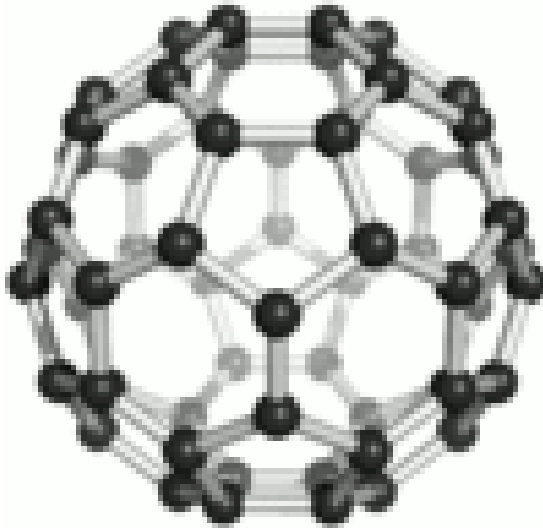
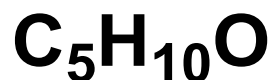
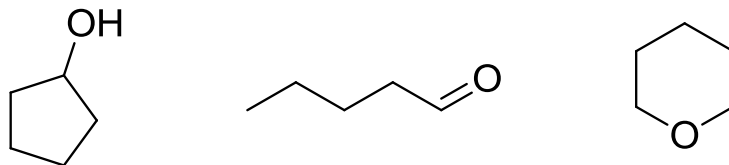


## 4. Stereochemie

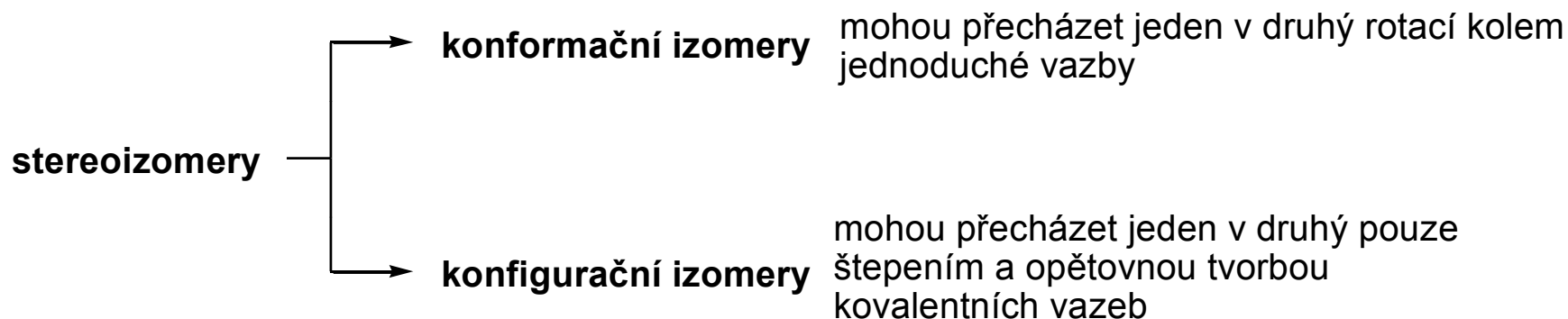


**Izomery** mají stejný sumární vzorec, ale liší se uspořádáním atomů v prostoru.

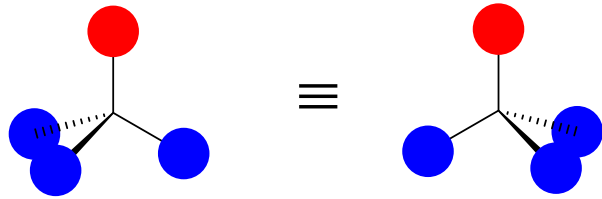
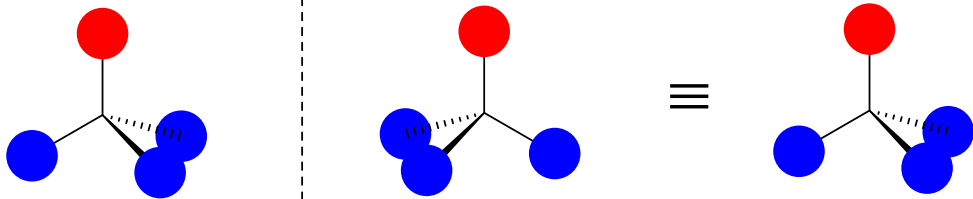
**Konstituční izomery** – jednotlivé atomy v molekule jsou spojeny různým způsobem



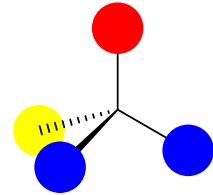
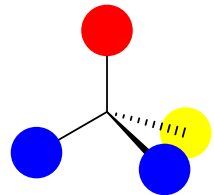
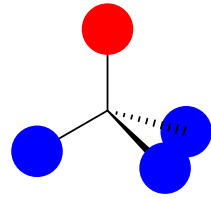
**Stereoizomery** – jednotlivé atomy v molekule jsou spojeny stejným způsobem, ale mají různé prostorové uspořádání



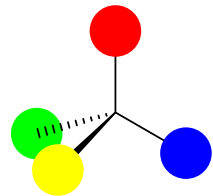
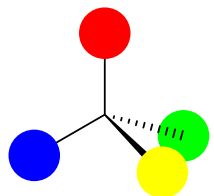
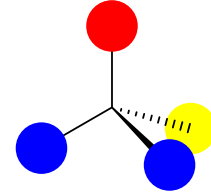
# Konfigurační izomery - chiralita



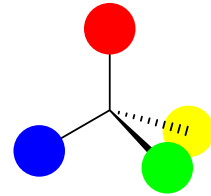
≡



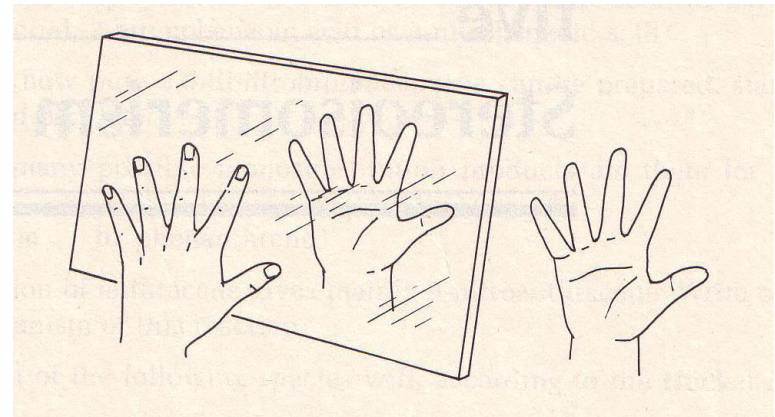
≡



≡



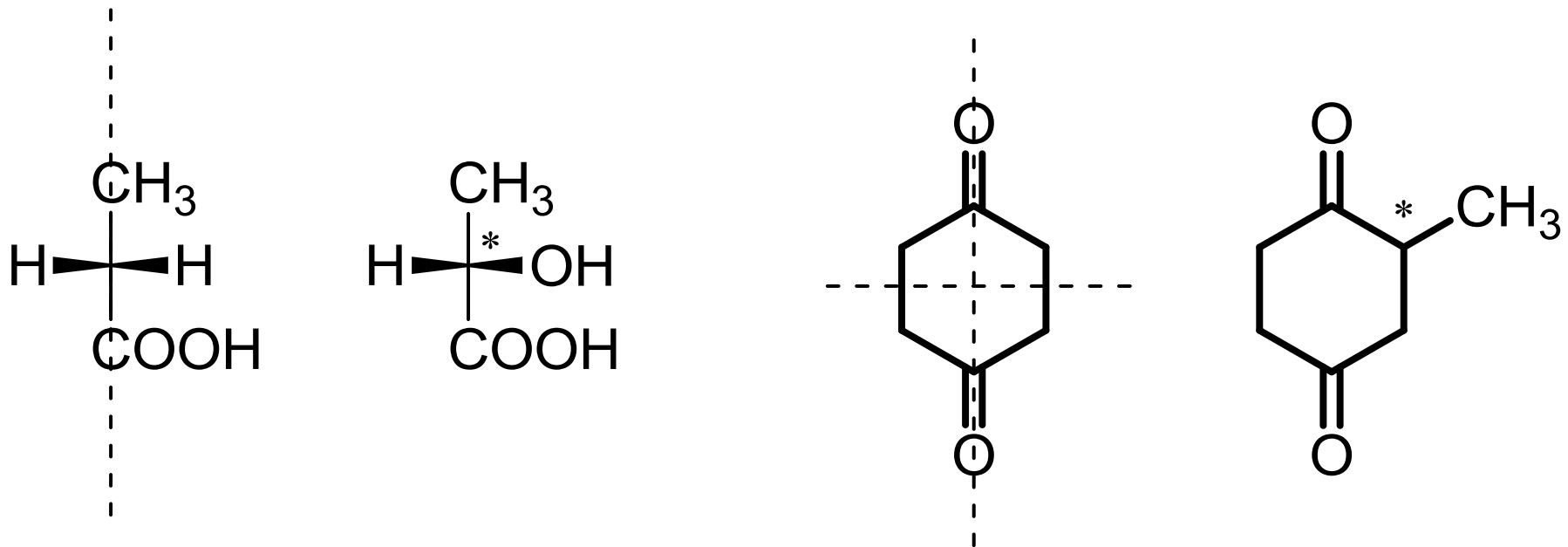
Enantiomery



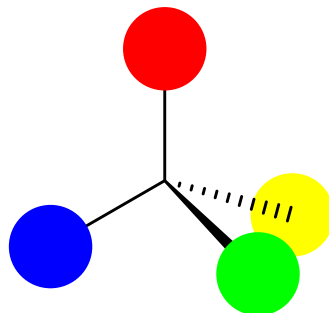
*Chirální objekt se pozná podle toho, že on a jeho zrcadlový obraz nejsou totožné nebo se nemohou vzájemně překrýt.*



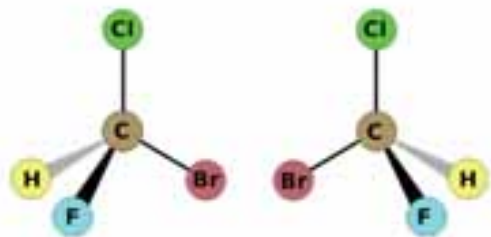
Chirální objekt nemá rovinu symetrie.



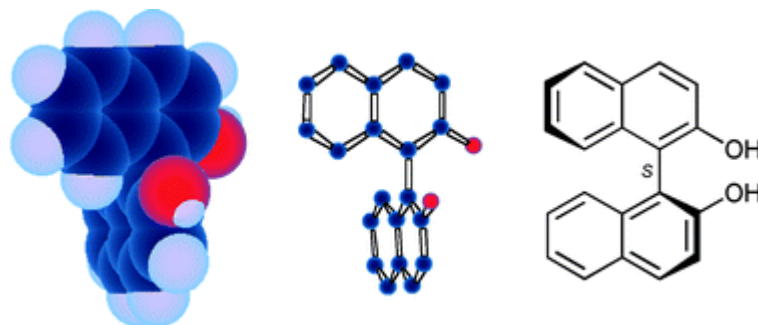
**Stereogenní centrum** – strukturní rys v molekule, který způsobuje chiralitu  
Např. uhlík, na který jsou navázány 4 různé substituenty



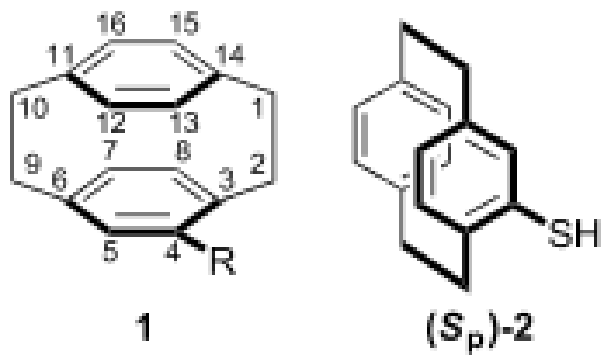
## Centrální chiralita



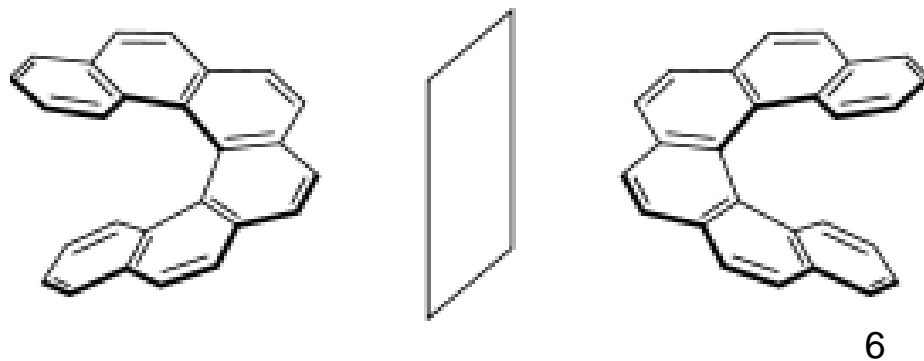
## Axiální chiralita



## Planární chiralita



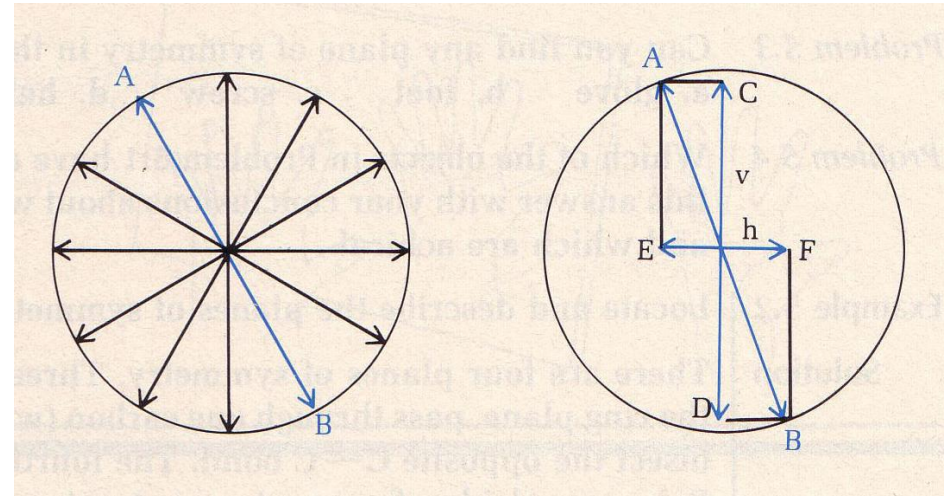
## Helikální chiralita (helicita)



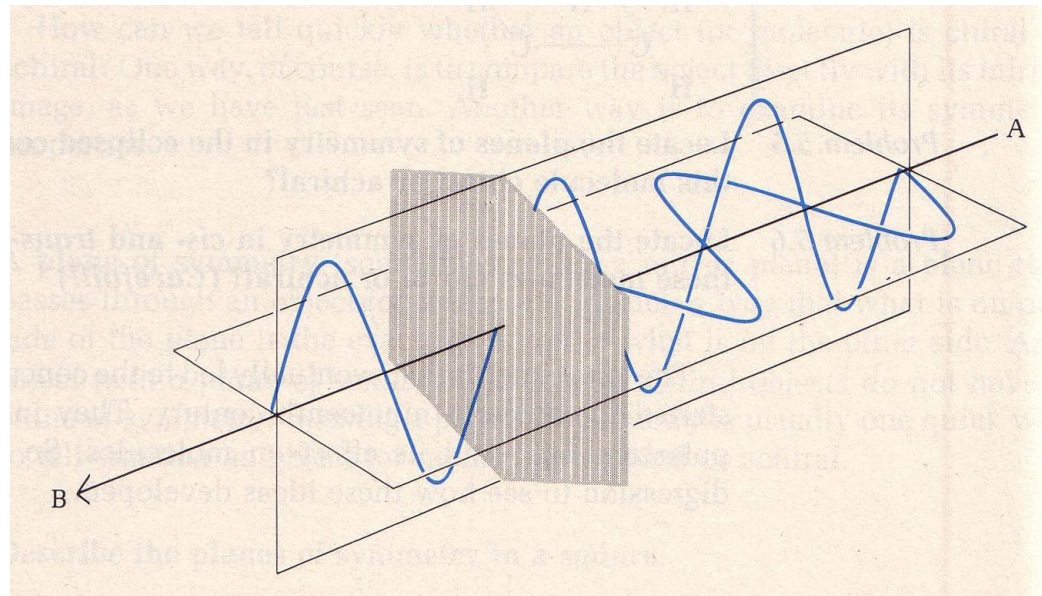
## Polarizované světlo

Obyčejné světlo, které přichází k pozorovateli, kmitá ve všech možných rovinách.

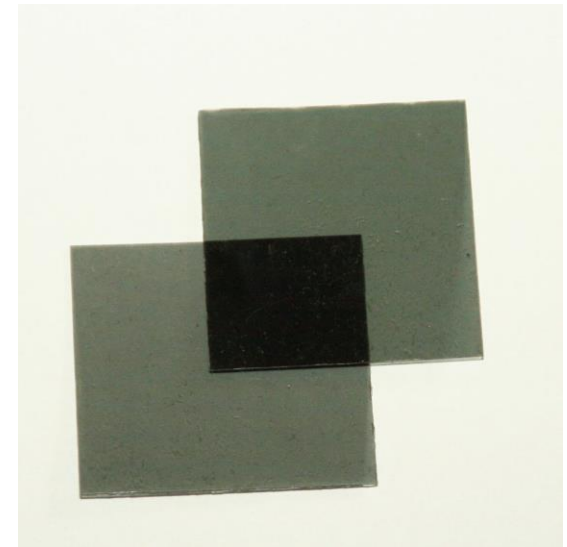
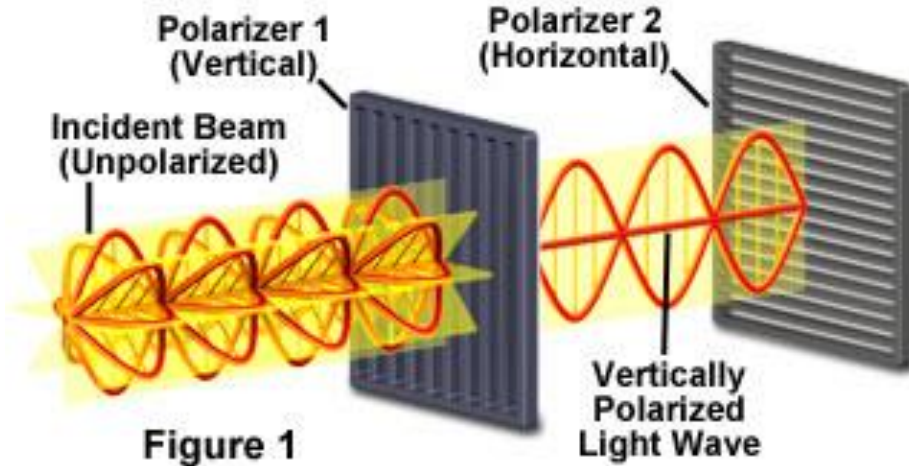
Paprsek AB je možné rozložit na horizontální (EF) a vertikální (CD) složky.



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



## Polarization of Light Waves

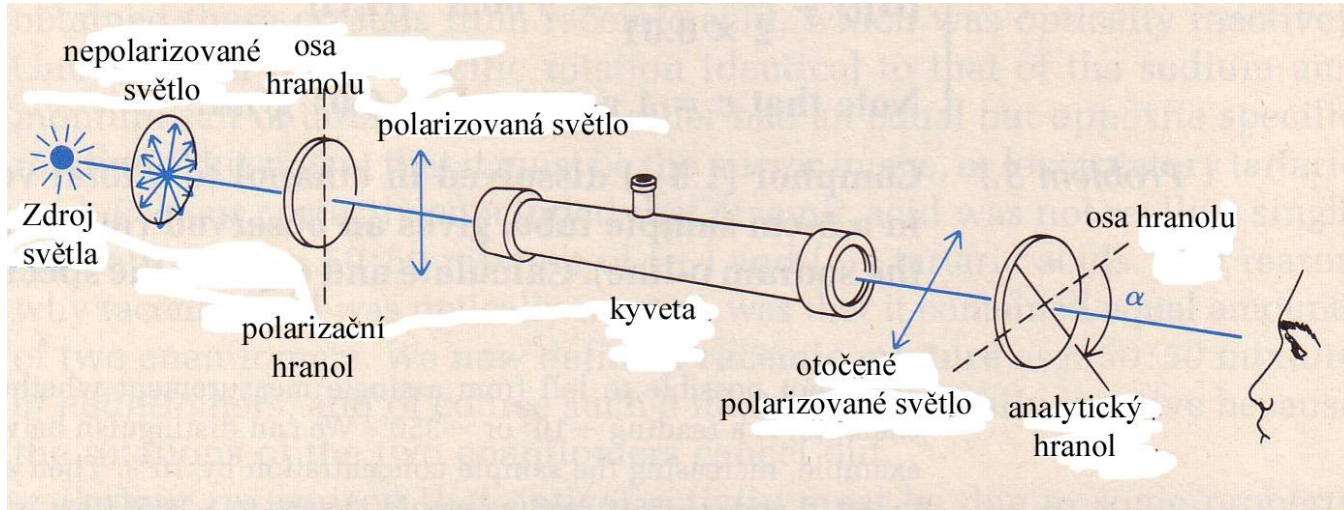


Běžný paprsek světla projde dvěma polarizačními hranoly (clonami) pouze v případě, že jejich polarizační osy jsou rovnoběžné.

Pokud jsou vůči sobě kolmé, paprsek neprojde.



# Optická aktivita - polarimetr



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

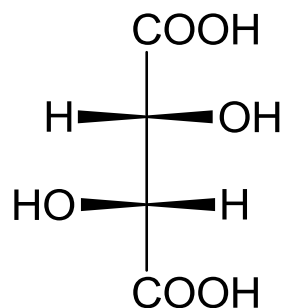
kde  $l$  je délka kyvety decimetrech,  
 $c$  – koncentrace v g/ml,  
 $t$  – teplota roztoku,  
 $l$  – vlnová délka použitého světla.

V závorce se uvádí použité rozpouštědlo.

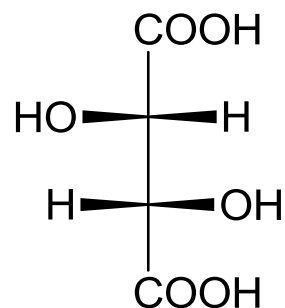
Měření se většinou provádí při laboratorní teplotě (20 °C) a jako zdroj světla se používá linie D sodíkové výbojky ( $\lambda = 589.3 \text{ nm}$ ).

# Pasteurovy experimenty

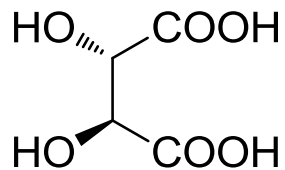
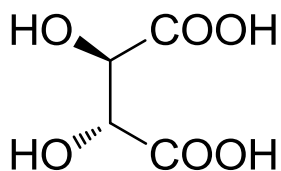
## Krystalizace vínanu sodno-amonného



(+)-vinná kyselina



(-)-vinná kyselina



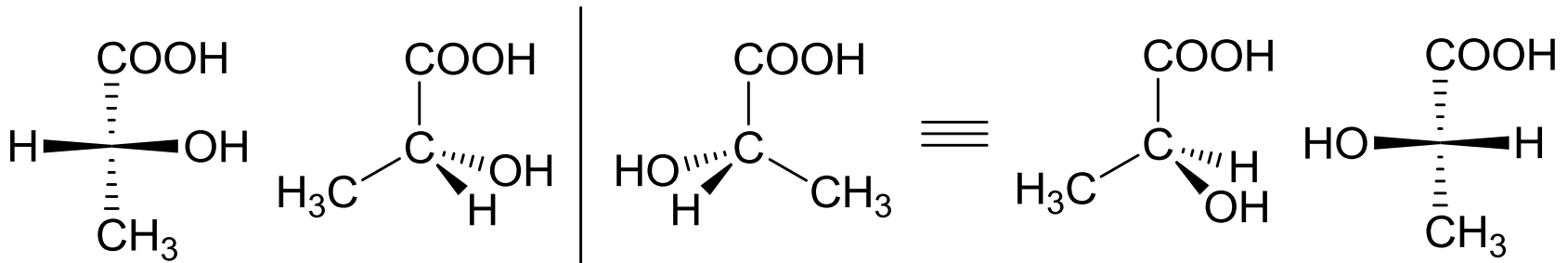
(+)-vinná kyselina  
pravotočivá



(-)-vinná kyselina  
levotočivá

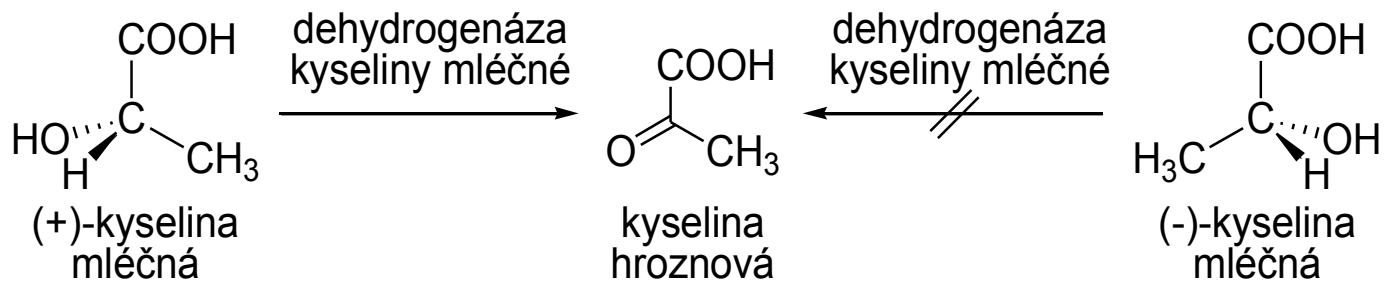
**Racemická směs** je směs enantiomerů v poměru 1:1 – není opticky aktivní.

# Vlastnosti enantiomerů, kyselina mléčná



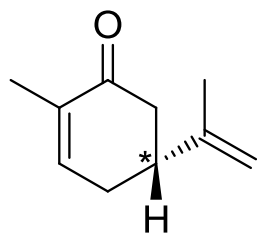
kyselina (-)-mléčná  
 $[\alpha]_D^{25^\circ\text{C}} = -3.33 \text{ (H}_2\text{O)}$   
t.t. 53 °C

kyselina (+)-mléčná  
 $[\alpha]_D^{25^\circ\text{C}} = +3.33 \text{ (H}_2\text{O)}$   
t.t. 53 °C



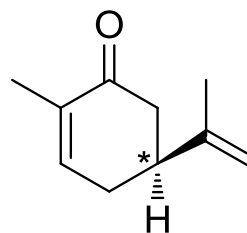
# Chiralita a biologické vlastnosti

## Vůně



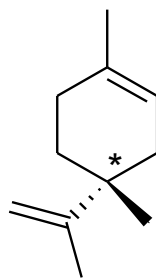
(-)-karvon

t.v. 231°C  
pepermintová vůně

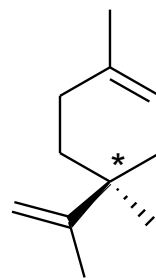


(+)-karvon

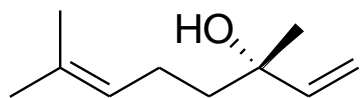
t.v. 231°C  
kmínová vůně



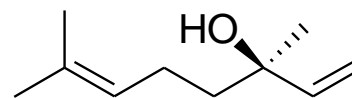
(+)-limonen  
citrusová vůně



(-)-limonen  
terpenická vůně

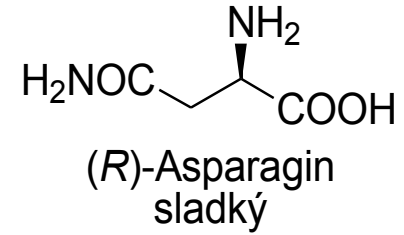
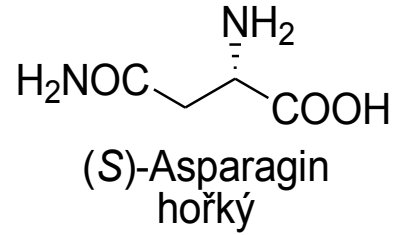


(*R*)-(-)-linalool  
květinová vůně  
s levandulovým podtextem

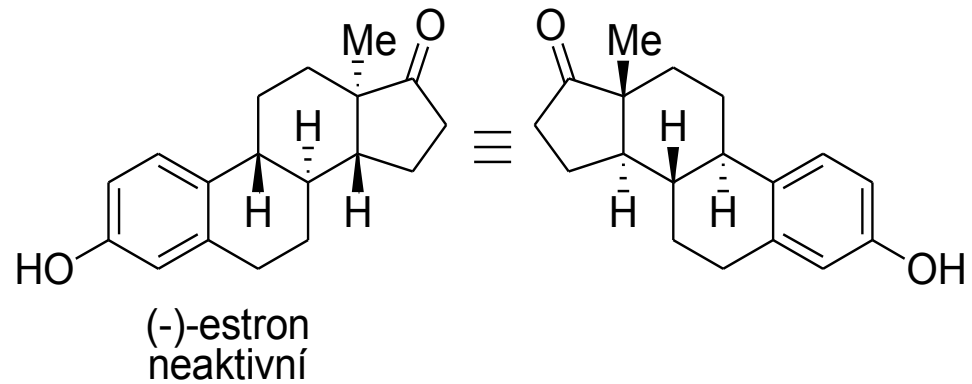
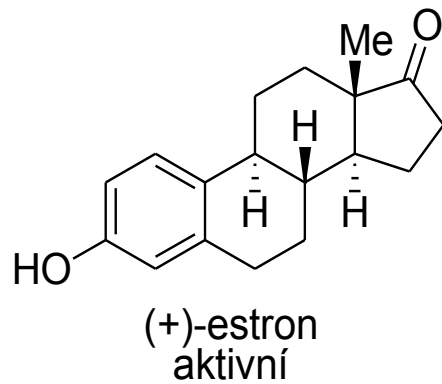


(*S*)-(+)-linalool  
hořce nebo kysele  
pomerančová vůně

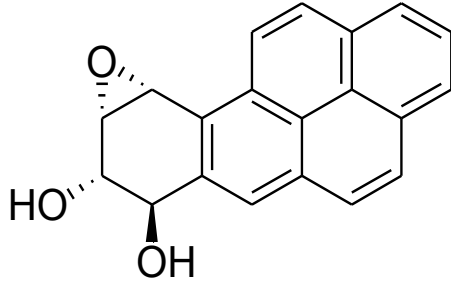
## Chuť



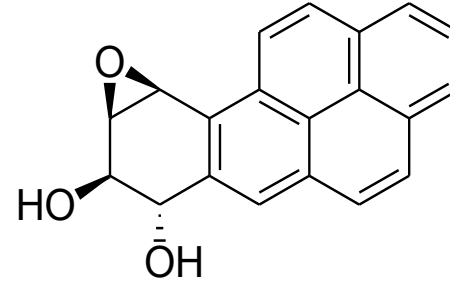
## Hormony



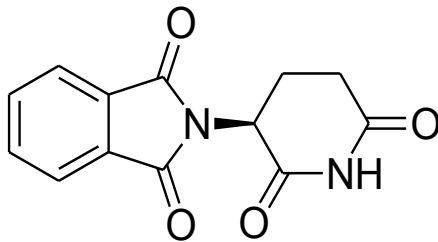
*Další příklady*



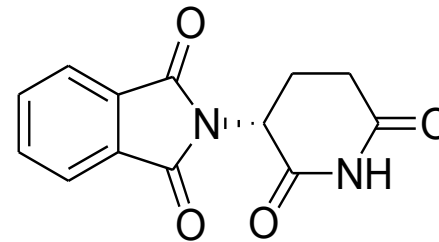
(+)-metabolit benzo[a]pyrenu  
karcinogenní



(-)-metabolit benzo[a]pyrenu



(S)-thalidoimid  
exterémně teratogenní



(R)-thalidoimid  
sedativum

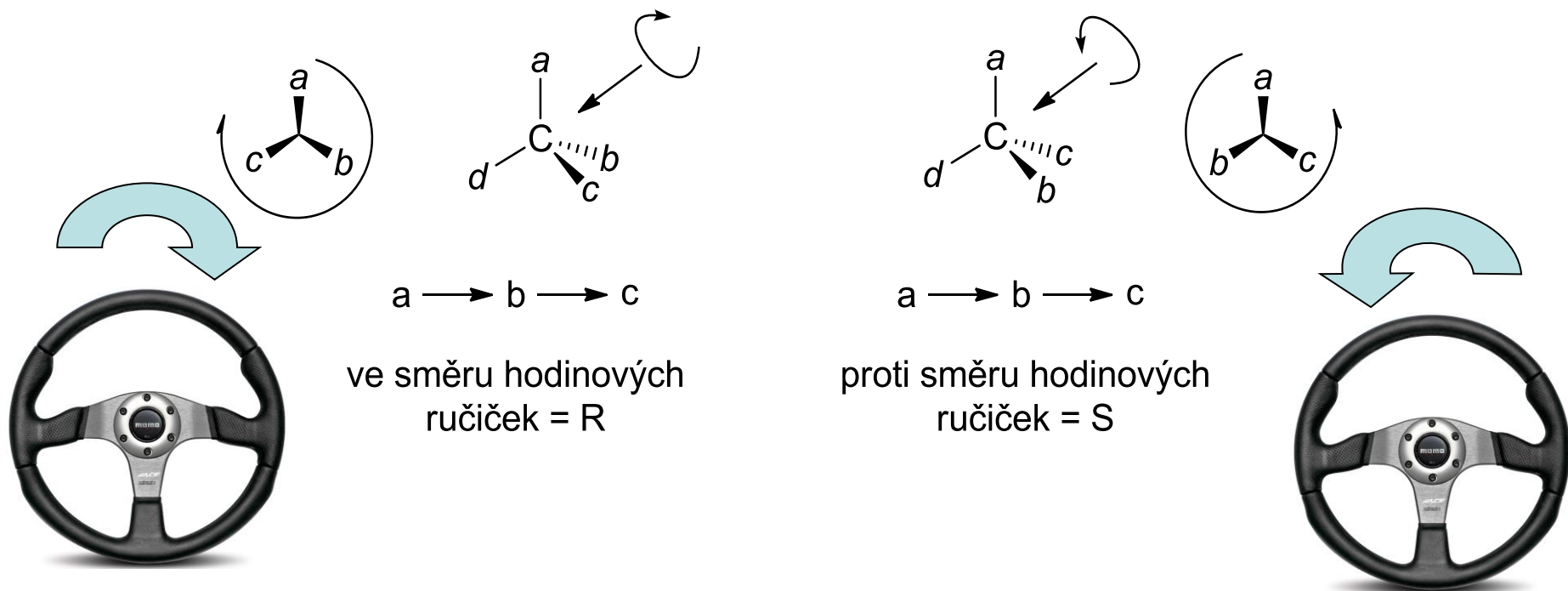
# Konfigurace

Enantiomery se liší uspořádáním skupin kolem stereogenního centra.

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

**Konfigurační izomery** – mají stereogenní centra s různou konfigurací

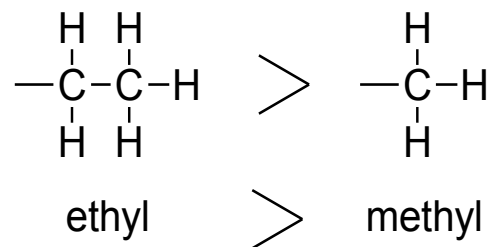
Pro zápis konfigurace se používá tzv. *R-S* nebo *Cahn-Ingold-Prelogovův* systém.



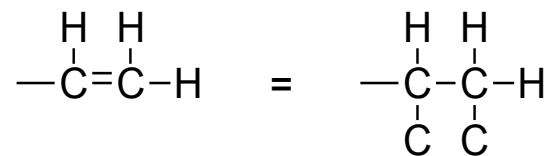
1. Priorita atomů se řídí atomovým číslem. Čím vyšší atomové číslo tím vyšší priorita.



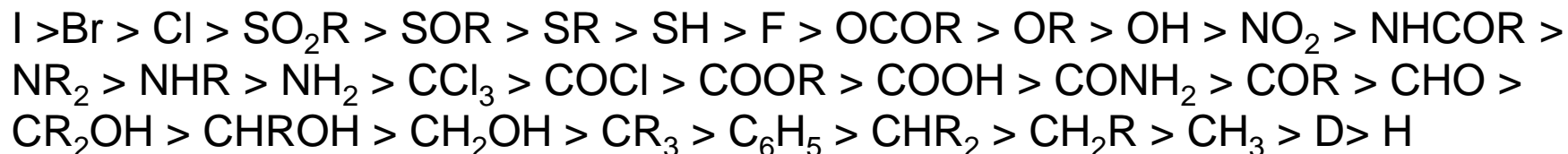
2. Pokud není možné určit prioritu podle pravidla 1 (např. dva atomy jsou stejné). Postupuje se podle stejného pravidla směrem od chirálního centra.



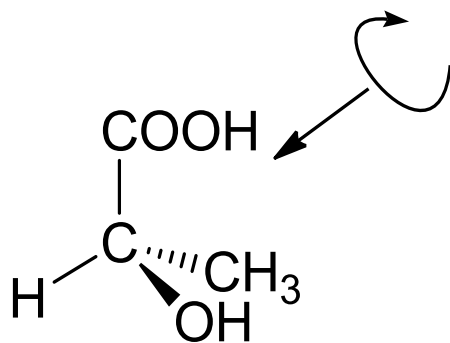
3. Násobné vazby se považují rovné násobkům jednoduchým vazeb.



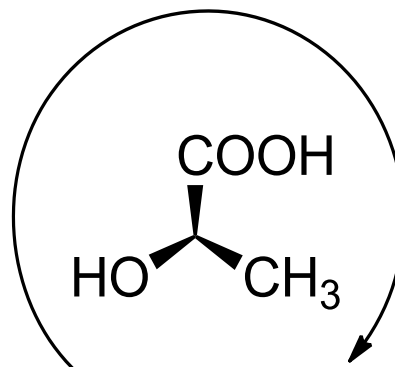
Pořadí důležitosti (priority) jednotlivých atomů a funkčních skupin:



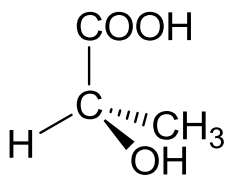




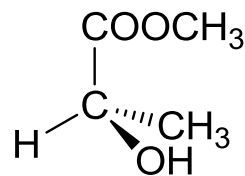
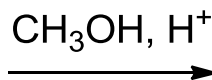
(-)-mléčná kyselina



**R**



kyselina (R)-(-)-mléčná

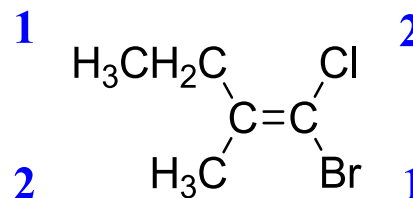
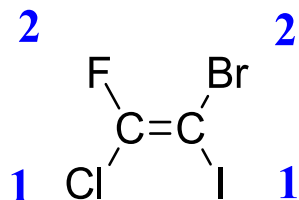


methyl (R)-(+)-laktát

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

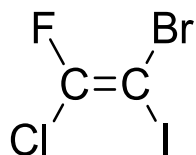
## *E-Z* pravidla pro *cis-trans* izomerii na dvojn  vazbě

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

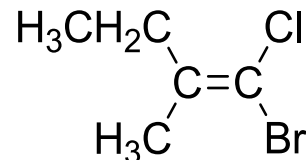


*E* (z německého *entgegen*, proti)

*Z* (z německého *zusammen*, spolu)

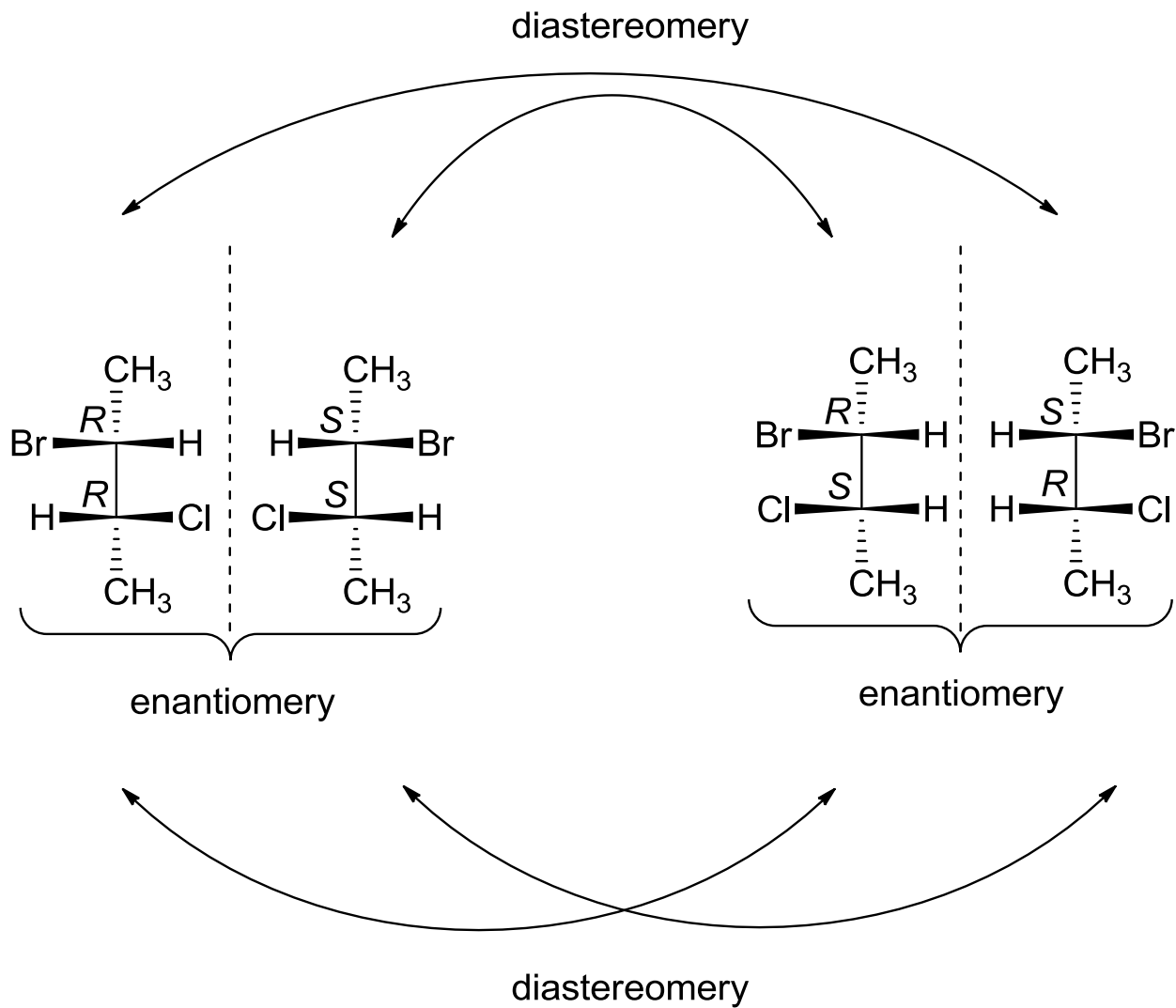


(*Z*)-1-brom-2-chlor-2-fluor-1-jodethen



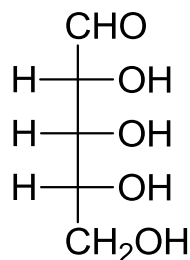
(*E*)-1-brom-1-chlor-2-methylbut-1-en

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

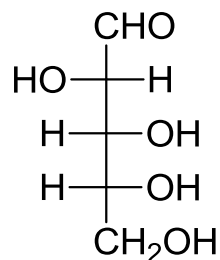


Jestliže má molekula  $n$  různých center chiralidy, může existovat až  $2^n$  stereoizomerů.

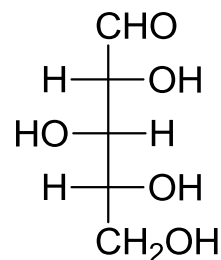
Z toho plyne, že může existovat  $2^{n-1}$  enantiomerních párů.



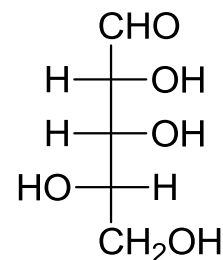
D-ribosa



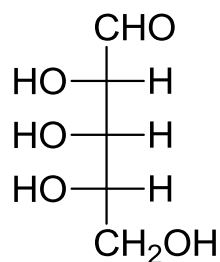
D-arabinosa



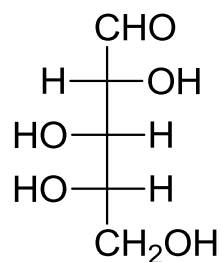
D-xylosa



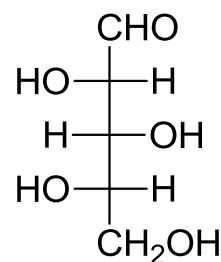
D-lyxosa



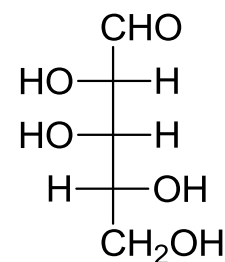
L-ribosa



L-arabinosa

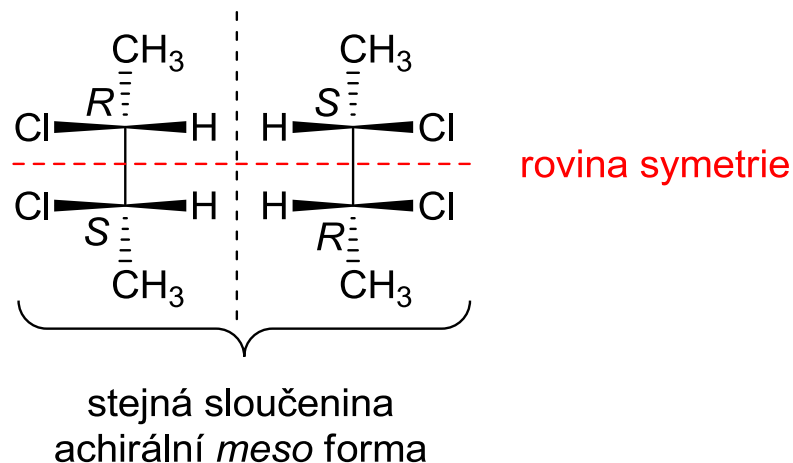
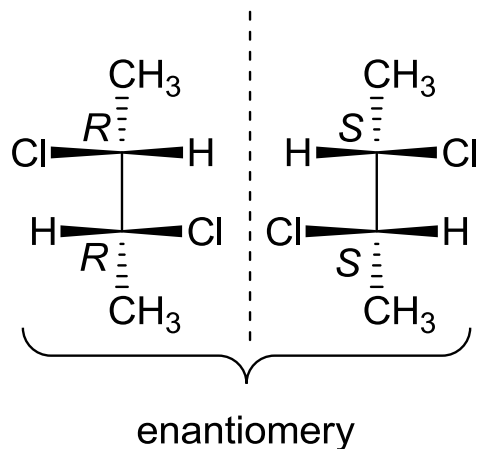


L-xylosa

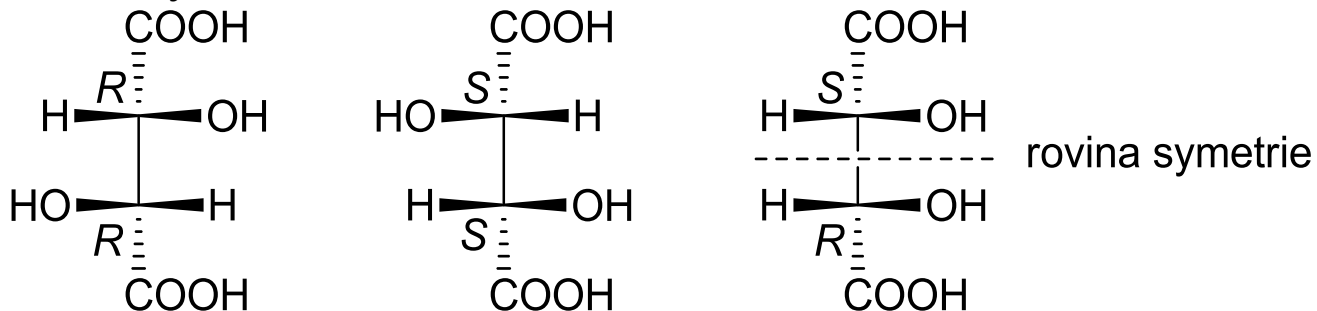


L-lyxosa

## meso sloučeniny - 2,3-dichlorbutan



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



konfigurace

(*R,R*)

(*S,S*)

*meso*

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

+ 12

- 12

0

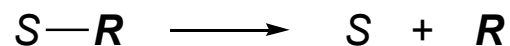
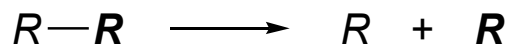
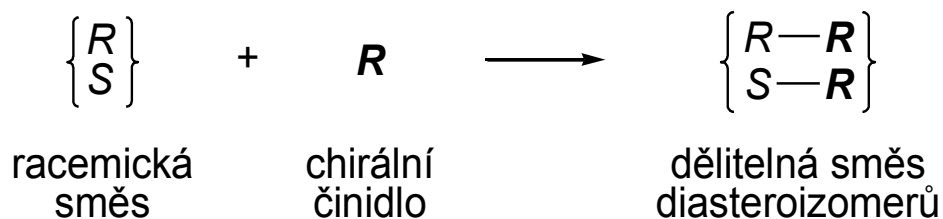
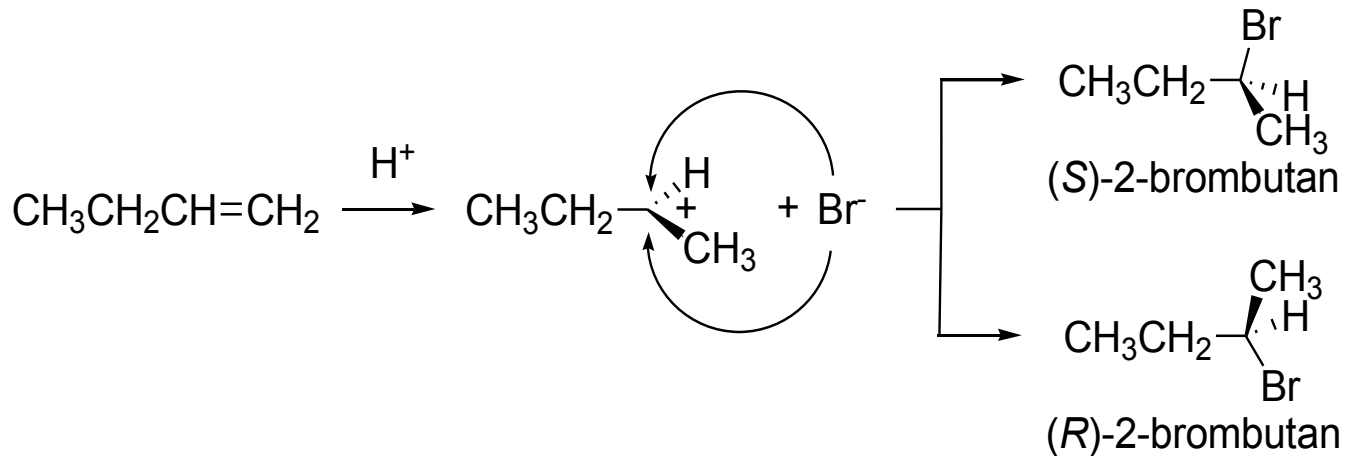
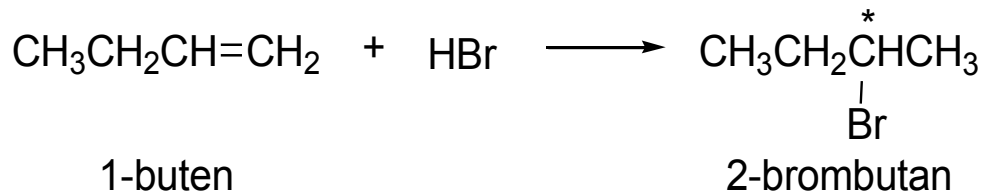
teplota tání

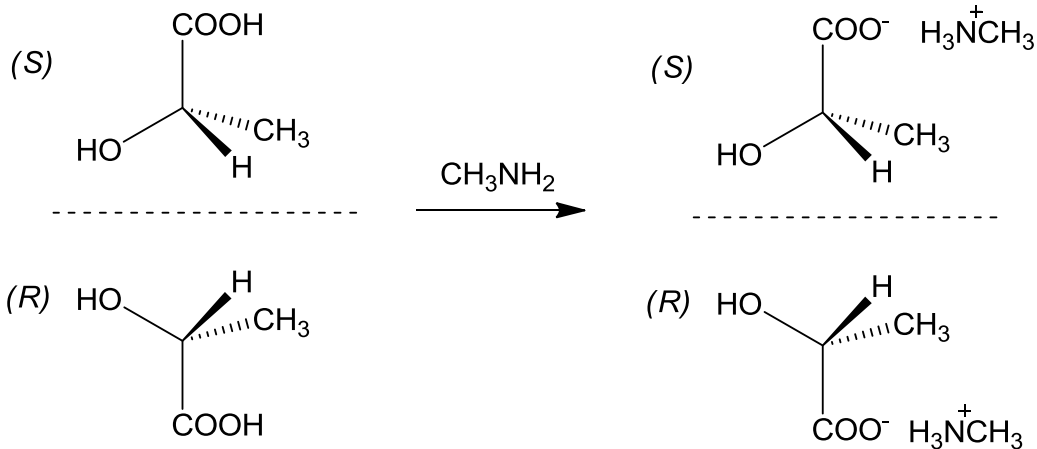
170

170

140

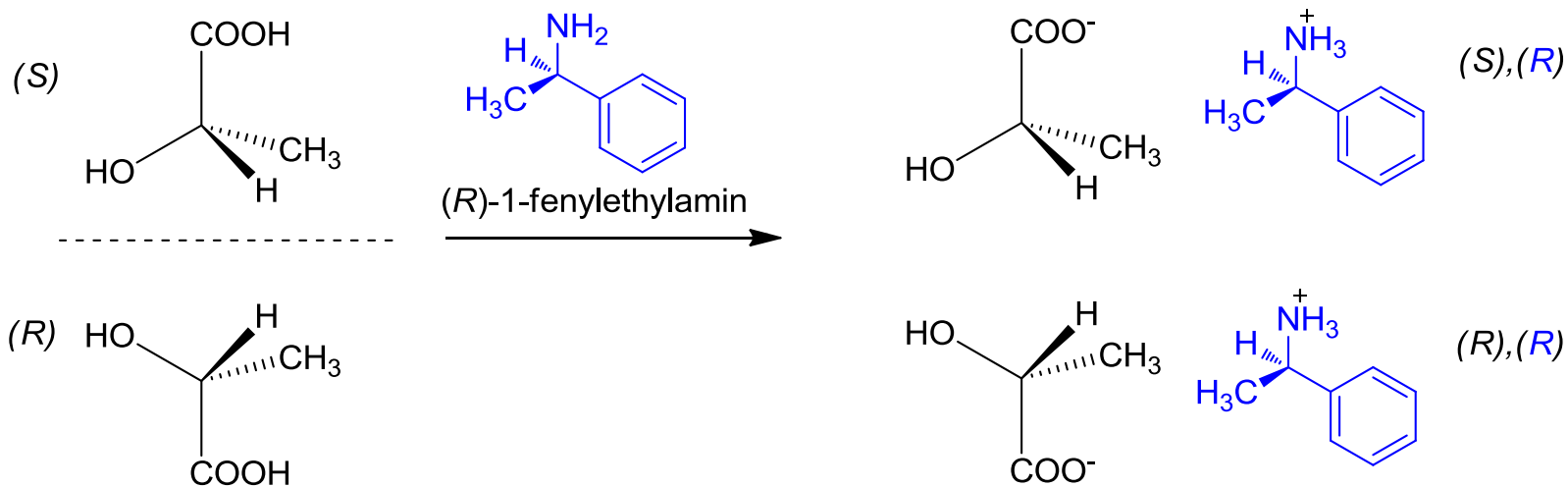
## 5.13. Dělení enantiomerů





Racemická směs

Racemická směs

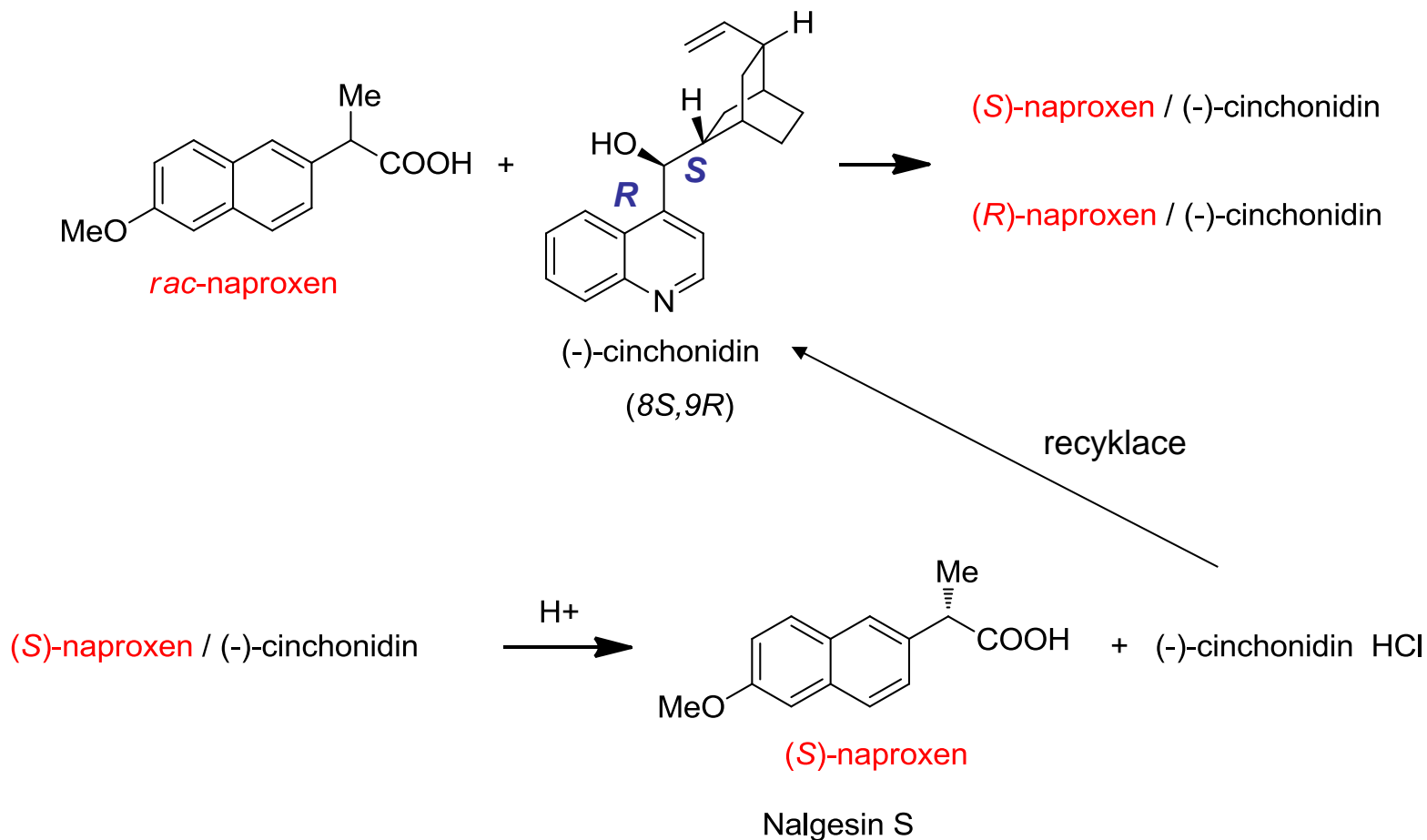


Racemická směs

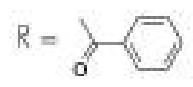
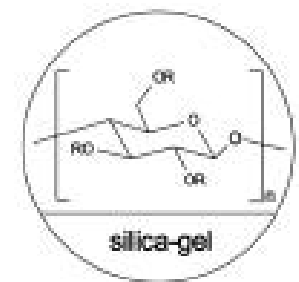
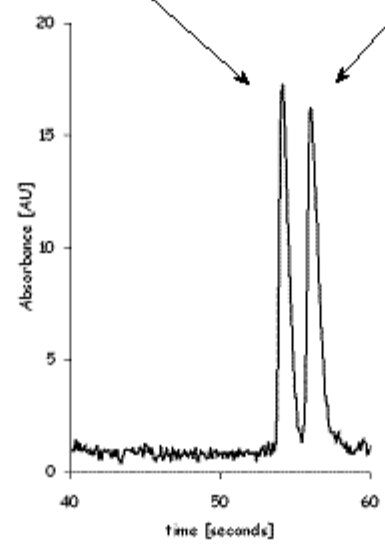
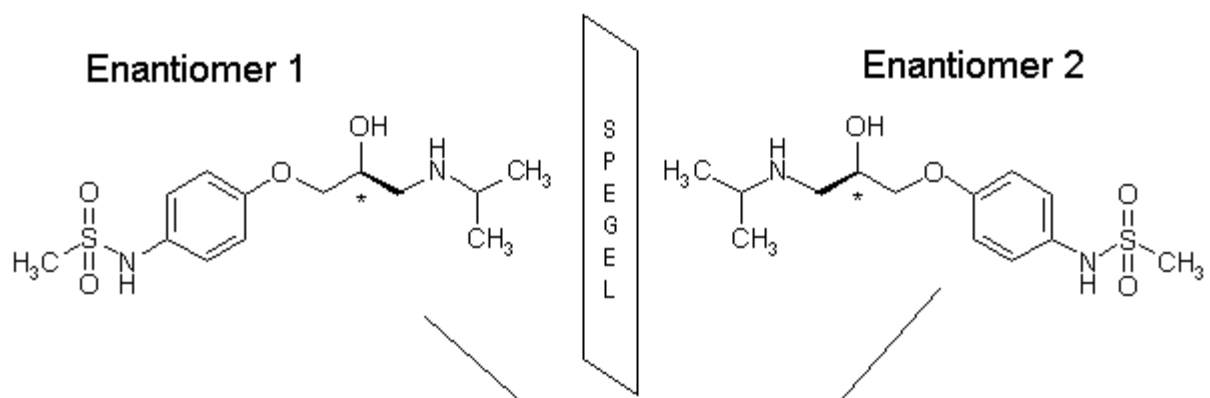
Diastereomery

# Naproxen – nesteroidní protizánětlivé léčivo

Dělení na enantiomery v posledním kroku syntézy







## Enzymatic resolution

