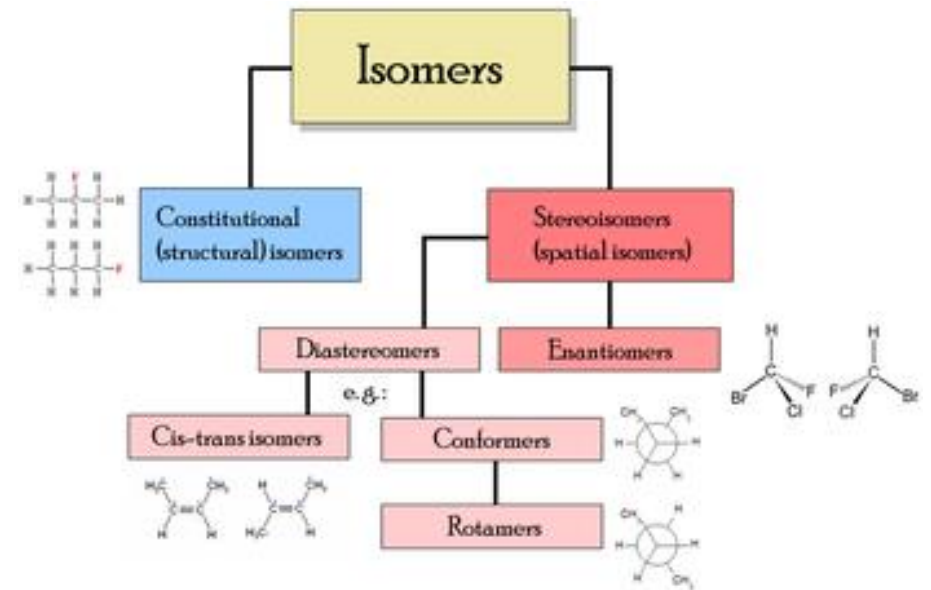
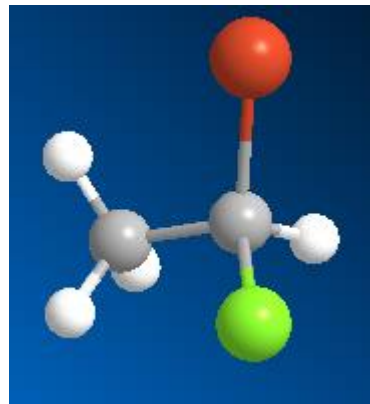
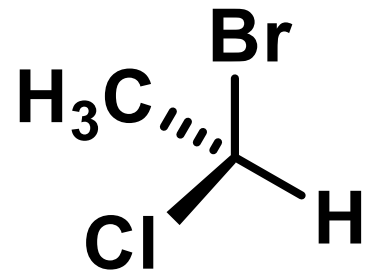
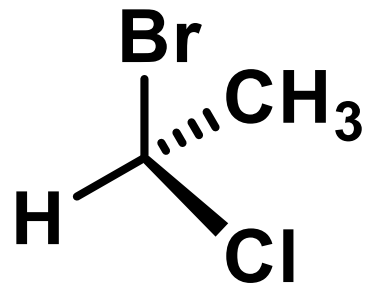
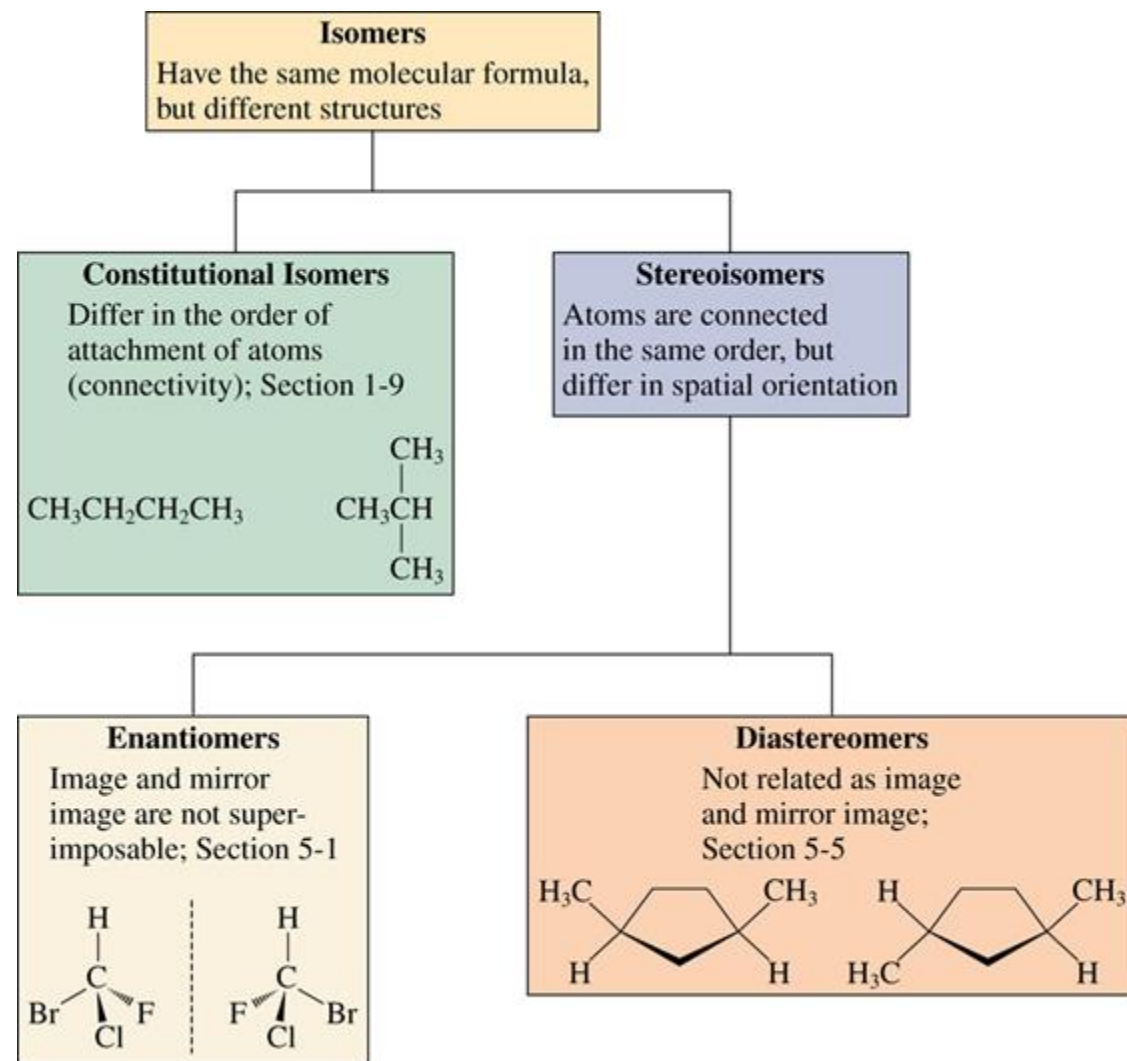


Stereochemie

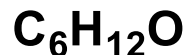
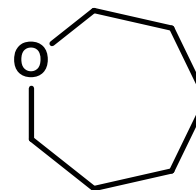
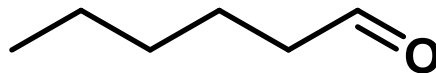
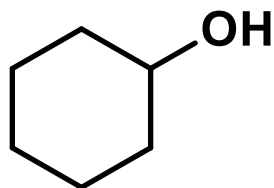
Izomerie a Stereochemie





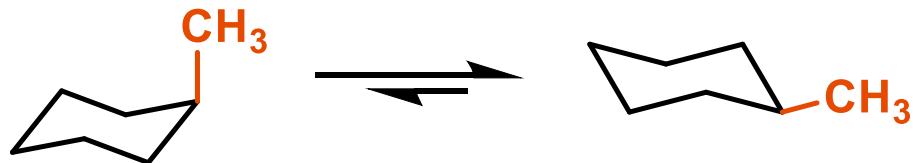
Izomery mají stejný sumární vzorec, ale liší se uspořádáním atomů v prostoru.

Konstituční izomery – jednotlivé atomy v molekule jsou spojeny různým způsobem

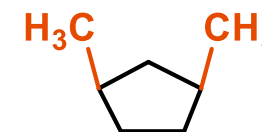


Stereoizomery – jednotlivé atomy v molekule jsou spojeny stejným způsobem, ale mají různé prostorové uspořádání

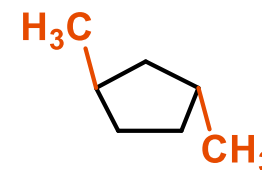
Konformační izomery (mohou přecházet jeden na druhý
Pomocí rotace kolem jednoduché vazby)



Konfigurační izomery
(změna konfigurace
možná pouze štěpením
a znovuošetvorným
vytvořením vazby)

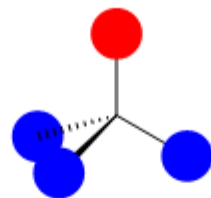
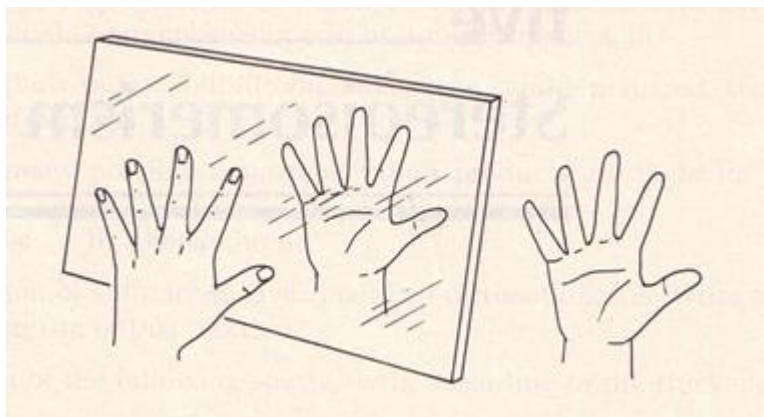


cis-1,3-dimethylcyklopentan

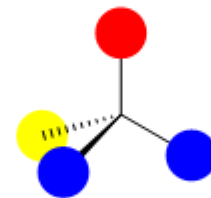
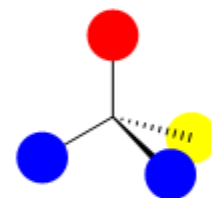


trans-1,3-dimethylcyklopentan

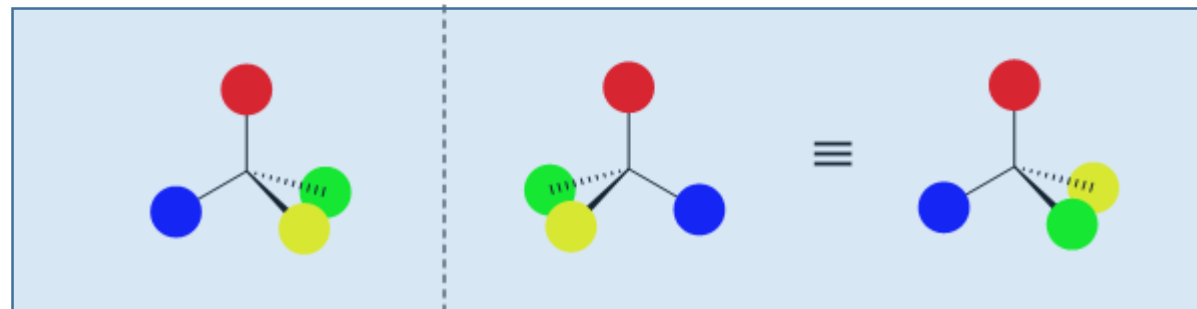
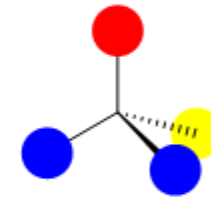
Konfigurační izomery – chiralita



≡

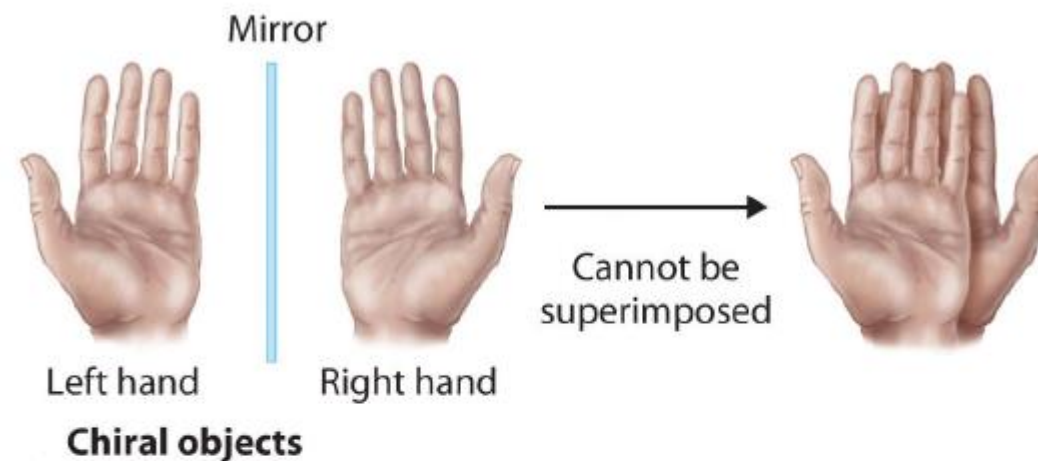


≡

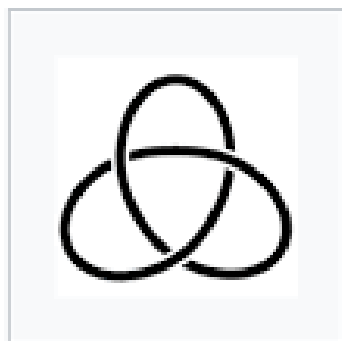


Enantiomery

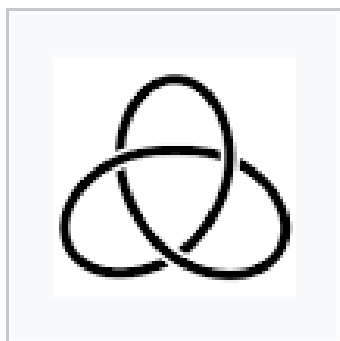
Chirální objekt se pozná podle toho, že on a jeho zrcadlový obraz nejsou totožné nebo se nemohou vzájemně překrýt.



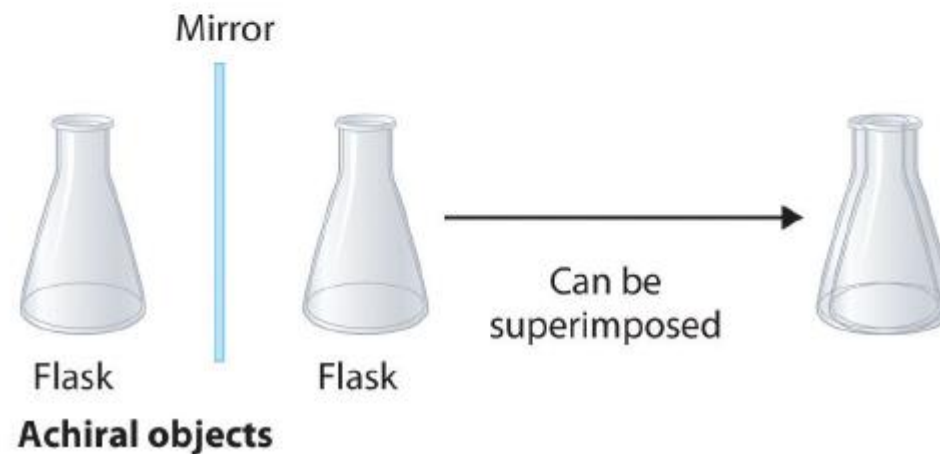
Both possible **trefoil knots**.



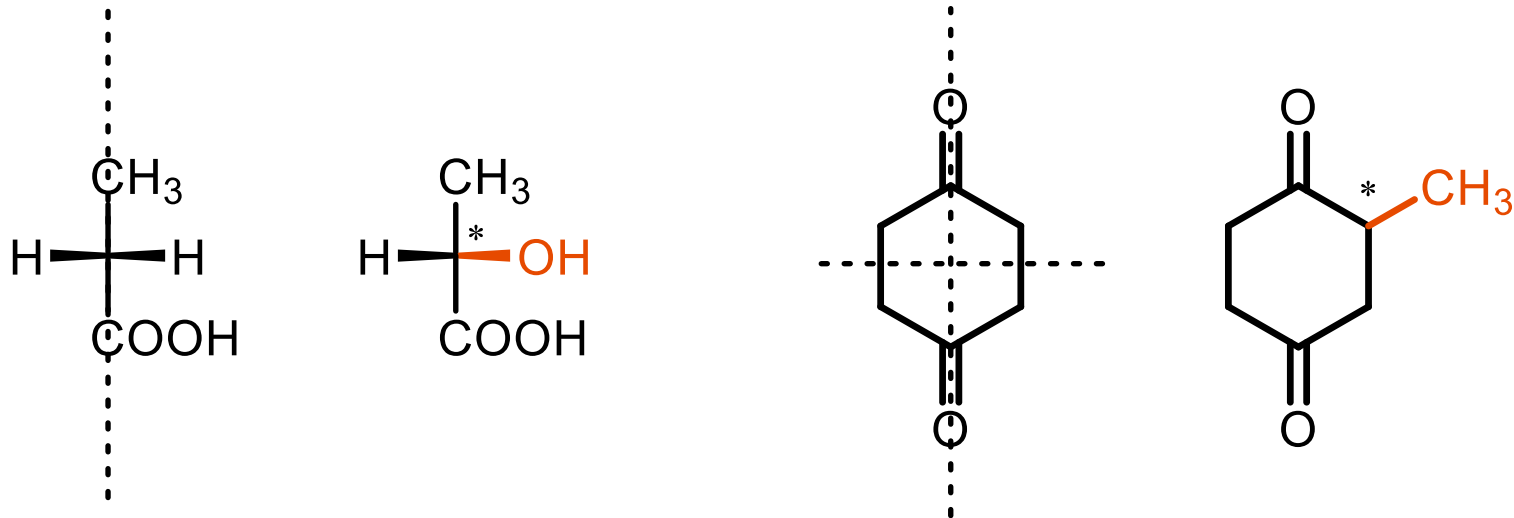
The left-handed trefoil knot.



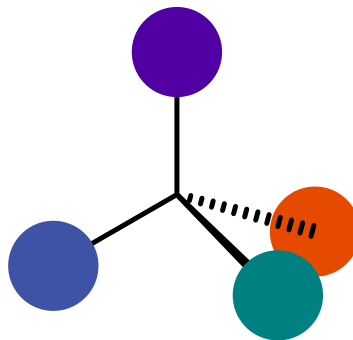
The right-handed trefoil knot.



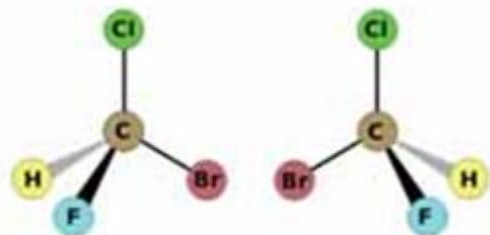
Chirální objekt nemá rovinu symetrie.



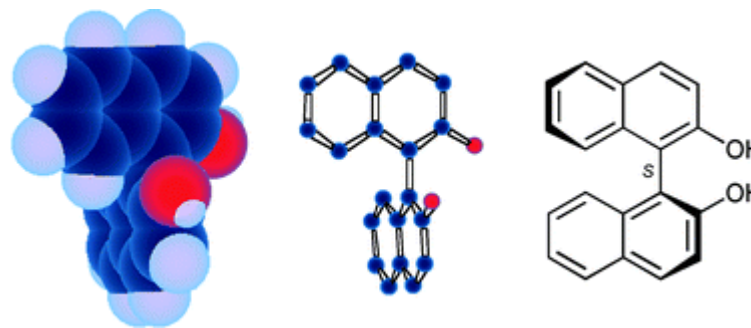
Stereogenní centrum – strukturní rys v molekule, který způsobuje chiralitu např. uhlík, na který jsou navázány 4 různé substituenty.



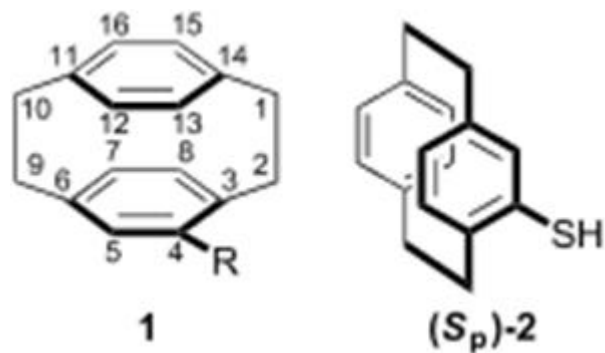
Centrální chiralita



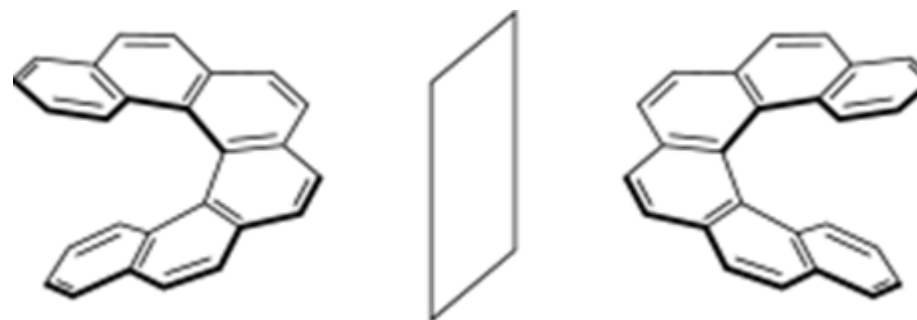
Axiální chiralita



Planární chiralita

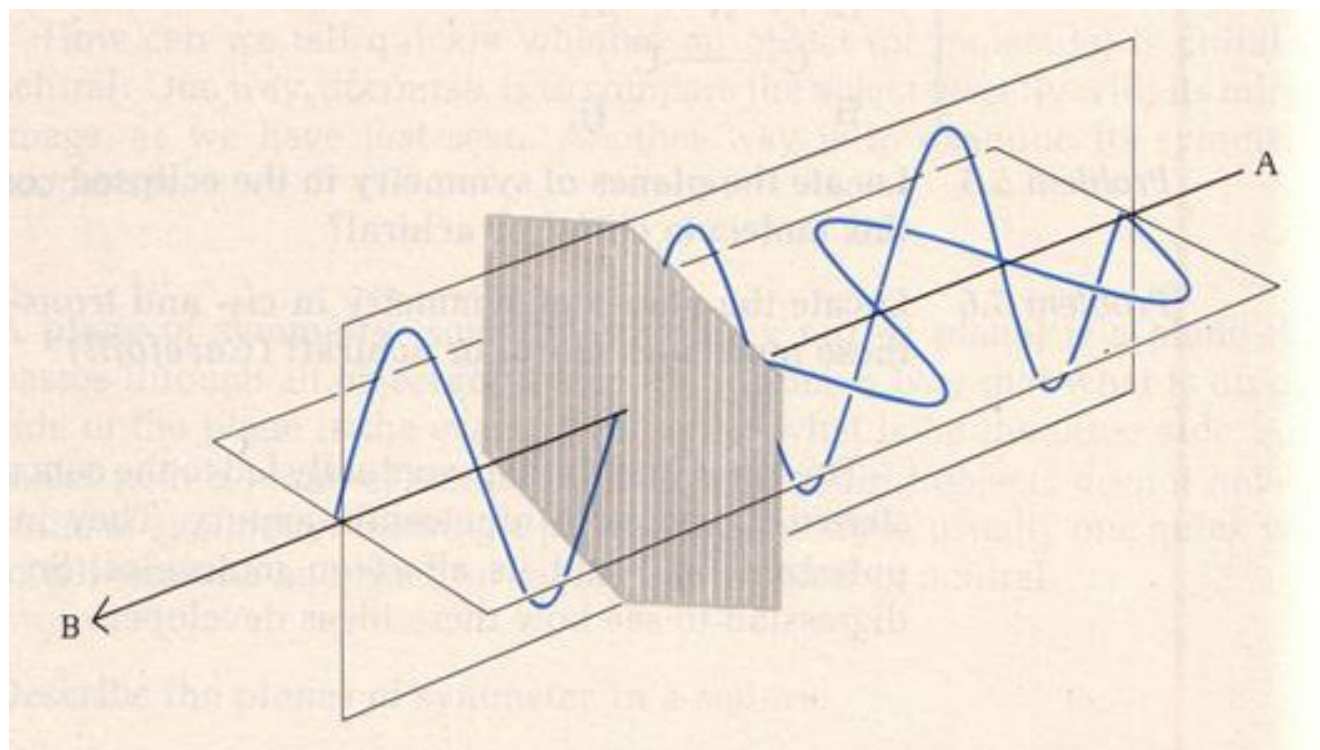
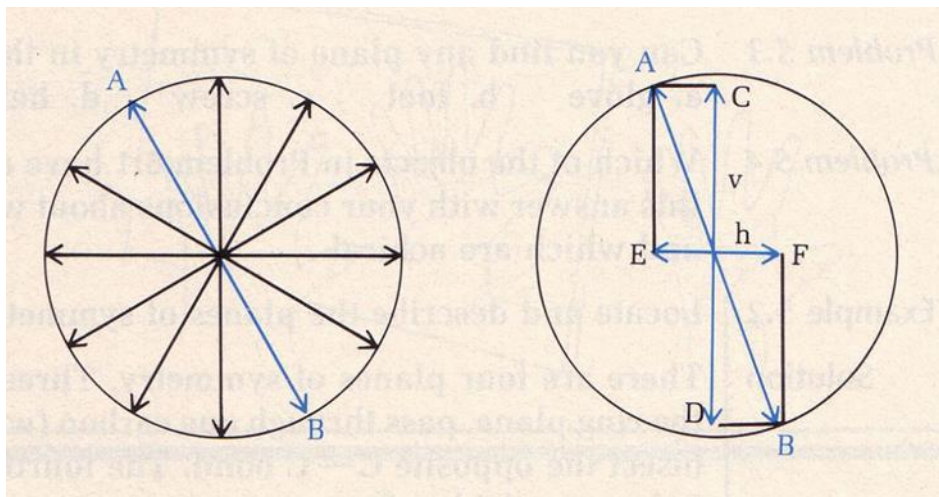


Helikální chiralita (helicita)



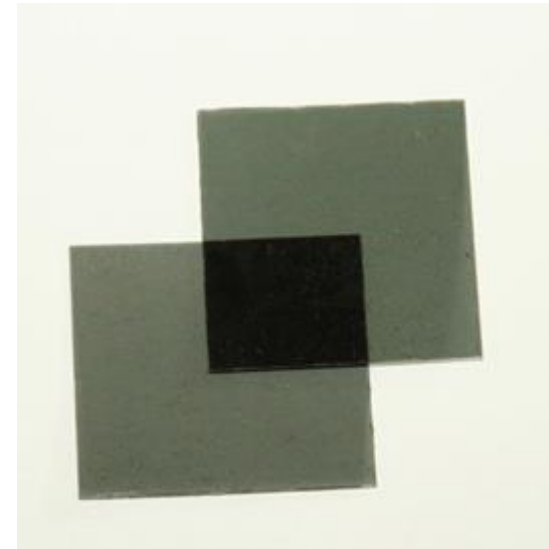
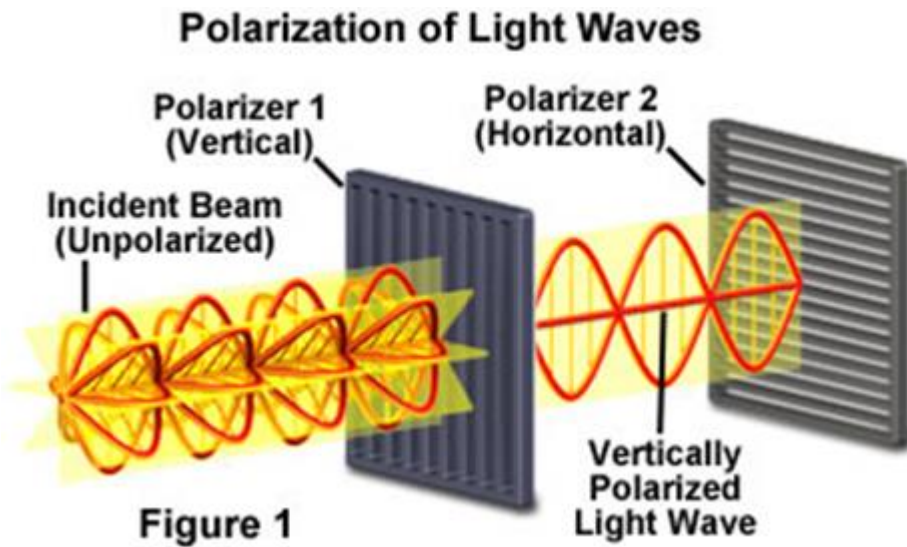
Polarizované světlo

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

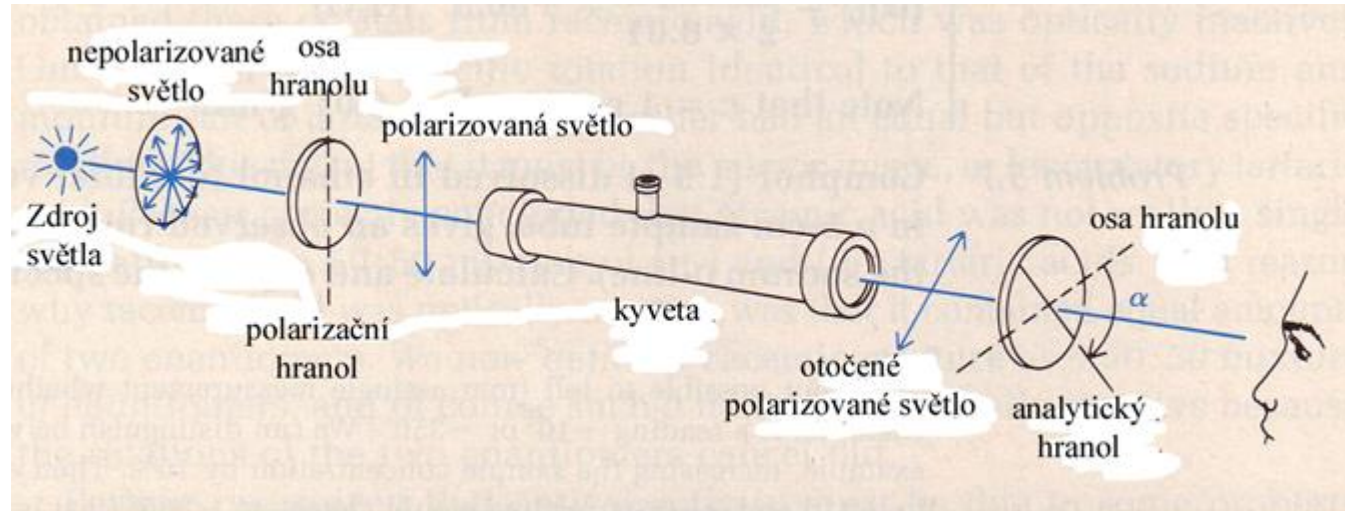


Pokud paprsek světla projde polarizačním hranolem, bude kmitat pouze v jedné rovině.

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



Polarimetrie – Optická aktivita



Specifická rotace

$$\alpha = [\alpha]_D^{20} \cdot \ell \cdot c_w \quad [^\circ \text{dm}]$$

úhel stočení pro $\ell = 1 \text{ dm}$, $c_w = 1 \text{ g/mL}$, $t = 20^\circ \text{C}$, λ = vlnová délka dubletu spektrálních čar sodíku (D: 589,0 a 589,6 nm).

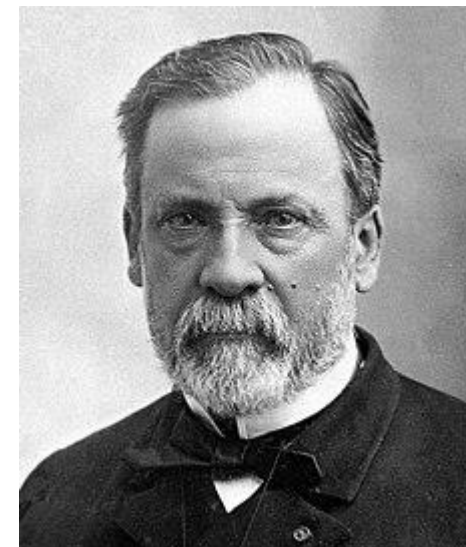
Využití?

$$c_w = \frac{\alpha}{\ell \cdot [\alpha]_D^{20}}$$

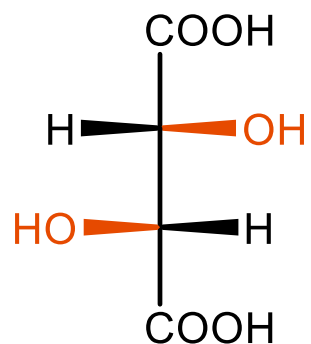
jediným měřením optické otáčivosti roztoku lze určit koncentraci

Louis Pasteur (1822 – 1895)

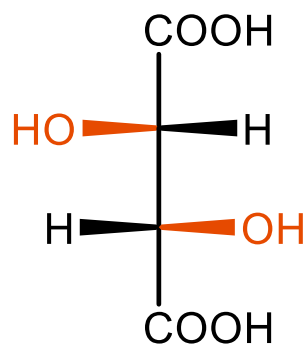
experimenty s krystalizací vinanu sodno-ammonného



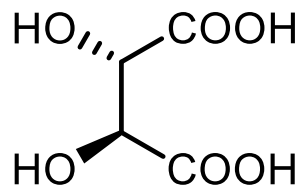
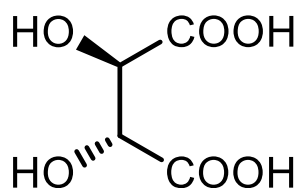
Louis Pasteur (wikipedia)



(+)-vinná kyselina



(-)-vinná kyselina



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

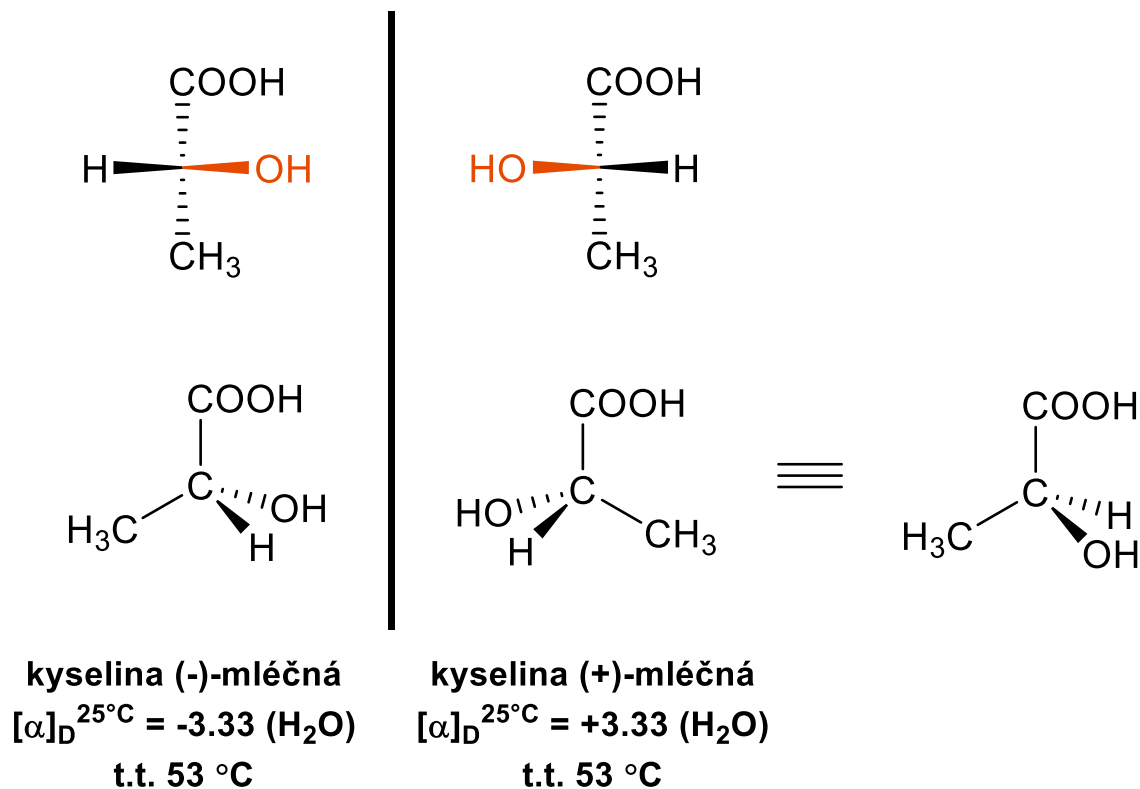


(+)-vinná kyselina
pravotočivá

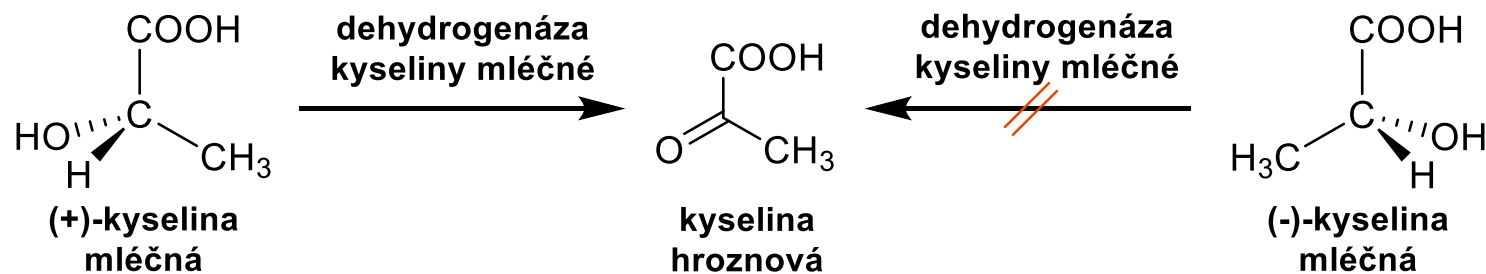


(-)-vinná kyselina
levotočivá

Vlastnosti enantiomerů – kyselina mléčná

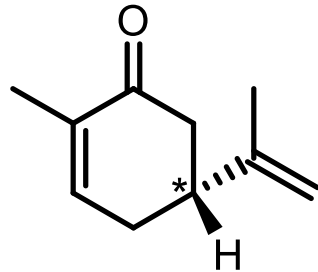


Živá příroda rozpoznává chiralitu

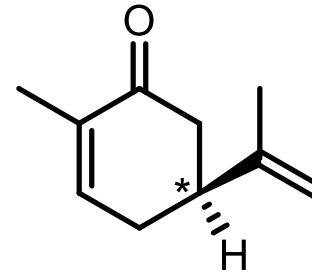


Chiralita a živá příroda biologické vlastnosti

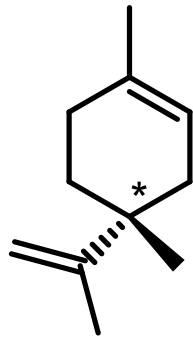
Vůně:



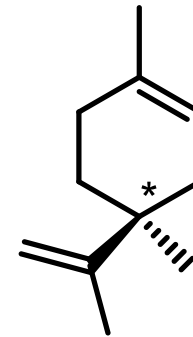
(-)-karvon
t.v. 231°C
pepermintová vůně



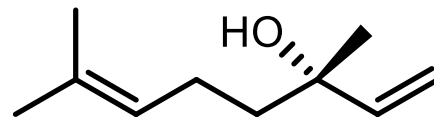
(+)-karvon
t.v. 231°C
kmínová vůně



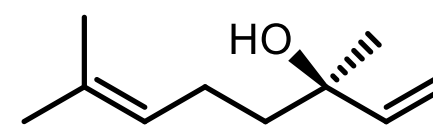
(+)-limonen
citrusová vůně



(-)-limonen
terpenická vůně

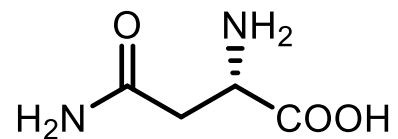


(R)-(-)-linalool
květinová vůně
s levandulovým podtextem

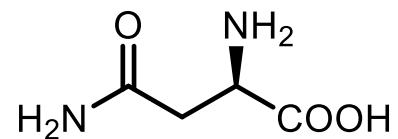


(S)-(+)-linalool
hořce nebo kysele
pomerančová vůně

Chuť:

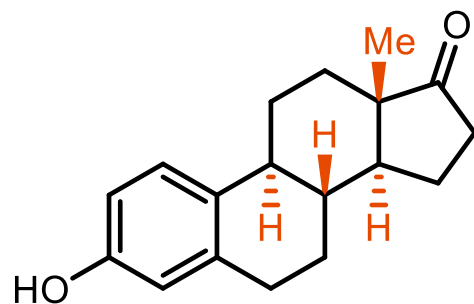


(S)-Asparagin
hořký

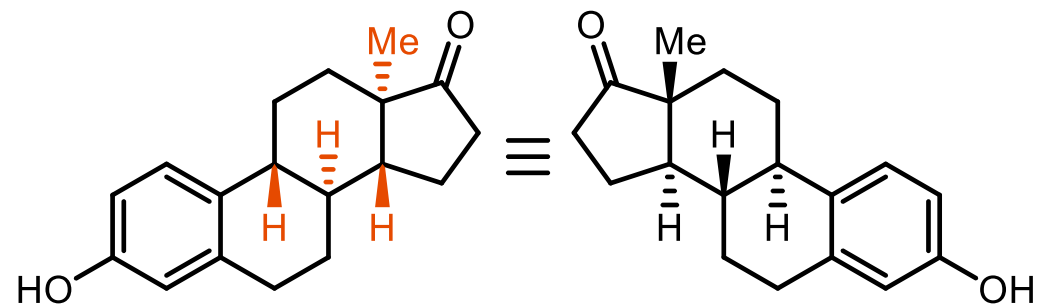


(R)-Asparagin
sladký

Hormony:

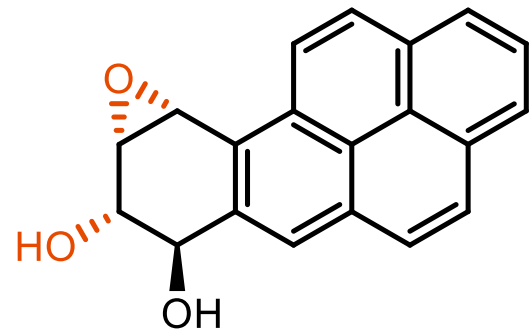


(+)-estron
aktivní

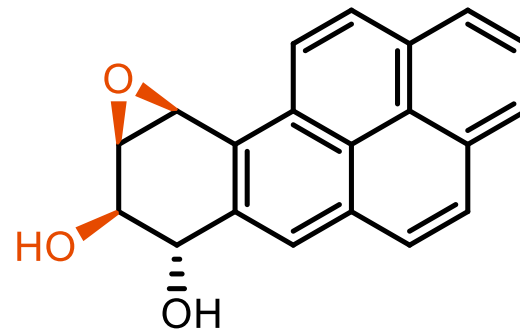


(-)-estron
neaktivní

Polutanty:

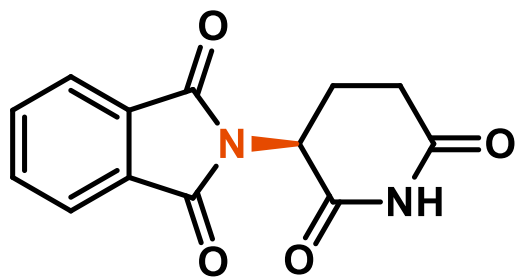


(+)-metabolit benzo[a]pyrenu
karcinogenní

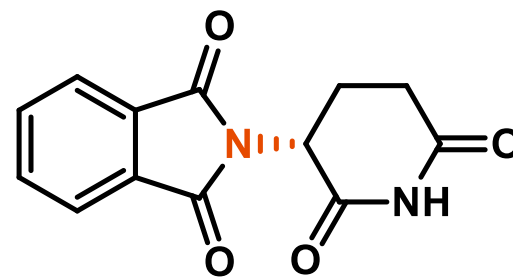


(-)-metabolit benzo[a]pyrenu

Léčiva:



(S)-thalidoimid
exterémně teratogenní



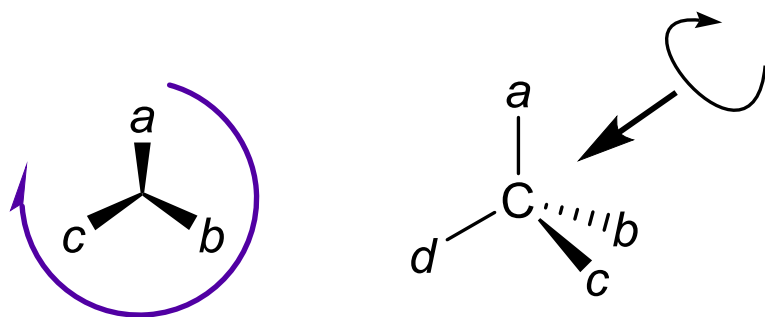
(R)-thalidoimid
sedativum

Konfigurace *R/S*, Cahn-Ingold-Prelovův systém

Enantiomery se liší uspořádáním skupin kolem stereogenního centra.

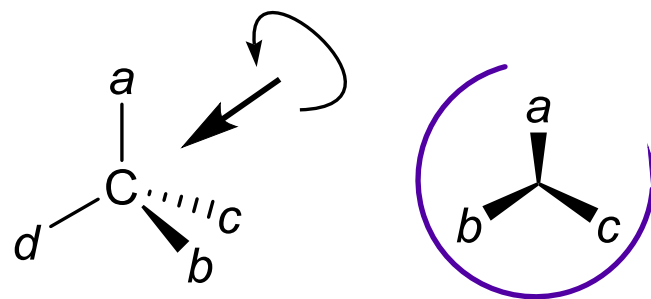
Toto uspořádání se nazývá **konfigurace** stereogenního centra.

Konfigurační izomery – mají stereogenní centra s různou konfigurací



$a \rightarrow b \rightarrow c$

ve směru hodinových
ručiček = *R*



$a \rightarrow b \rightarrow c$

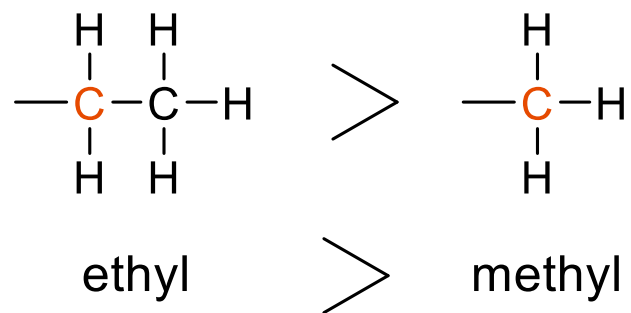
proti směru hodinových
ručiček = *S*

Pravidla: Cahn-Ingold-Prelog

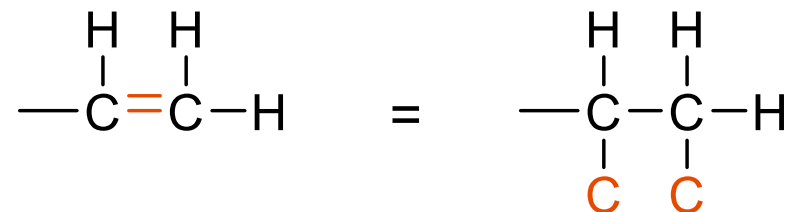
1. Priorita atomů se řídí atomovým číslem. Čím vyšší atomové číslo tím vyšší priorita.



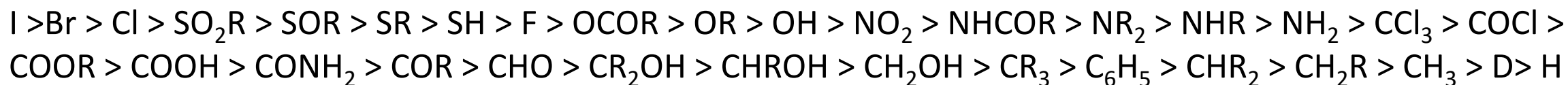
2. Pokud není možné určit prioritu podle pravidla 1 (např. dva atomy jsou stejné). Postupuje se podle stejného pravidla směrem od chirálního centra.

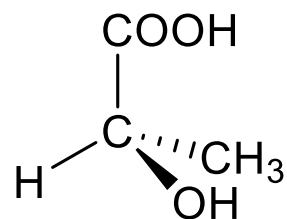
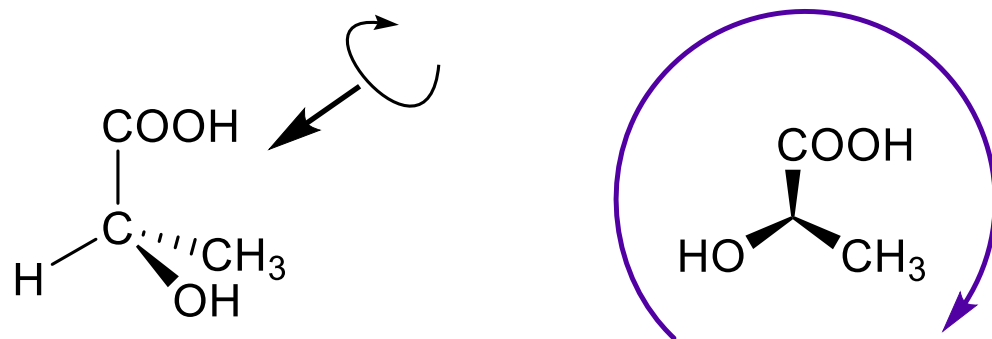


3. Násobné vazby se považují rovné násobkům jednoduchým vazeb.

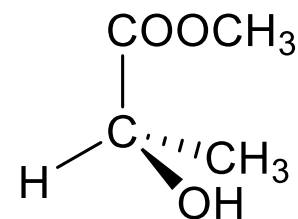
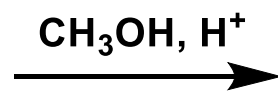


Pořadí důležitosti (priority) jednotlivých atomů a funkčních skupin:





kyselina (*R*)-(-)-mléčná

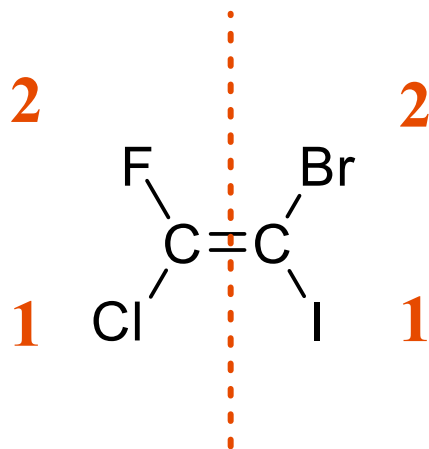


methyl (*R*)-(+)-laktát

R/S – stereodeskriptory **nesouvisí se specifickou rotací!!!**

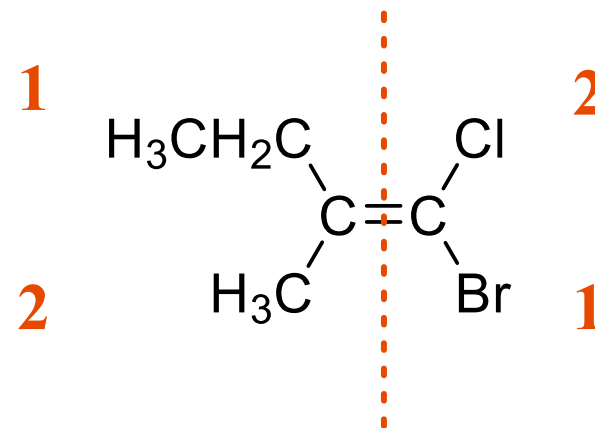
E-Z pravidla pro *cis-trans* izomerii na dvojně vazbě

Cahn-Ingold-Prelogův systém je vhodný pro popis izomerie na dvojně vazbě



Z (z německého ***zusammen***, spolu)

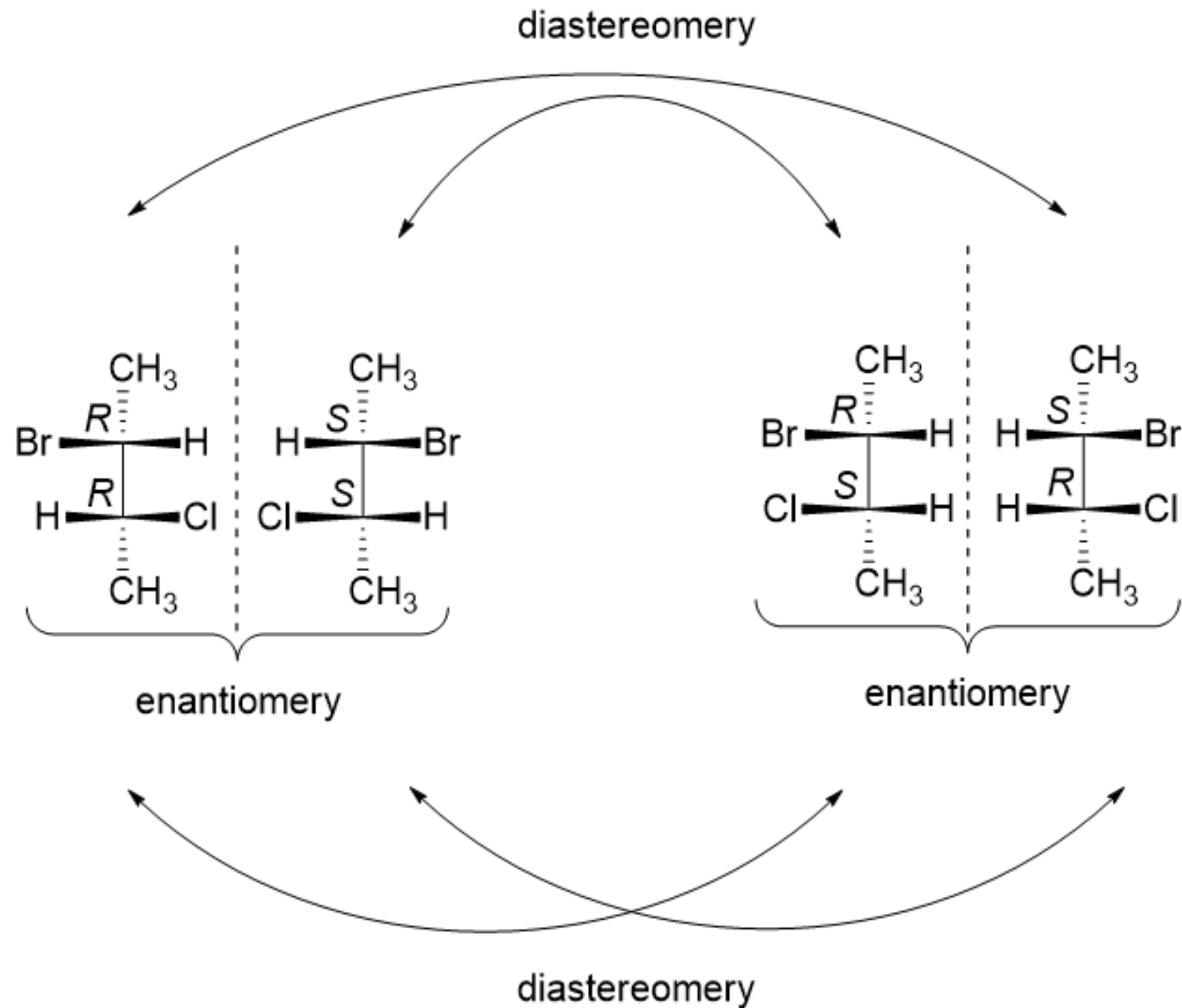
(Z)-1-brom-2-chlor-2-fluor-1-jodethen



E (z německého ***entgegen***, proti)

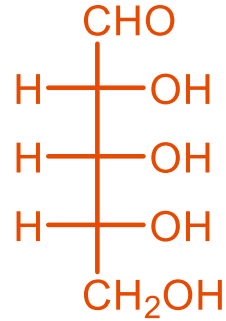
(E)-1-brom-1-chlor-2-methylbut-1-en

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

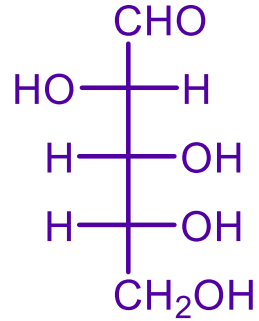


Jestliže má molekula n různých center chirality, může existovat až 2^n stereoizomerů.

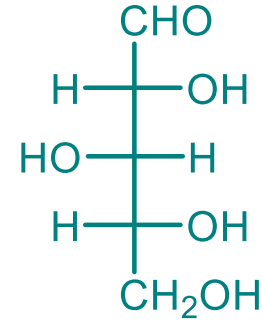
Z toho plyne, že může existovat $2^n/2$ enantiomerních párů.



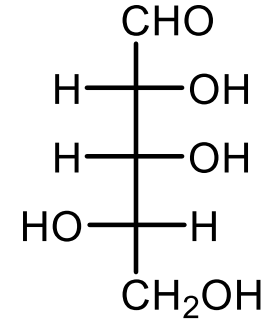
D-ribose



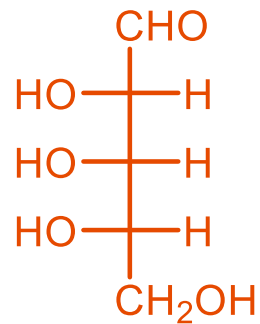
D-arabinosa



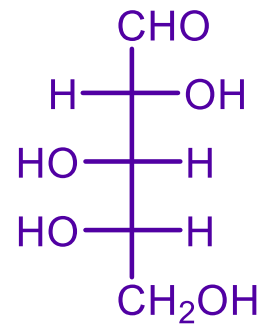
D-xylosa



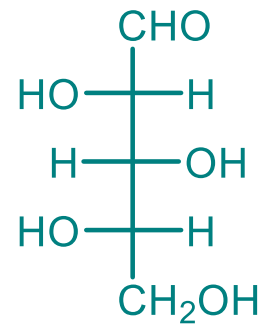
D-lyxosa



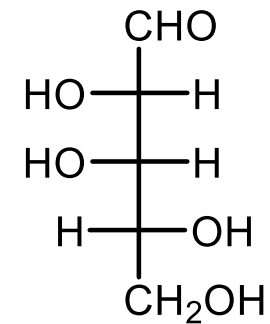
L-ribose



L-arabinosa

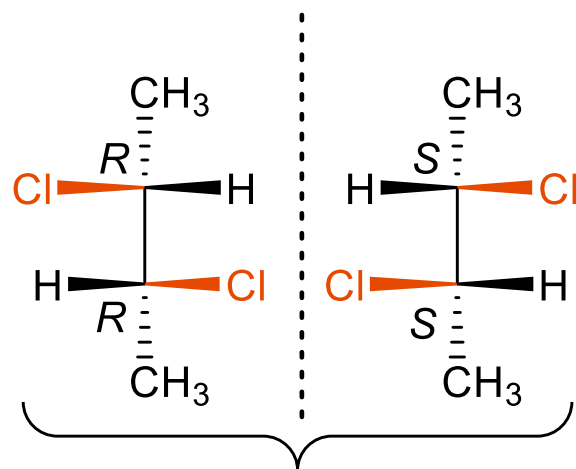


L-xylosa

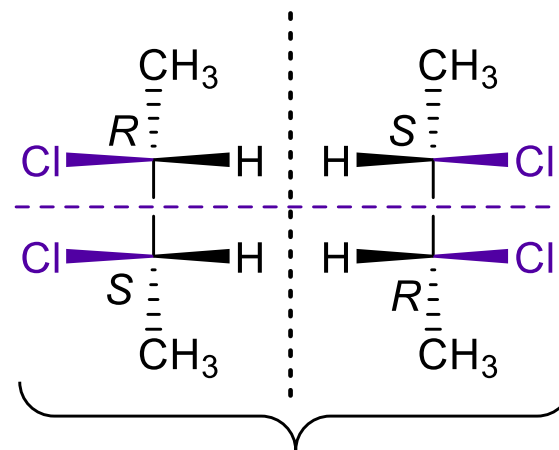


L-lyxosa

2,3-dichlorbutan



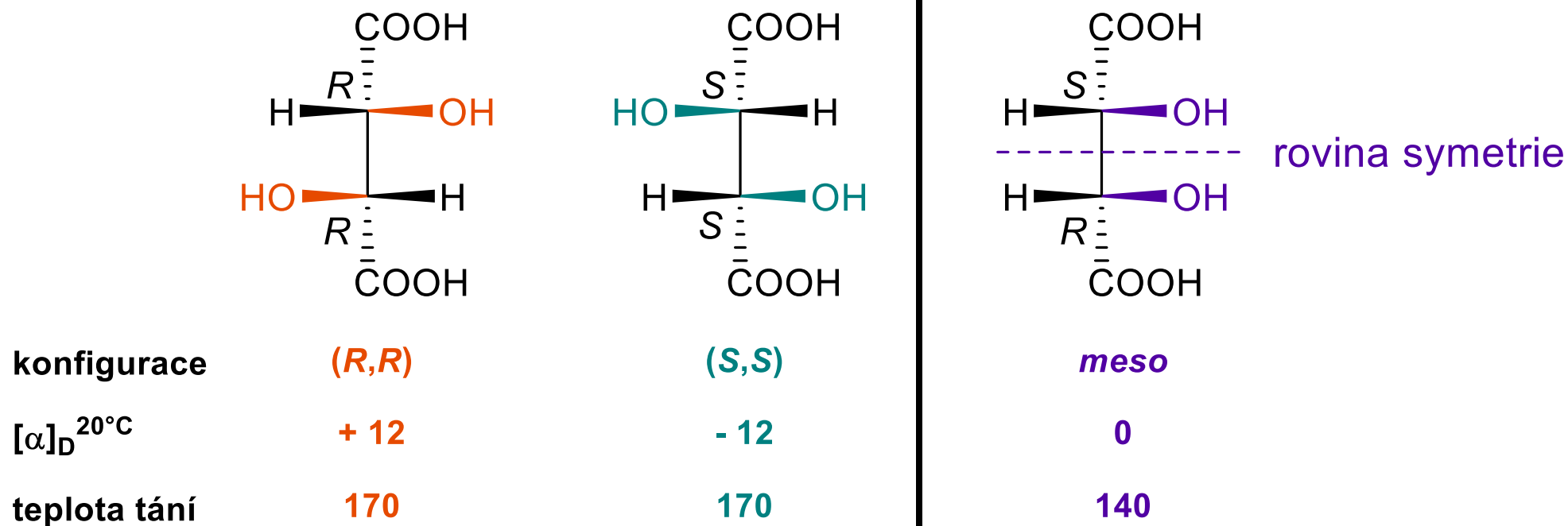
enantiomery



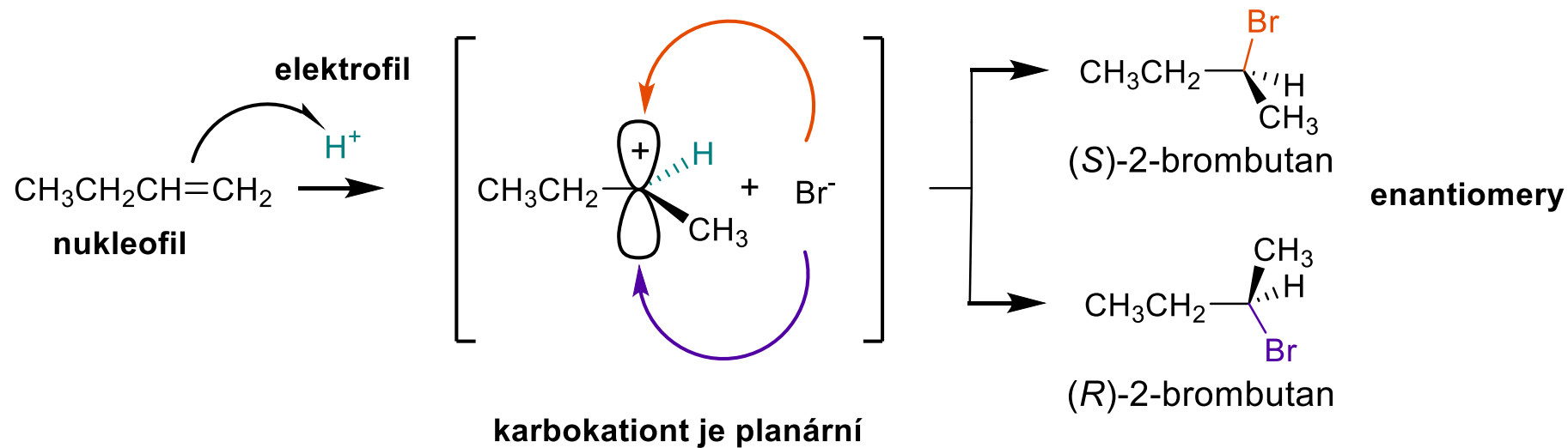
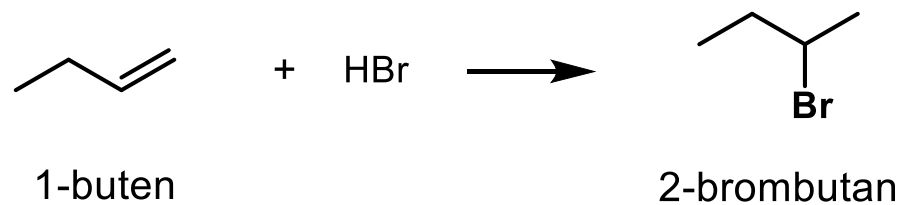
rovina symetrie

stejná sloučenina
achirální *meso* forma

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



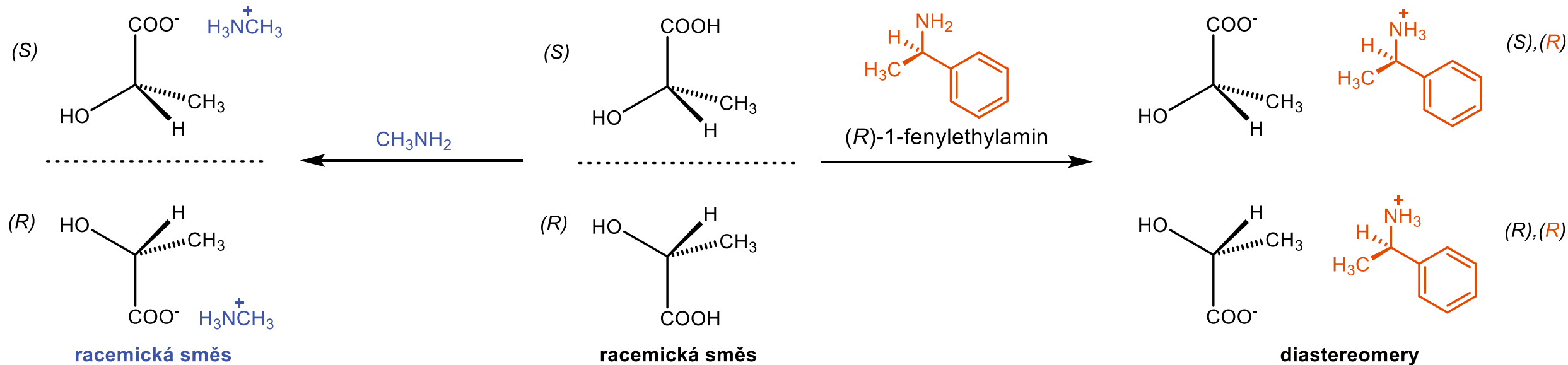
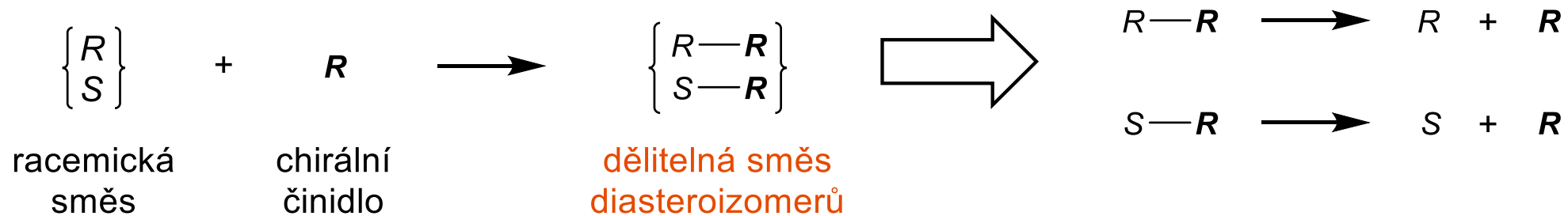
Vznik a dělení enantiomerů



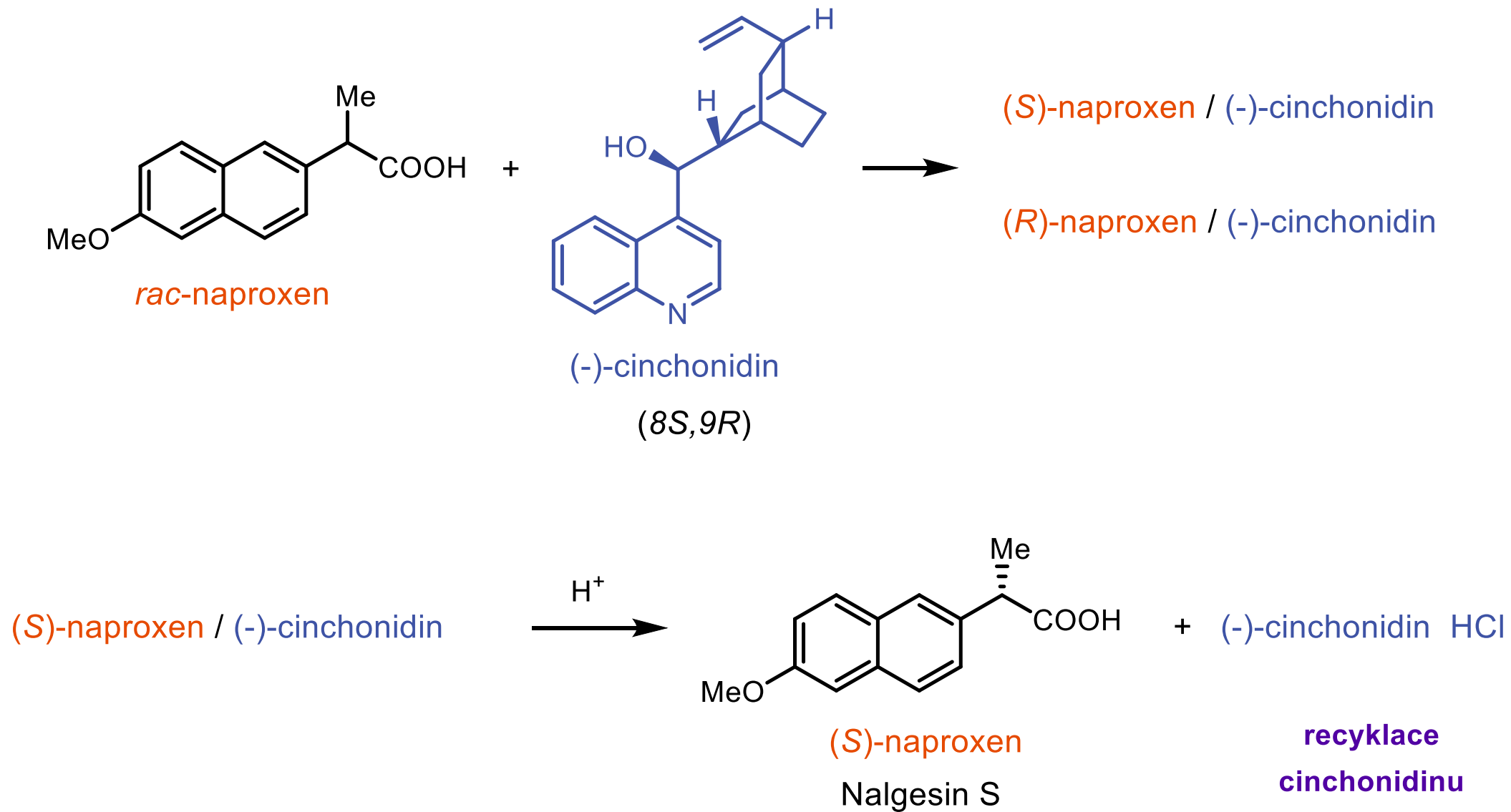
Jak lze rozdělit enantiomery?

Enantiomery mají totožné fyzikální vlastnosti, jsou jen těžko rozdělitelné.

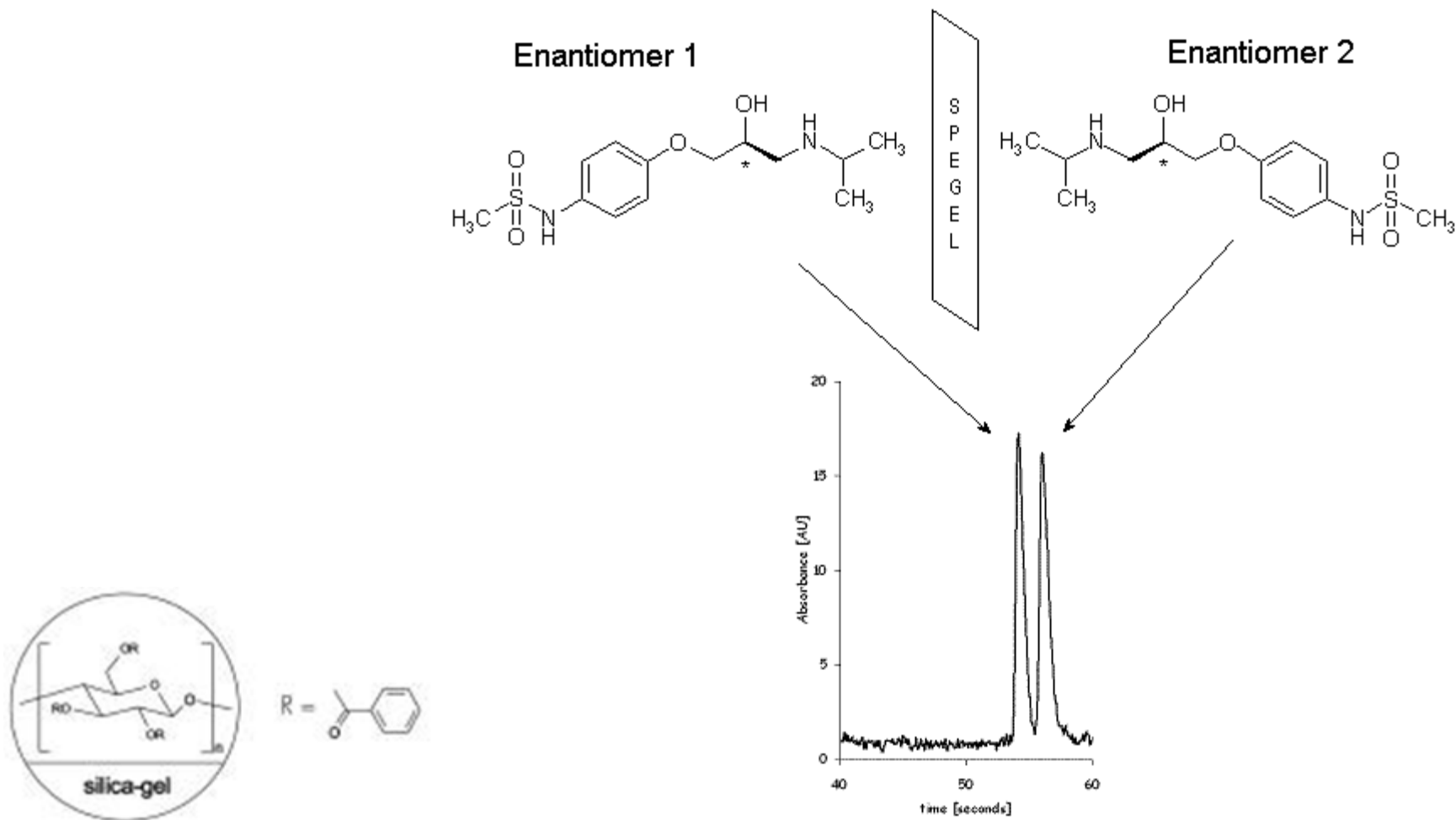
Možný způsob: např. tvorba solí, chemická modifikace.



Naproxen – nesteroidní protizánětlivé léčivo



Dělení enantiomerů pomocí kolonové chromatografie na chirální stacionární fázi



Enzymatická rezoluce

