宇宙窄看起來千變萬化，非常複雜；但物理學家已瞭解到其基本構造事實上是具有非常簡單與漂亮之對稱性質的。對稱已是近代物理用來探討自然界定律的一個主要工具，它甚至可決定物理定律的形式（參考2）。

連結在DNA骨架上的四種可能有機基是胞嘧啶（cytosin, C）、胸腺嘧（thymine, T）、腺嘌呤（adenine, A）、鳥嘌呤（guanine, G）。它們靠氫鍵與另一DNA長鏈結合成眾所皆知的雙螺旋DNA（參考3）。現在我們已經知道遺傳碼（genetic code）是由三個有機基組成的：它告訴身體要合成那一種胺基酸。總共有四種有機基，三種組成一遺傳碼，因此應該有64（4³）種不同的遺傳碼來指導64種胺基酸的合成才對；可是胺基酸雖有500種之多，為什麼我們身上的蛋白質只用了20種胺基酸呢（許多不同的遺傳碼指導了同一胺基酸的合成）？

愛因斯坦曾說「我想知道上帝如何創造這世界。我對這個或那個現象、這個或那個元素的光譜沒興趣。我想知道祂的思考，其它的都是細節。」許多科學家與哲學家也都想

了解上蒼爲什麼那麼笨手笨腳、沒有效率呢？進化不是去蕪存菁、有效地利用周遭的自然資源嗎？

爲什麼失衡呢？

因基本作用力具有對稱性，所有不同之鏡像異構物均應等量出現與存在，是什麼機制在進化之前、或進化的過程中破壞了此一平衡，造成了某一類鏡像異構物脫穎而出，成爲地球上生物體的唯一鏡像異構物呢？現時的理論甚多，我們在此只能檢幾個較有趣的來談談。

在許多理論中，最有趣的應首推「生命起源於外太空」。1969年，一顆大隕石墜落在澳洲的魔欽深（Murchison）；研究其化學成份的科學家發現其胺基酸含量不但失衡，其L-式也像地球上之生物組成一樣，比R-式還多！此後所發現的隕石結構也大都是如此。因此許多科學家不但認爲這正可解釋我們今日在地球上所看到的現象，他們甚至更認爲這是「生命起源於外太空」的一個強而有力的證據，建立了一支「宇宙祖先」（[Cosmic Ancestry](#)）學說。在「宇宙祖先」的理論中，有些科學家認爲胺基酸是在彗星塵埃中形成的；而胺基酸之所以失衡，則是因爲星際間的輻射含有17%的圓偏極化。

我們知道從遠處來看，水面總是平靜無波，但近視則是小波起伏不斷；這些小波在物理學上屬於無規律變動（random fluctuation），存在於任何由許多分子組成之物理體系裡（事實上既使在真空裡也存在）。這些無規律變動造成短暫的局部對稱性的破壞失衡；但因物理體系最穩定的自然狀態總是具對稱的，因此這種失衡均是瞬間出現而立即消失的。可是如果鏡像異構物具有自動催化機制，或正好碰上某一外在因素，則這一短暫的瞬間失衡可能因此被加強放大，而導致我們今日所觀測到的巨觀失衡——這有點像基本粒子理論中的「自發性對稱破壞」（參考1及2）。此一「自發性對稱破壞」的兩大缺陷是：（1）是什麼外在因素或自動催化機制呢？（2）這些瞬間失衡均是局部性且隨機的，因此怎麼可能整個地球的生物全是一樣的呢？

自從楊振寧與李政道發現左、右手對稱不守恆後，當然馬上有科學家想到生物之胺基酸的失衡或許也正是起因於此。事實上實驗也顯示自旋極化的電子是較容易離子化某一類鏡像異構物；不僅如此，實驗上更證明了此一離子化作用較容易破壞「D-式」胺基酸！只是各種計算及實驗均顯示這種失衡的比率在2%以下；因此許多科學家懷疑這麼小的比率可以壓過物理體系隨時想回到最穩定之自然對稱狀態，而造成今日之那麼大的不平衡——很像已知之CP對稱破壞程度一樣，尚不足以說明我們所觀察到的宇宙物質與反物質的不平衡（參考1）。包括中性弱作用（參考2）在內的計算也顯示「L-式」胺基酸的能量比「D-

式」胺基酸低，「D-式」醣的能量也比「L-式」醣低，只是其差值均實在太小了，不足以說明今日之那麼大的不平衡！

因統一電弱作用而得諾貝爾獎的薩拉姆（A. Salam）因而提出：此一微小的能量差可因波色-愛因斯坦冷凝（Bose-Einstein condensation；參考4）而被放大，在大約250°K時產生相變，將能量較高點之「D-式」胺基酸改變成「L-式」胺基酸。實驗資料好像顯示確有這種破壞宇稱性的相變可能，可是爭論也不少。但因在生物出現前，地球的溫度一直遠高於此一相變溫度；因此如果真有此一相變，或許生命真的必須起源於外太空？

以上那些理論都是將生物胺基酸的不平衡歸咎於化學或物理的外在因素，而不是進化與生存競爭的必然結果。或許今日的生物不平衡根本就是進化的結果？或許不平衡根本就是進化所必要的條件—分子識別？

DNA與蛋白質的一個不同點是前者可以自己複製；可是如果沒有蛋白質當酵素催化，此一複製不但沒效率，且錯誤百出。可是蛋白質的合成不是須靠DNA的密碼嗎？因此到底是「雞先生蛋、還是蛋先生雞」呢？RNA像DNA一樣，可以儲存及傳遞基因信息；不但如此，1982年當發現它們也可以像酵素一樣催化化學反應時，許多分子生物學家開始相信它們應可以催化它們自己的合成，避免了「雞生蛋、蛋生雞」的問題，成爲生命進化的源頭—RNA世界假設（RNA World hypothesis）。

1984年，當丘依斯（A. Joyce）還是位研究生時，他發現「D-式」RNA雖然可以非常快地在「D-式」成份中複製，但在外消旋混合物中卻完全停頓！此一發現顯然打破了RNA世界的假設、並證明了不平衡必須在生命現象出現前發生。但現在在 The Scripps Research Institute 任教的丘依斯並不灰心放棄RNA世界假設的想法，他終於去年（2014年）找到了可以在外消旋混合物中複製純種RNA的RNA酵素（Ribozyme）：「D-式」RNA複製出「L-式」RNA，複製出的「L-式」RNA又可用來複製出「D-式」RNA，……。此一發現不但重新燃起了「RNA爲生命之開始」的希望，以及不平衡是在生命現象出現後發生的理論；他甚至認爲在實驗室中合成生命的日子可能不遠了。當然他們還是須回答：爲什麼只有「D-式」RNA生存下來呢？

爲什麼沒效率呢？

爲什麼許多不同的遺傳碼指導了同一胺基酸的合成呢？此稱爲「基因碼退化」（genetic code degeneracy）的研究比想瞭解不平衡的理論少得多。當然，一個可能的解釋是「巧合」；但筆者認爲這不夠「說服力」，因此擬在此略談最近的一項研究結果。

2012年由哈佛大學及芝加哥大學組成的研究團隊 (A. Subramaniam, T. Pan, 及 P. Cluzei) 在研究大腸菌之「基因碼退化」時發現：在胺基酸充分的外在環境下，這些「異碼同族」(cognate) 對蛋白質的合成能力完全一樣；但在胺基酸不足的惡劣環境下，它們的行為就出現差別。顯然「異碼同族」是多記載了些資料來應付進化中所可能遭遇到的不同惡劣環境—正像爲了偵測與修正錯誤，數位信息的傳遞必須加入些「多餘」的資料一樣(參考5)！果如是，則「基因碼退化」乃是進化與生存競爭的必然結果。

結論

地球上的生物體幾乎全含碳原子，因碳具有四價，能與四種化學基結合；如果此四種化學基不同，則可形成像左、右手一樣，無法重疊的兩種鏡像異構物。從化學與物理來看，這兩種鏡像異構物的合成與存在應該都是對稱的(相同的)；可是爲什麼地球上的生物，其蛋白質幾乎清一色地由左式胺基酸組成的呢？同樣地，爲什麼地球上的生物，其DNA幾乎清一色地由右式脫氧核糖組成的呢？

還有，雖然已知的胺基酸有500多種，但生物體內的蛋白質卻只用了20種胺基酸；更令人不解的是：爲什麼DNA卻用了64種密碼來選用這20種胺基酸呢？

基本化學與物理具有很高的對稱性，可是生物好像一點也不尊重此一對稱性的美與效率—正好與愛因斯坦相反(他創世紀的發現都是建基於深信上帝也愛對稱性的美與效率，參考6)。爲什麼呢？如果你對自然科學有興趣，且想得個諾貝爾獎揚名天下、爲國爭光，那這裡還有很多待解的問題在等著你！

參考資料

1. [對稱與物理](#) (科學月刊2010年三月號)
2. [規範對稱與基本粒子](#) (科學月刊2014年十一月號)
3. 奇妙的水分子 (科學月刊1979年元月號)
4. [量子統計的誕生](#) (科學月刊2015年一月號)
5. [錯誤訊息的偵測與修正](#) (科學月刊2009年三月號)
6. A. Zee: Fearful Symmetry (2007年；台灣有譯本)