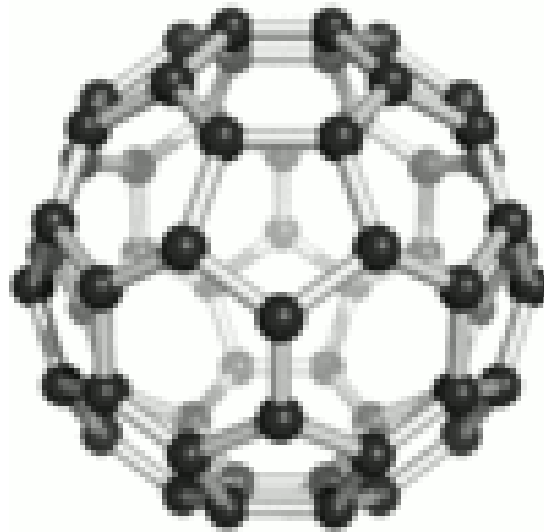
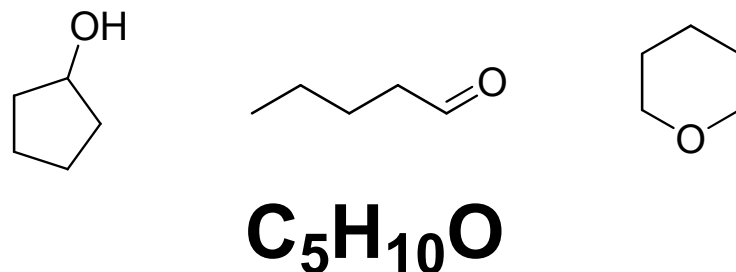


4. Stereochemie

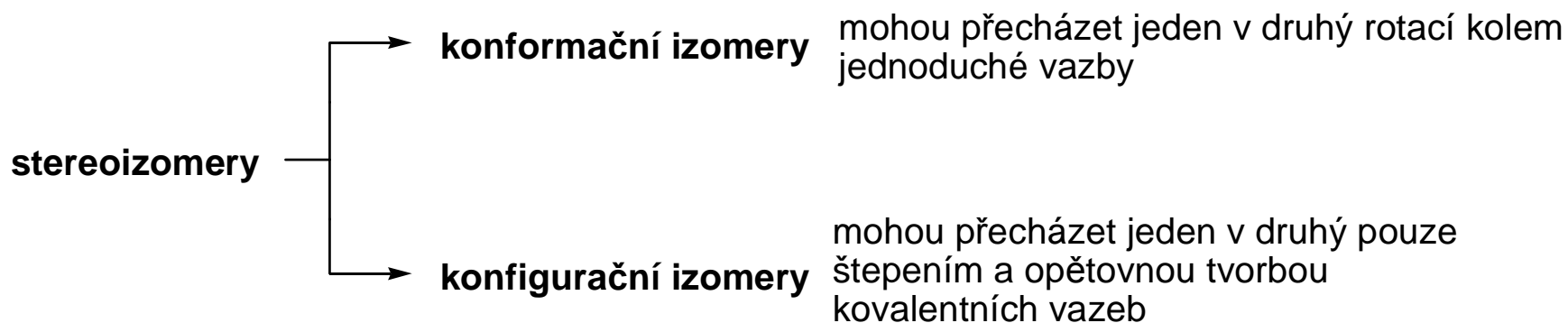


Izomery mají stejný sumární vzorec, ale liší se uspořádáním atomů v prostoru.

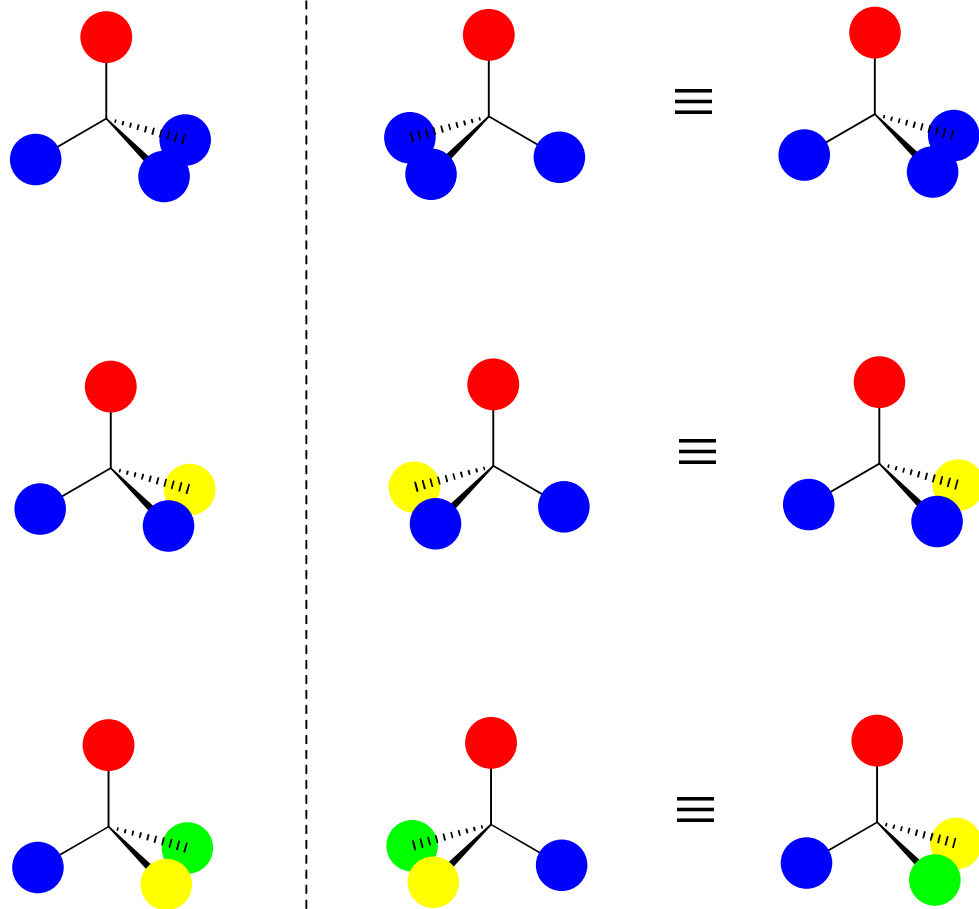
Konstituční izomery – jednotlivé atomy v molekule jsou spojeny různým způsobem



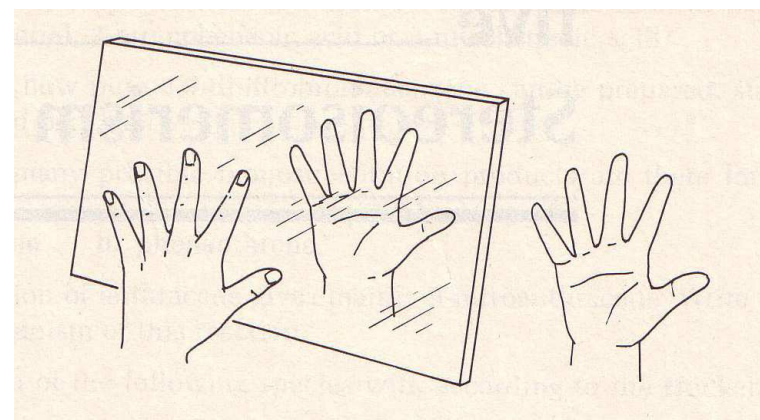
Stereoizomery – jednotlivé atomy v molekule jsou spojeny stejným způsobem, ale mají různé prostorové uspořádání



Konfigurační izomery - chiralita



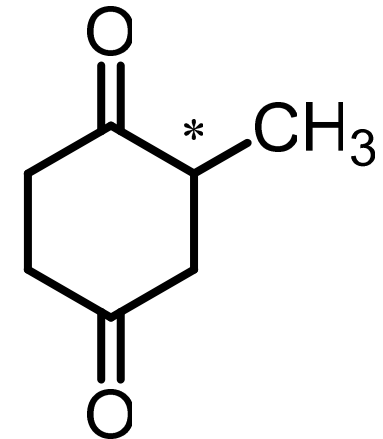
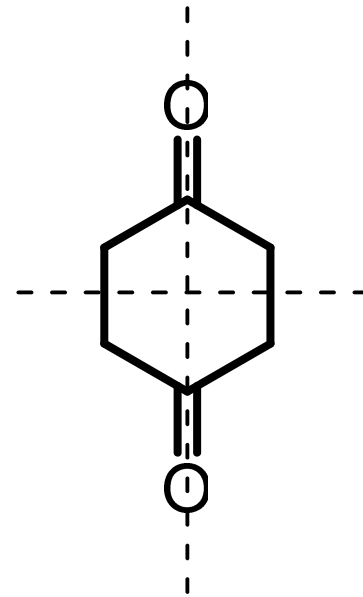
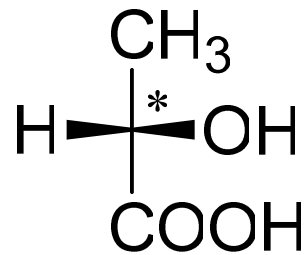
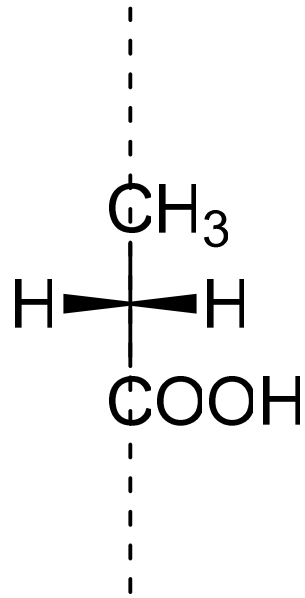
Enantiomery



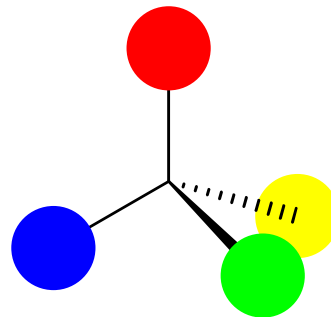
Chirální objekt se pozná podle toho, že on a jeho zrcadlový obraz nejsou totožné nebo se nemohou vzájemně překrýt.



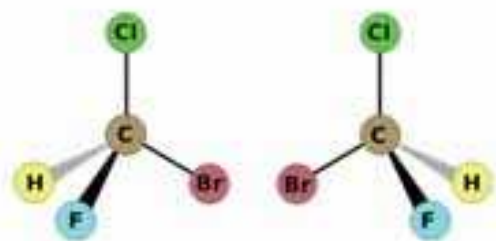
Chirální objekt nemá rovinu symetrie.



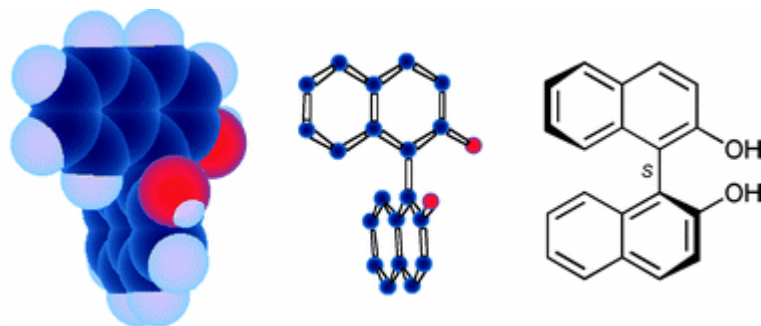
Stereogenní centrum – strukturní rys v molekule, který způsobuje chiralitu
Např. uhlík, na který jsou navázány 4 různé substituenty



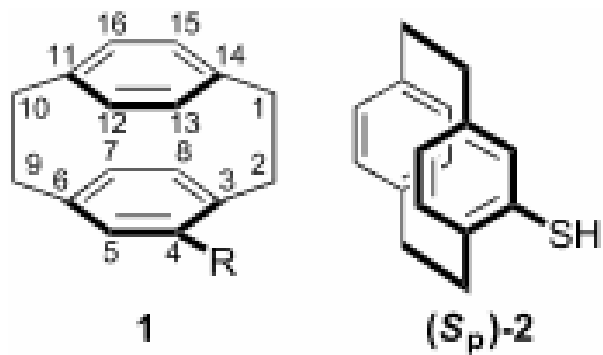
Centrální chiralita



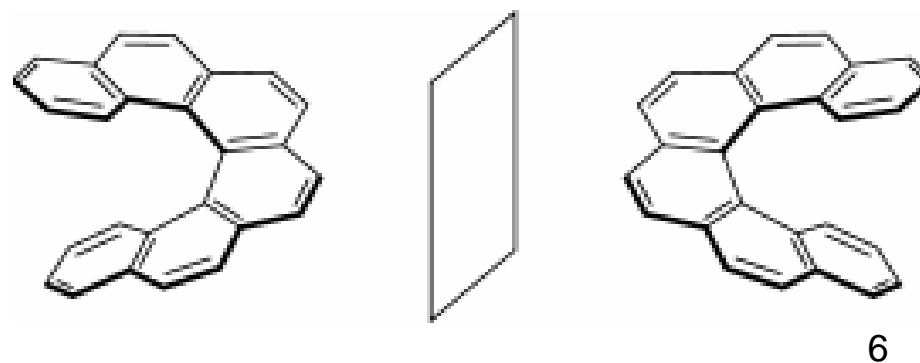
Axiální chiralita



Planární chiralita

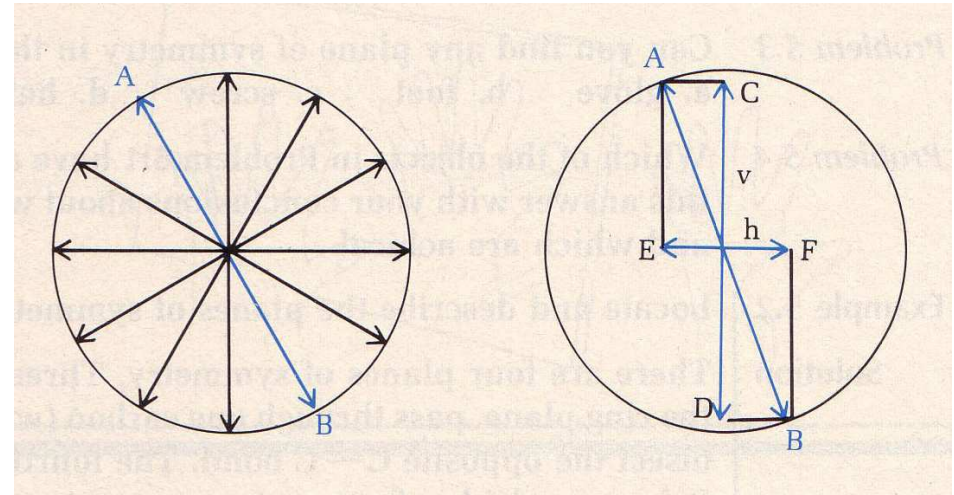


Helikální chiralita (helicita)

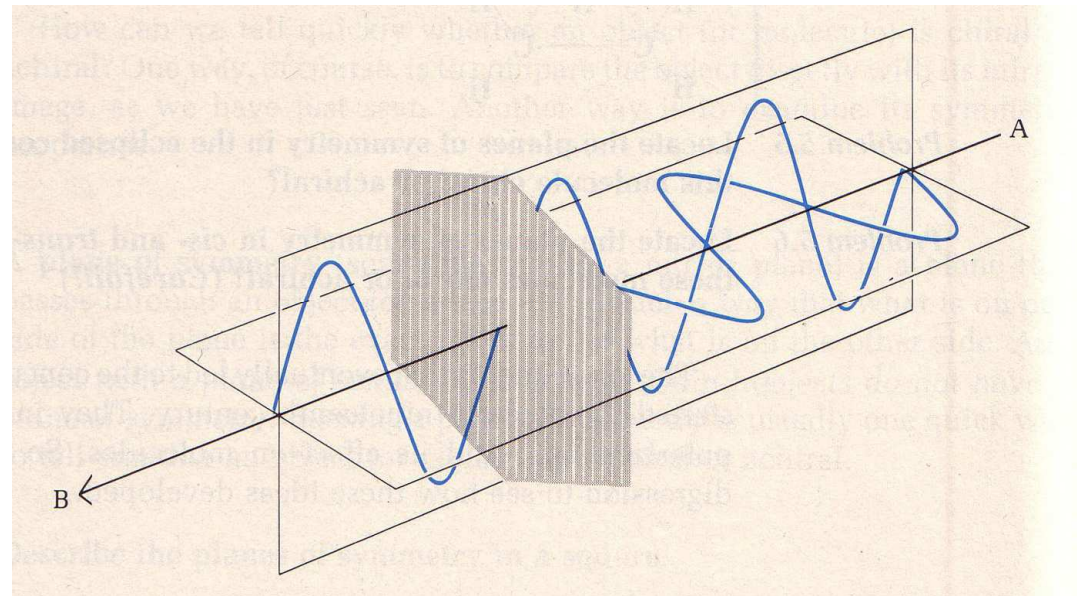


Polarizované světlo

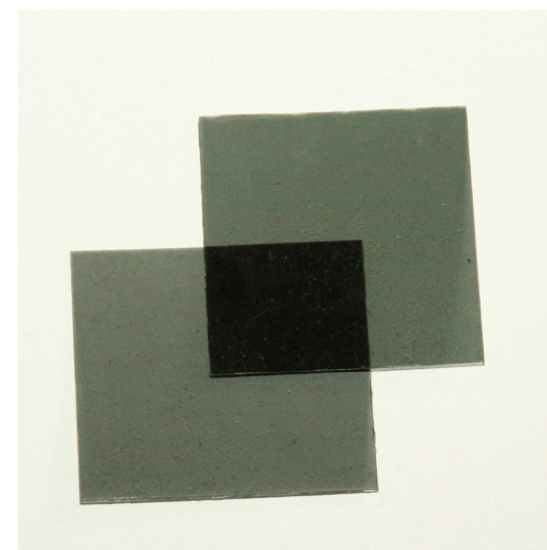
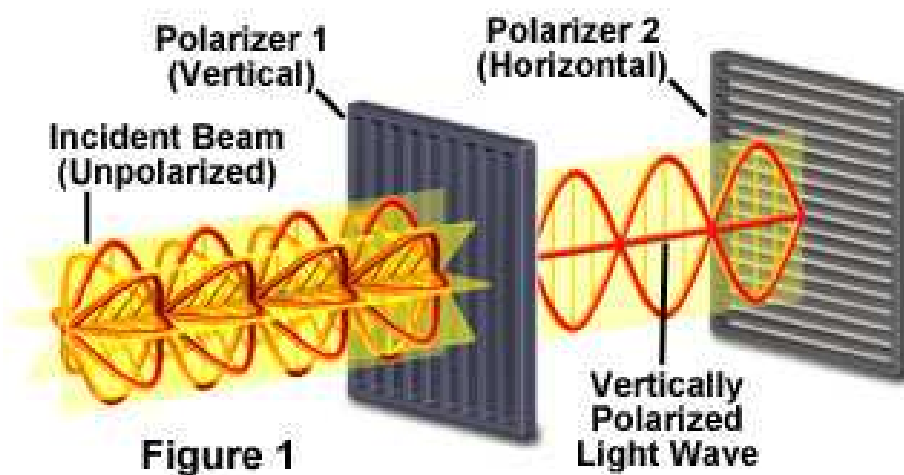
Obyčejné světlo, které přichází k pozorovateli, kmitá ve všech možných rovinách. Paprsek AB je možné rozložit na horizontální (EF) a vertikální (CD) složky.



Pokud paprsek světla projde polarizačním hranolem, bude kmitat pouze v jedné rovině,



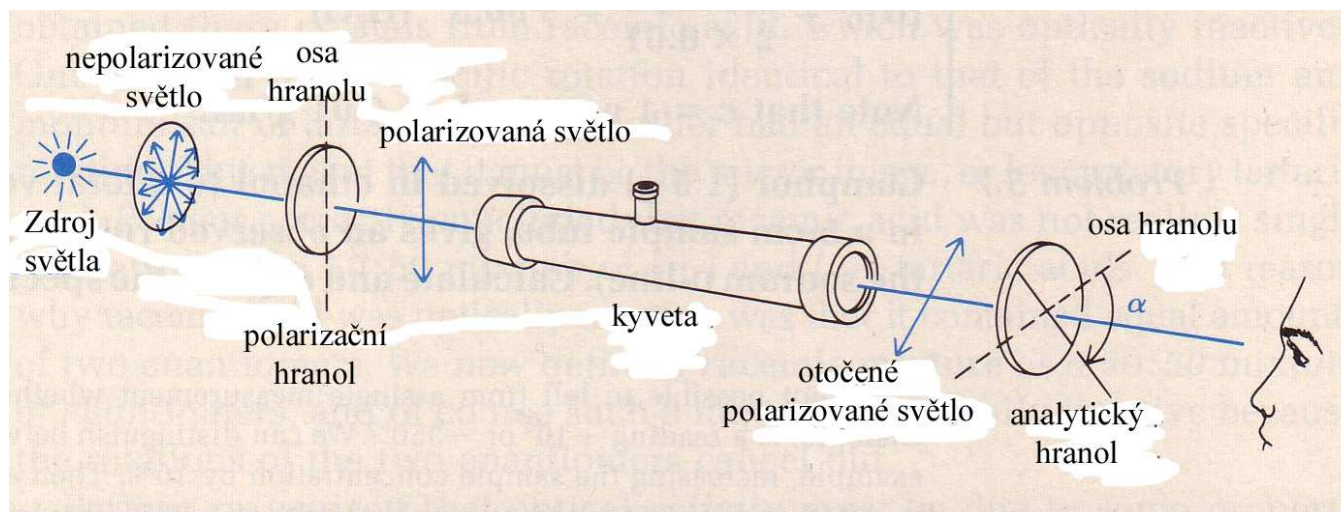
Polarization of Light Waves



Běžný paprsek světla projde dvěma polarizačními hranoly (clonami) pouze v případě, že jejich polarizační osy jsou rovnoběžné.

Pokud jsou vůči sobě kolmé, paprsek neprojde.

Optická aktivita - polarimetr



$$\text{specifická rotace} = [\alpha]_l^t = \frac{\alpha}{l \times c} \quad (\text{rozpouštědlo})$$

kde l je délka kyvety decimetrech,

c – koncentrace v g/ml,

t – teplota roztoku,

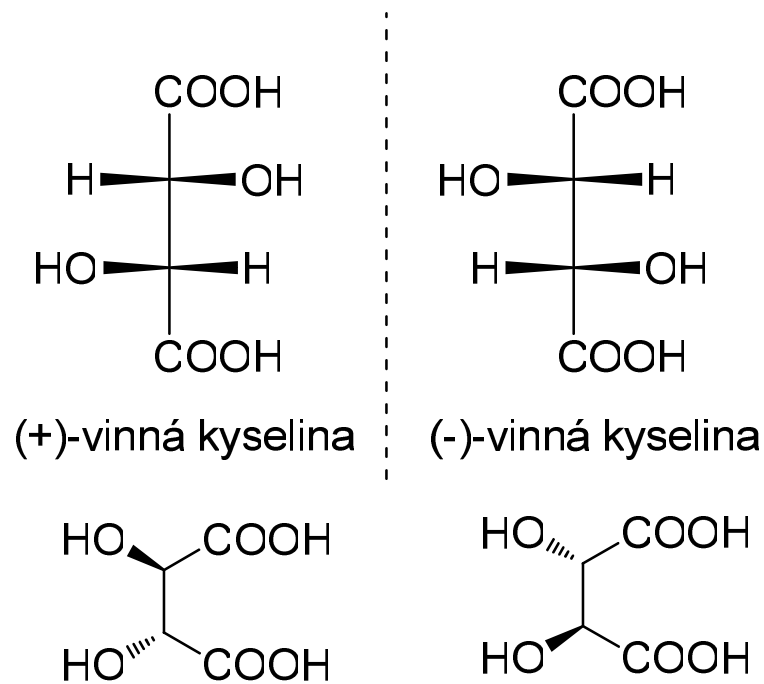
l – vlnová délka použitého světla.

V závorce se uvádí použité rozpouštědlo.

Měření se většinou provádí při laboratorní teplotě (20 °C) a jako zdroj světla se používá linie D sodíkové výbojky ($l = 589.3 \text{ nm}$).

Pasteurovy experimenty

Krystalizace vínanu sodno-amonného



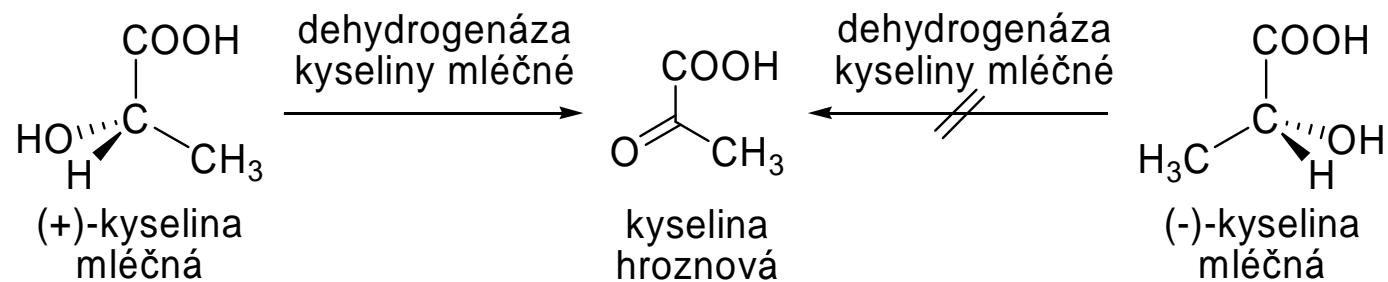
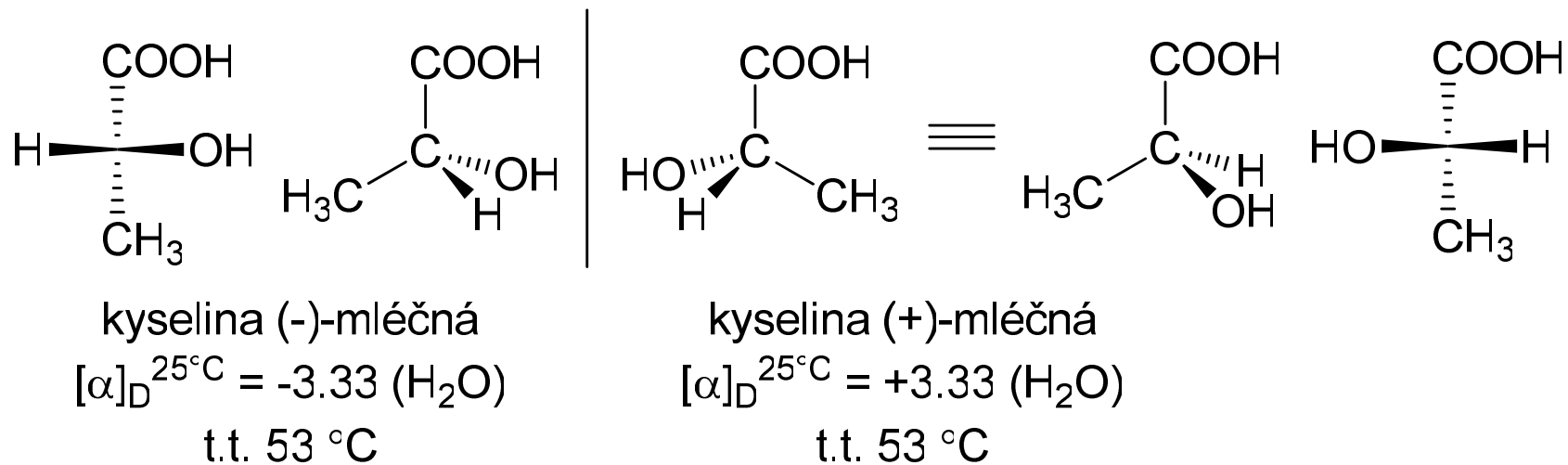
(+)-vinná kyselina
pravotočivá



(-)-vinná kyselina
levotočivá

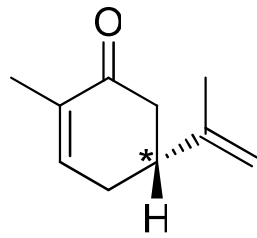
Racemická směs je směs enantiomerů v poměru 1:1 – není opticky aktivní.

Vlastnosti enantiomerů, kyselina mléčná



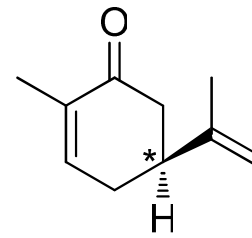
Chiralita a biologické vlastnosti

Vůně



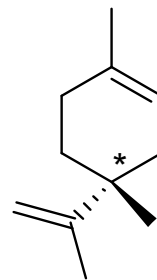
(-)-karvon

t.v. 231°C
pepermintová vůně

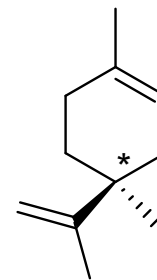


(+)-karvon

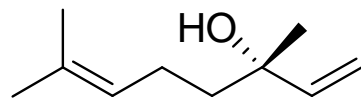
t.v. 231°C
kmínová vůně



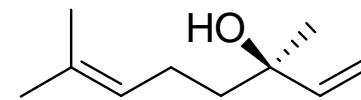
(+)-limonen
citrusová vůně



(-)-limonen
terpenická vůně

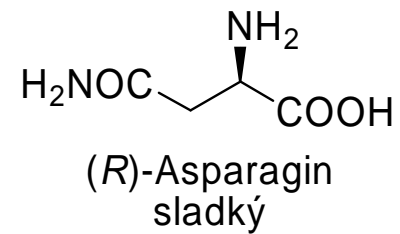
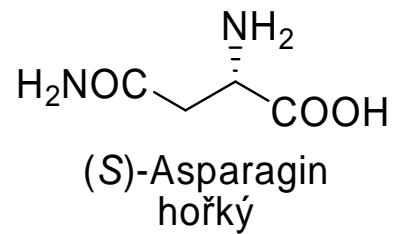


(*R*)-(-)-linalool
květinová vůně
s levandulovým podtextem

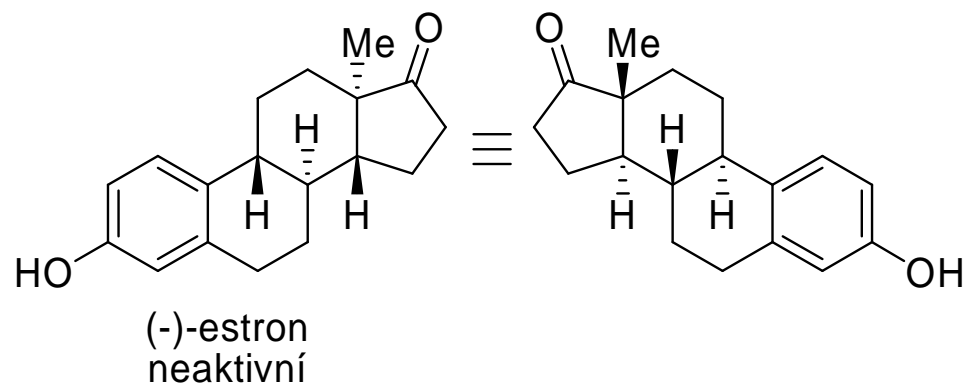
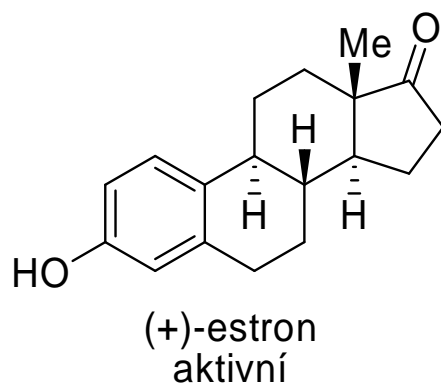


(*S*)-(+)-linalool
hořce nebo kyselé
pomarančová vůně

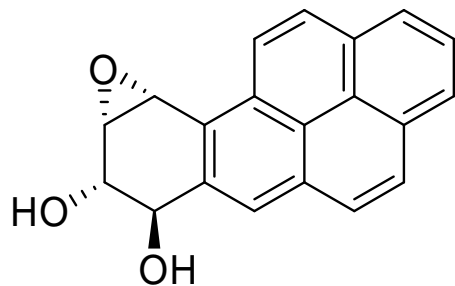
Chuť



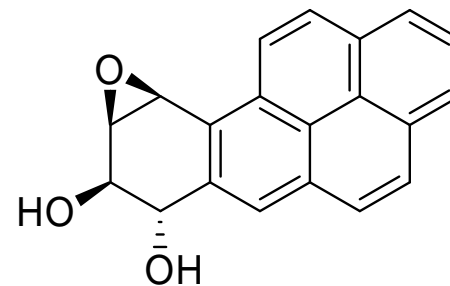
Hormony



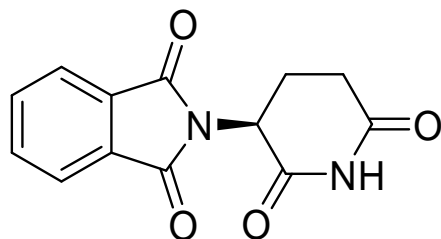
Další příklady



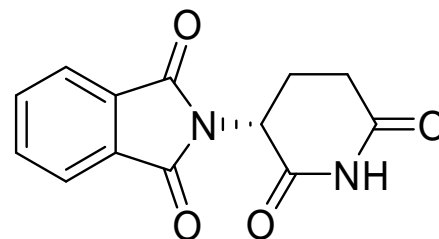
(+)-metabolit benzo[a]pyrenu
karcinogenní



(-)-metabolit benzo[a]pyrenu



(S)-thalidoimid
exterémně teratogenní



(R)-thalidoimid
sedativum

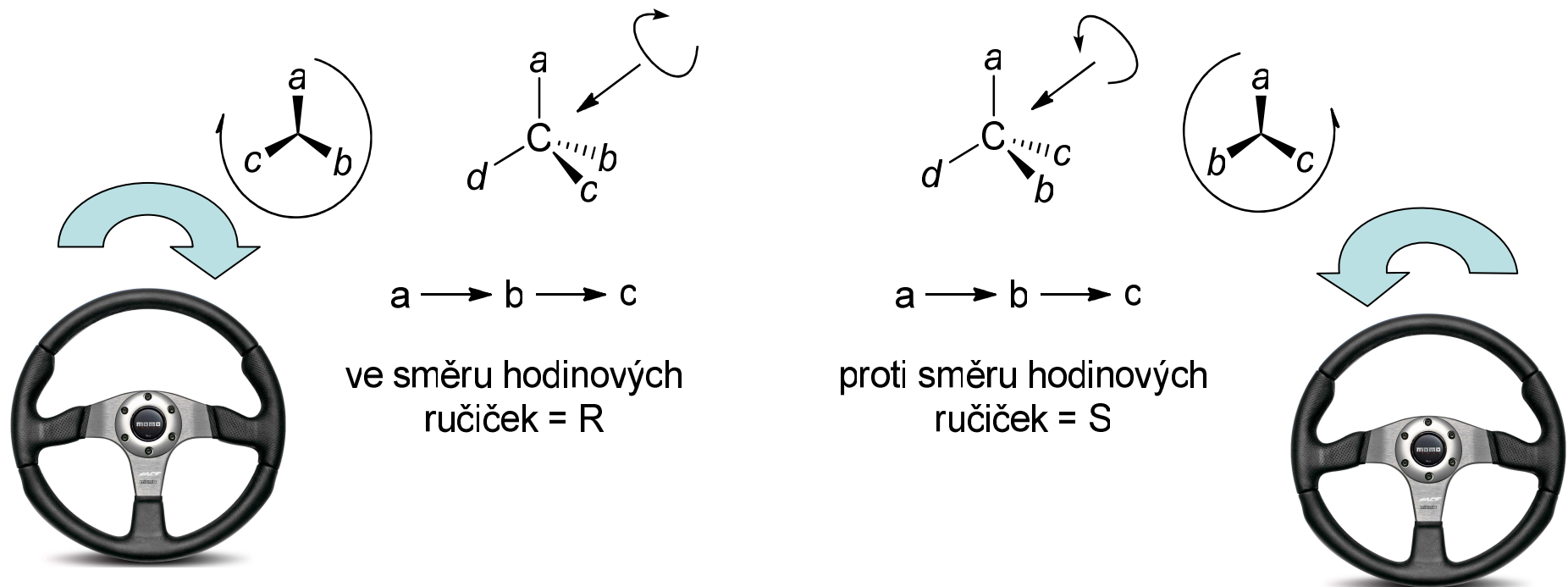
Konfigurace

Enantiomery se liší uspořádáním skupin kolem stereogenního centra.

Toto uspořádání se nazývá **konfigurace** stereogenního centra.

Konfigurační izomery – mají stereogenní centra s různou konfigurací

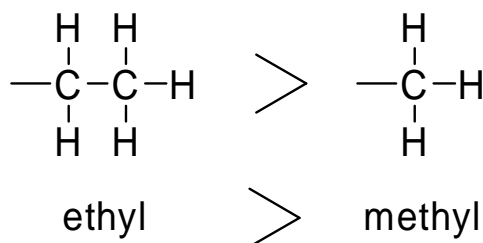
Pro zápis konfigurace se používá tzv. *R-S* nebo *Cahn-Ingold-Prelogův* systém.



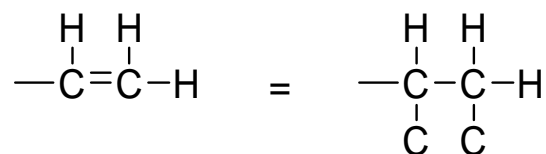
1. Priorita atomů se řídí atomovým číslem. Čím vyšší atomové číslo tím vyšší priorita.



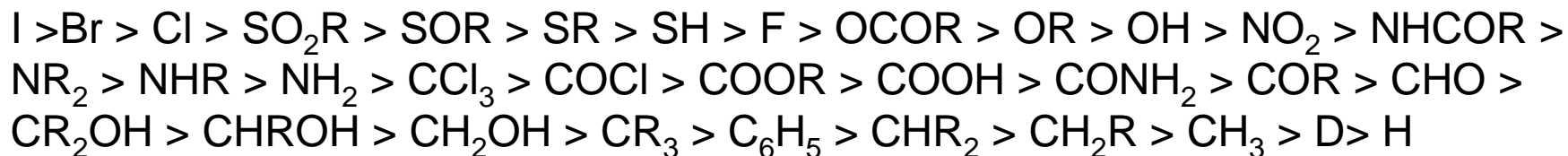
2. Pokud není možné určit prioritu podle pravidla 1 (např. dva atomy jsou stejné). Postupuje se podle stejného pravidla směrem od chirálního centra.

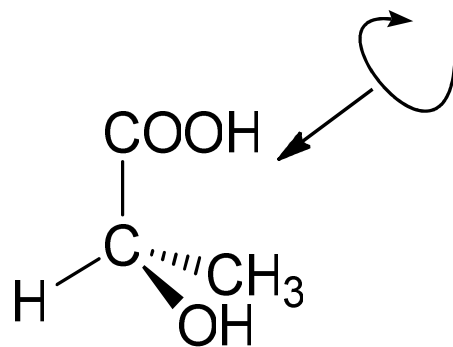


3. Násobné vazby se považují rovné násobkům jednoduchým vazeb.

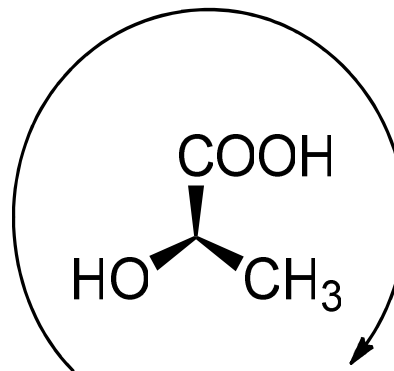


Pořadí důležitosti (priority) jednotlivých atomů a funkčních skupin:

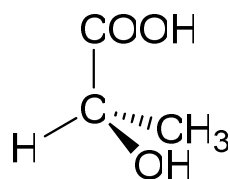




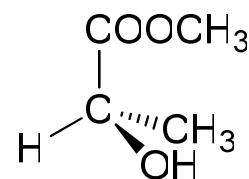
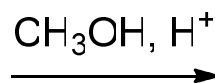
(-)-mléčná kyselina



R



kyselina (*R*)-(-)-mléčná

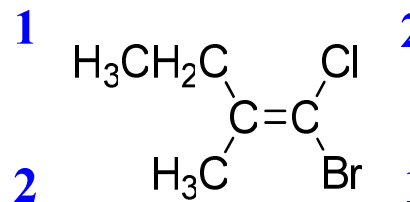
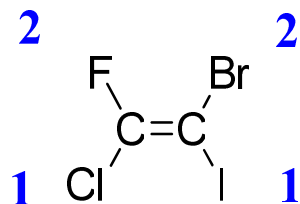


methyl (*R*)-(+)-laktát

R/S- stereodeskriptory nesouvisí se specifickou rotací!!!

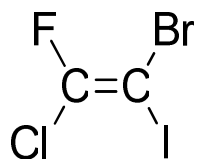
***E-Z* pravidla pro *cis-trans* izomerii na dvojn  vazbě**

Cahn-Ingold-Prelogov v systém je vhodn y i k popisu *cis* a *trans* izomerie.

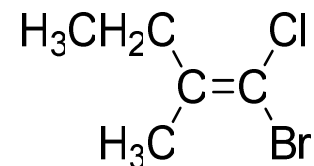


E (z německého *entgegen*, proti)

Z (z německého *zusammen*, spolu)

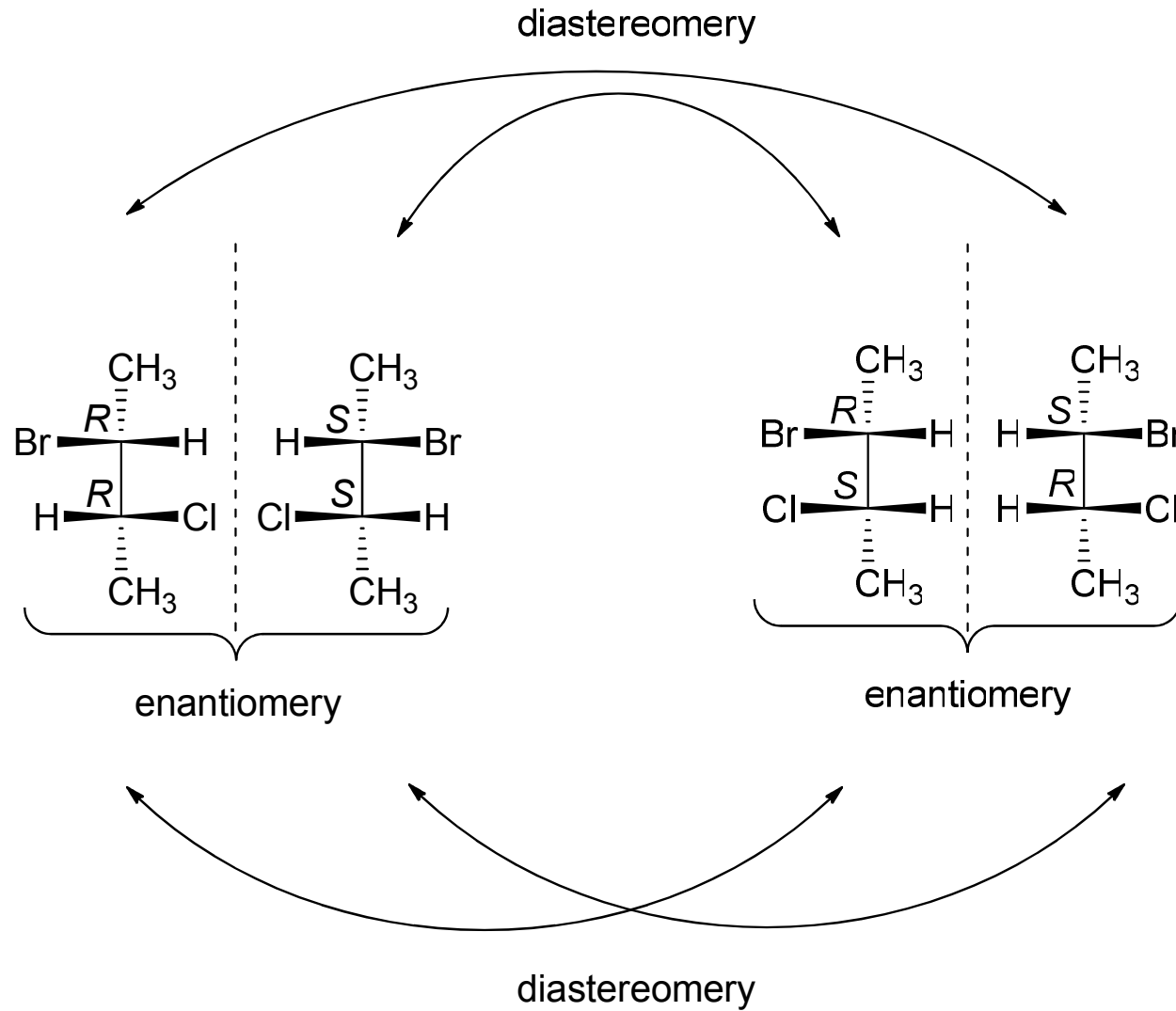


(*Z*)-1-brom-2-chlor-2-fluor-1-jodethen



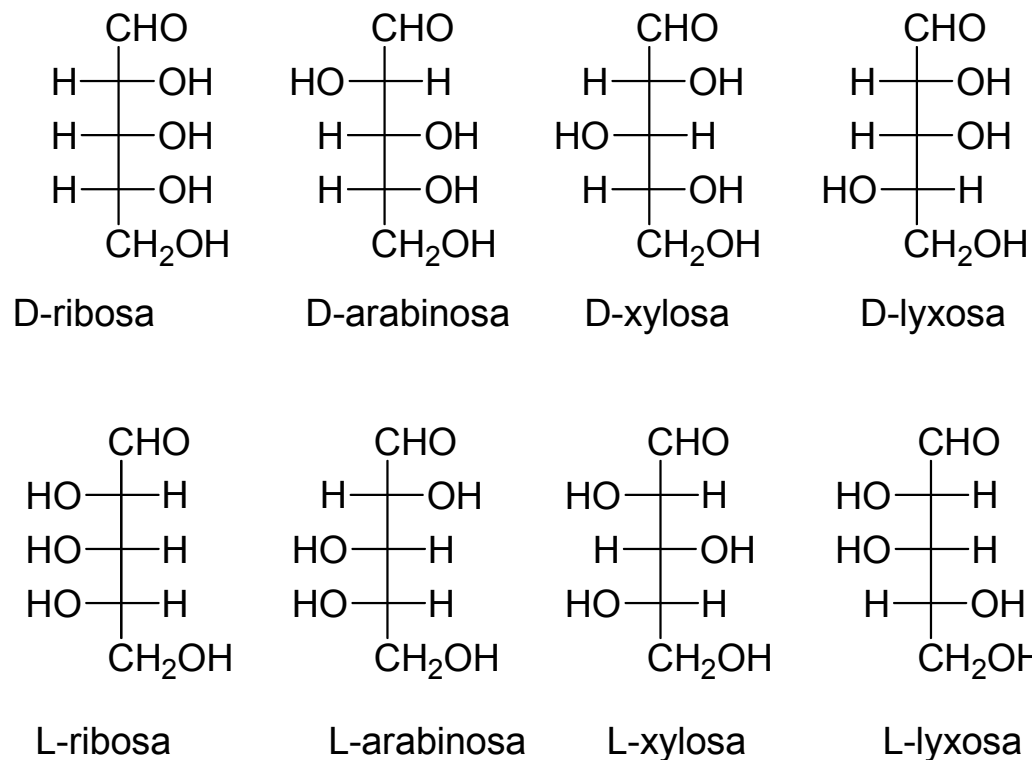
(*E*)-1-brom-1-chlor-2-methylbut-1-en

Sloučeniny s více než jedním stereogenním centrem – 2-brom-3-chlorbutan

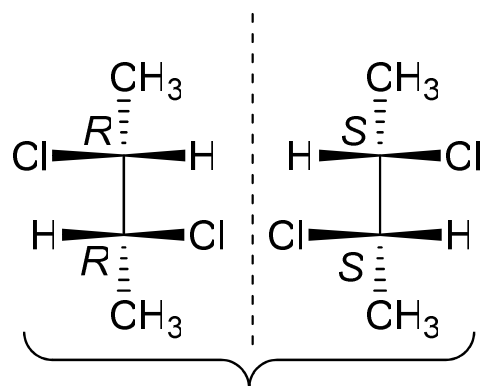


Jestliže má molekula n různých center chiraloty, může existovat až 2^n stereoizomerů.

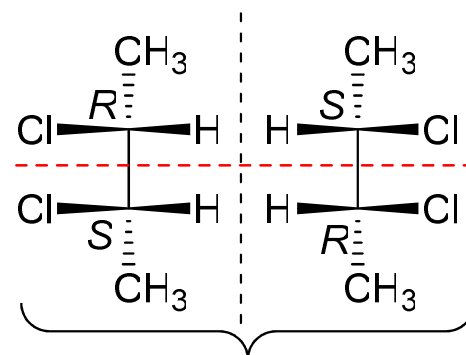
Z toho plyne, že může existovat $2^n/2$ enantiomerních párů.



meso sloučeniny - 2,3-dichlorbutan



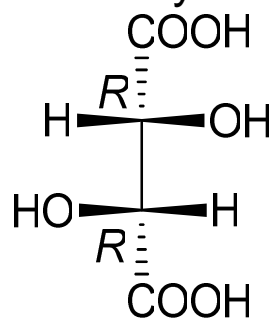
enantiomery



rovina symetrie

stejná sloučenina
achirální *meso* forma

Meso sloučeniny jsou opticky neaktivní a achirální diastereoizomery sloučenin obsahující centra chiraloty.



konfigurace

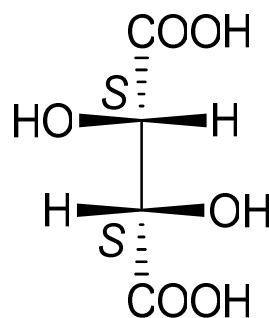
(*R,R*)

$[\alpha]_D^{20^\circ\text{C}}$

+ 12

teplota tání

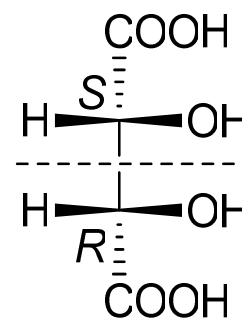
170



(*S,S*)

- 12

170



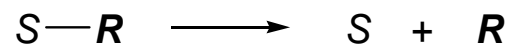
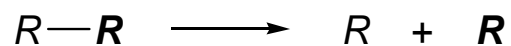
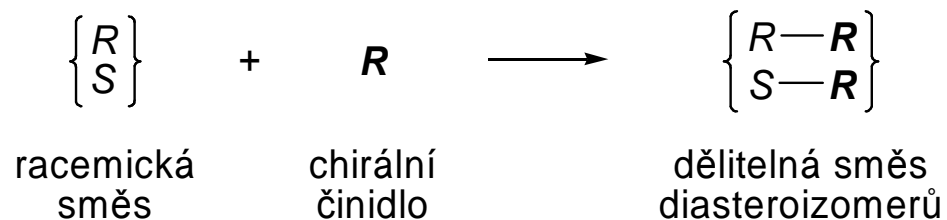
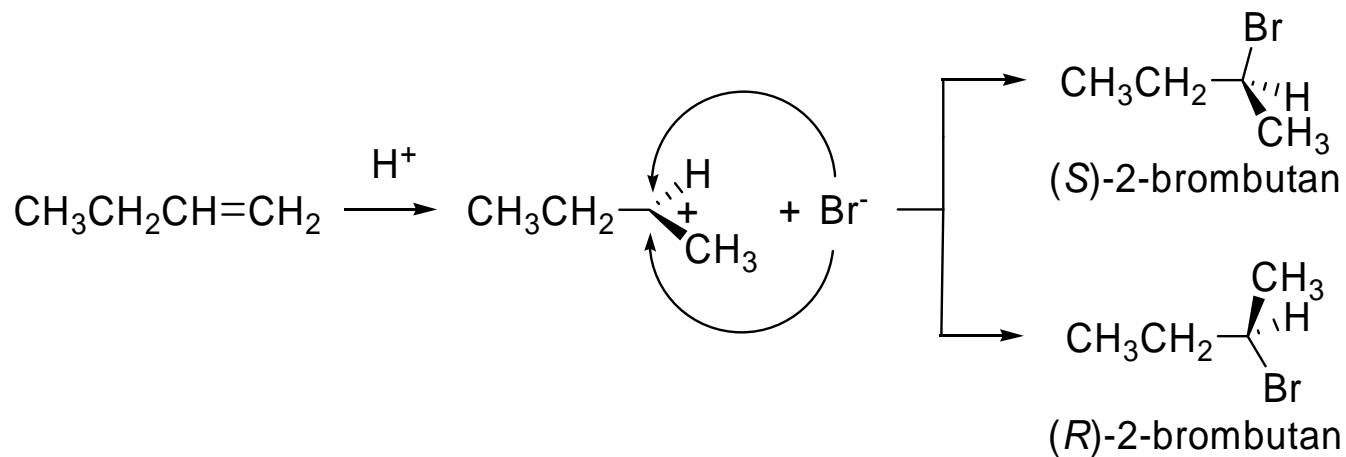
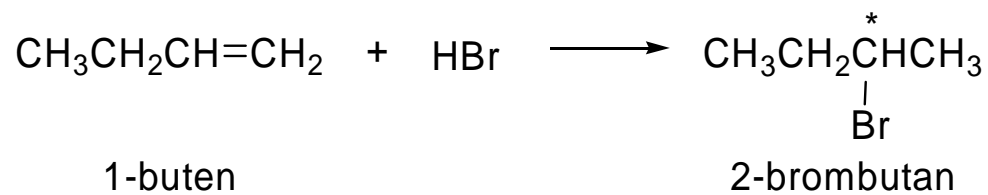
meso

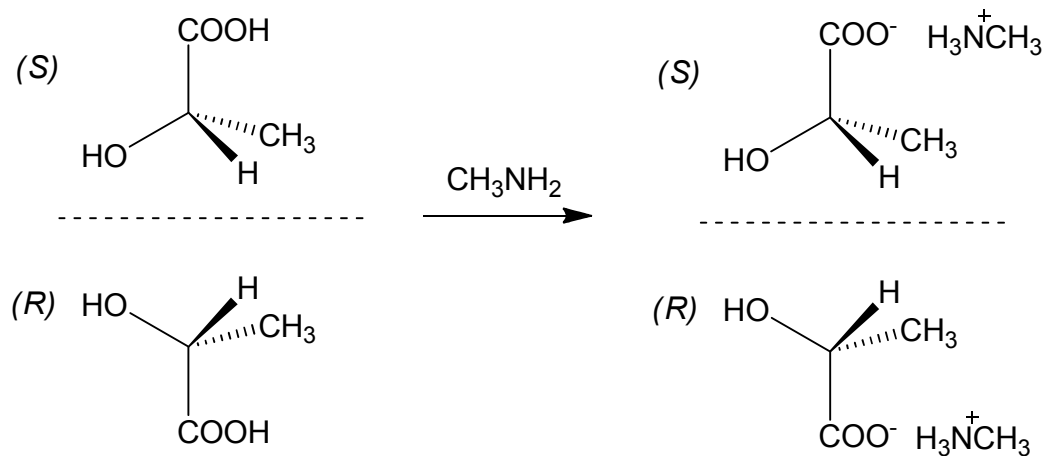
0

140

rovina symetrie

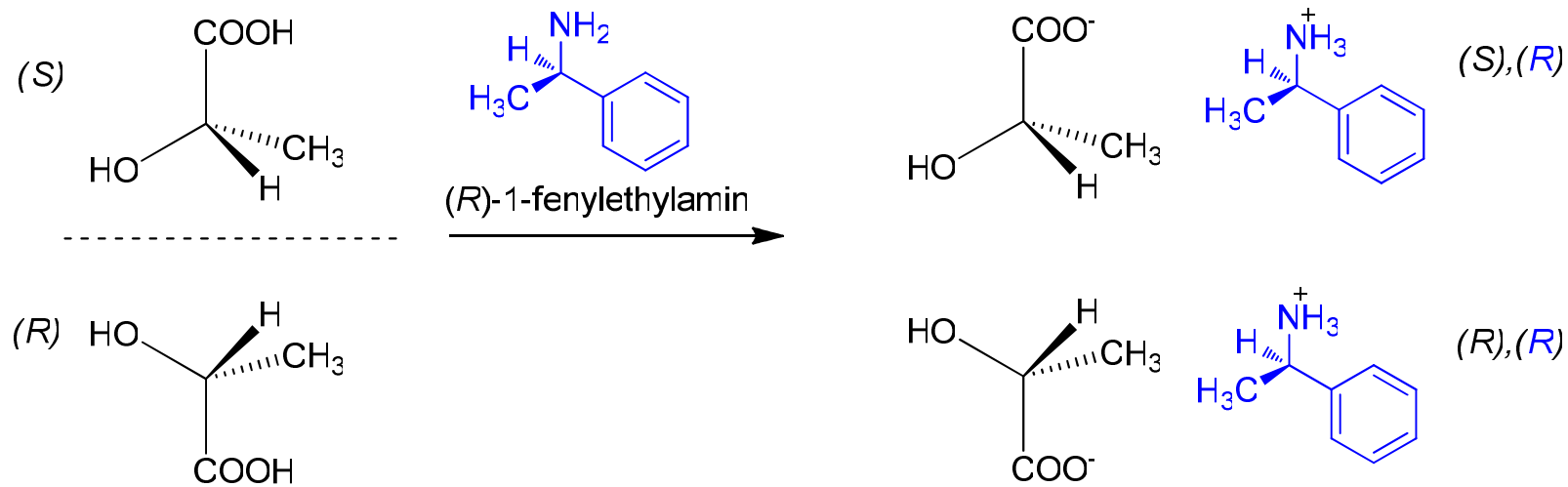
5.13. Dělení enantiomerů





Racemická směs

Racemická směs

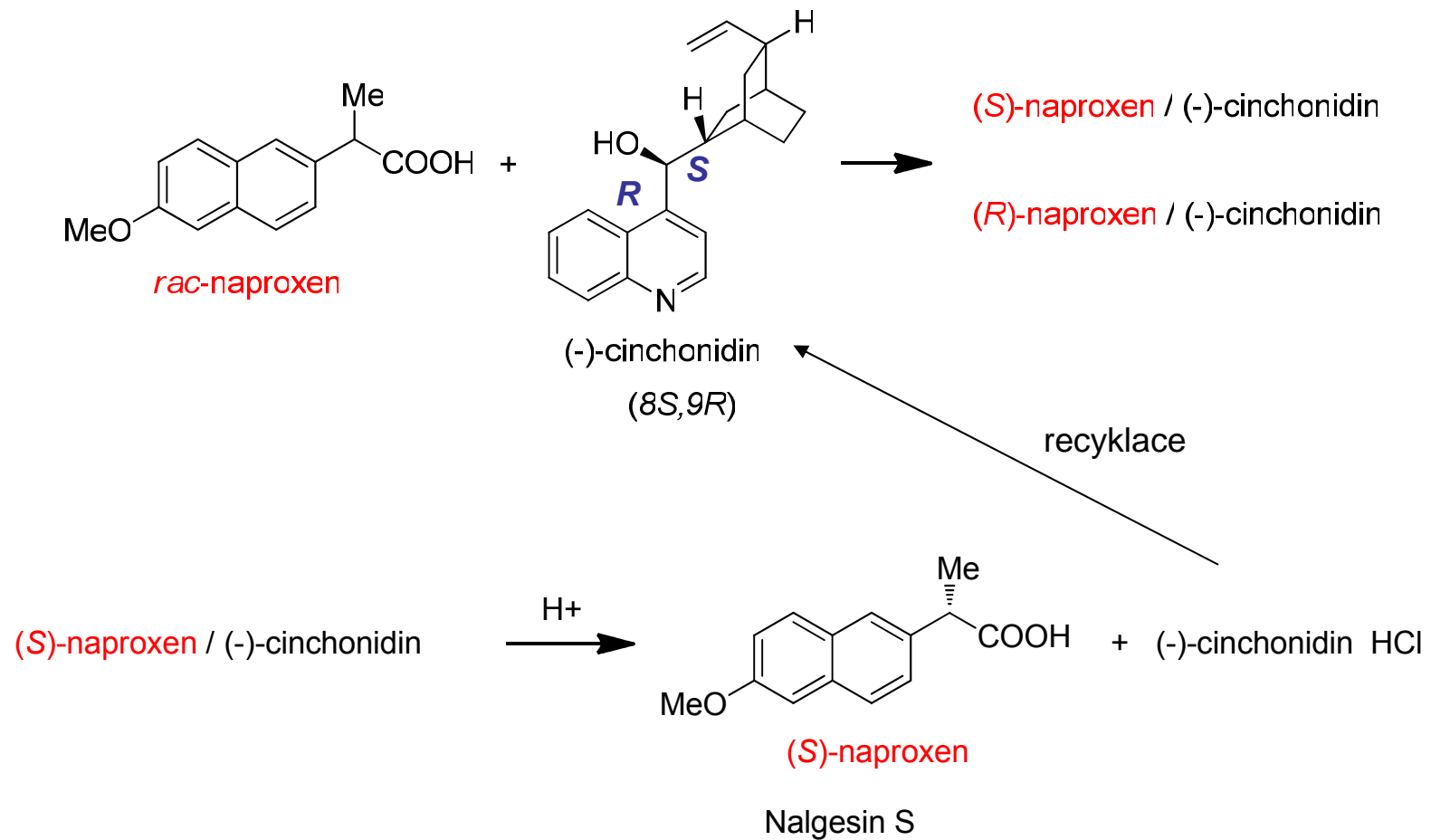


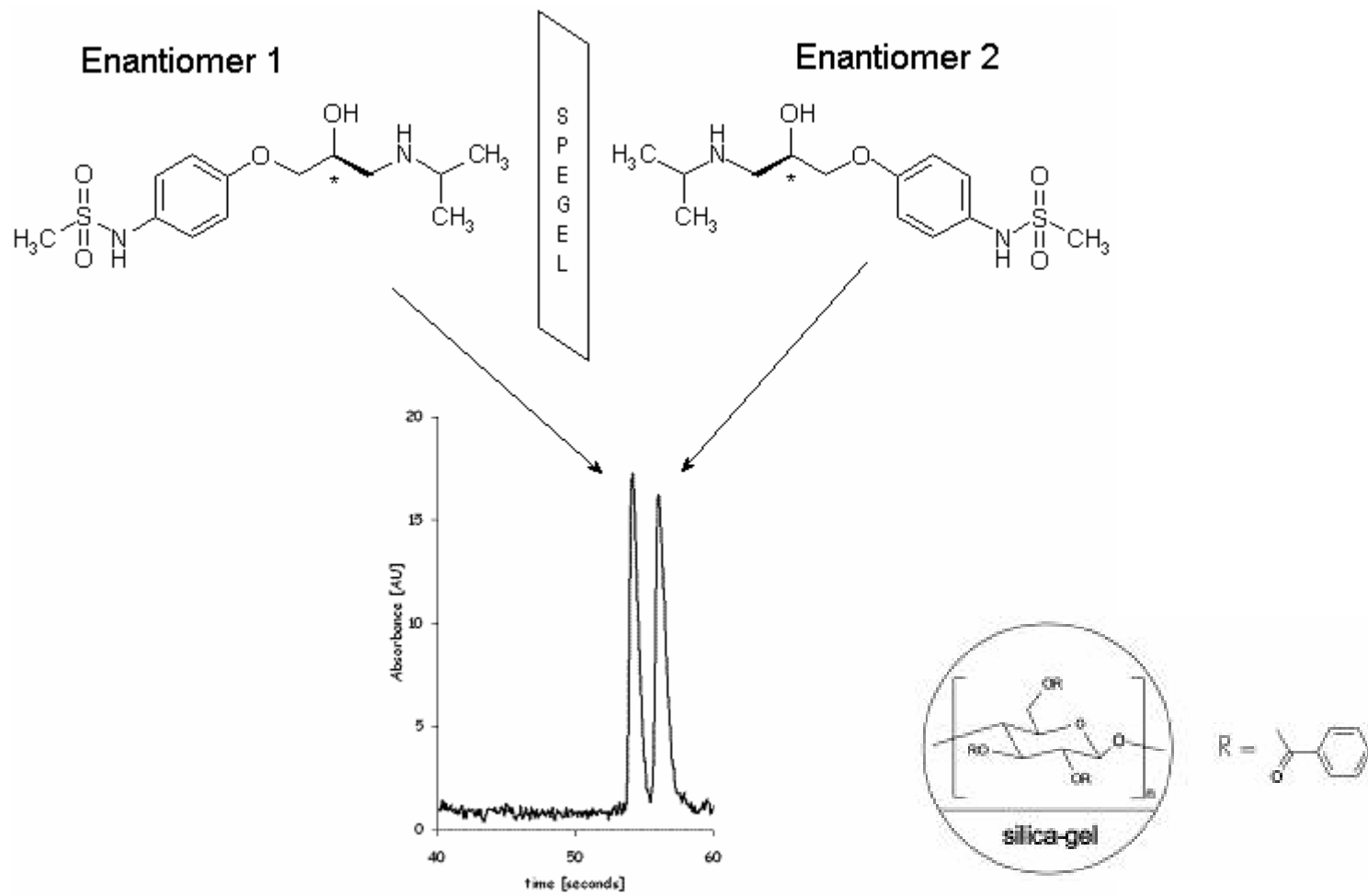
Racemická směs

Diastereomery

Naproxen – nesteroidní protizánětlivé léčivo

Dělení na enantiomery v posledním kroku syntézy





Enzymatic resolution

