



Organická chemie pro biochemiky I

část 6 a 7

I-67-1

Stereochemie, optická izomerie, optická rotace jako deskriptor, konvence (+)/(-), chiralita,

absolutní konfigurace, terminologie, projekce prostorová (doporučená konvence), Fischerova, konvence D/L, Newmanova, R/S, cis/trans, E/Z a P/M konvence,

enantiomery, diastereomery, mesosloučeniny, racemáty a jejich štěpení, konfigurační předpony (cukry, steroidy ...), vzájemné poměry dvou chirálních center,

stereochemie cyklopentanu a cyklohexanu, axiální a ekvatoriální substituenty,

konstituce, konformace a konfigurace, molekulové modely, molekulové modelování, vlastnosti stereoisomerů (Thalidomid), stereochemie reakcí, chiralita jiných atomů než uhlík

Stereochemie

stereochemie je chemie v trojrozměrném prostoru
jde o stále se rozvíjející obor chemie, který není nikterak omezen na chemii organickou

stereoisomery

jsou látky (sloučeniny), které mají stejný molekulový vzorec ale liší se uspořádáním atomů v třidimenzionálním prostoru rozeznáváme :

a/ **konformační isomery**

liší se od sebe polohou atomů v prostoru, ale mohou být sjednoceny rotací kolem volné σ -vazby

b/ **konfigurační isomery**

liší se uspořádáním na chirálním centru, ose či rovině

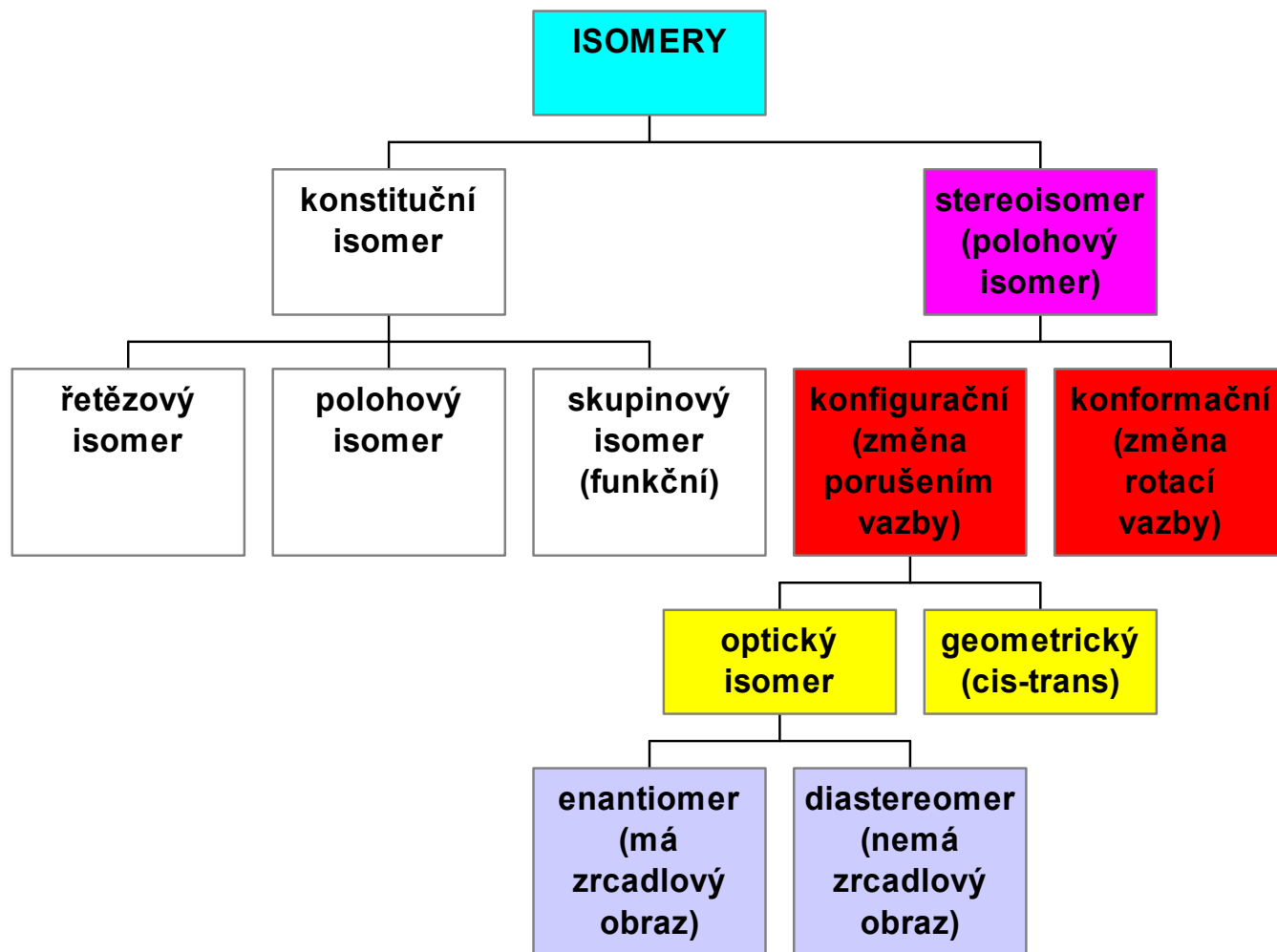
c/ **geomertické isomery**

poddruh od b/, jsou isomery ve kterých dvojná vazba nebo jiné uspořádání zamezuje volné rotaci kolem vazby

d/ **optické isomery**

poddruh od b/, dělíme na enantiomery (má zrcadlový obraz) a diastereomery

Struktura organických látek, isomerie



optické isomery

se od sebe liší navenek tím, že stáčejí rovinu polarizovaného světla

nomenklaturně se odlišují symboly (+)- a (-)-

dříve se místo (+)- a (-)- používala písmena d- a l- DNES JIŽ NIKOLI

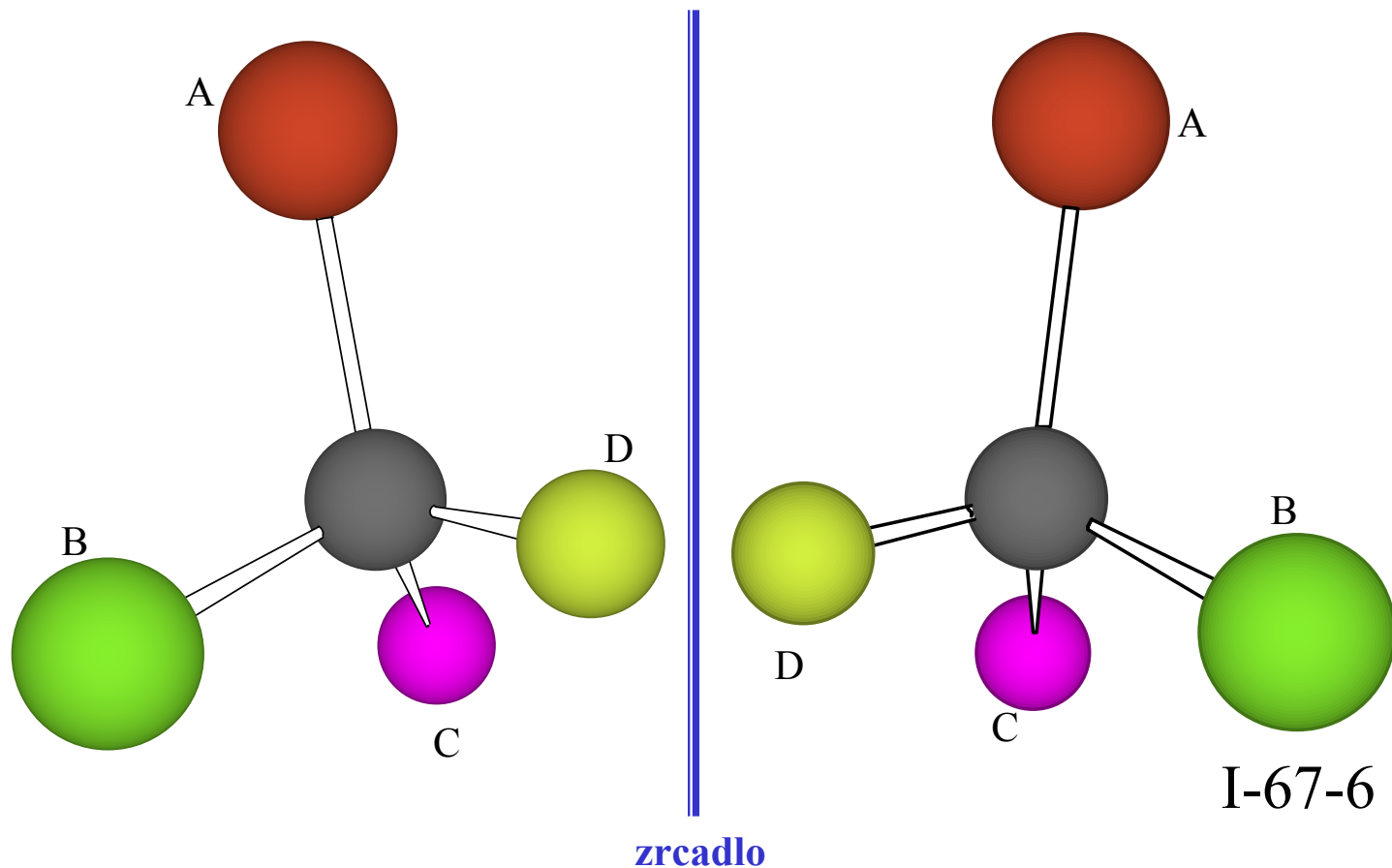
jde pouze o popis toho zda je isomer více pravotočivý či více levotočivý než druhý, nemusí jít ani o absolutní znaménko specifické optické rotace

v dnešní době se látky popisují symbolem vyznačujícím tzv. absolutní chiralitu [geometrickou vlastnost rigidního objektu (nebo prostorové uspořádání bodů či atomů)]; chirální látky (dříve se říkalo asymetické) jsou takové, které nelze ztotožnit s jejich zrcadlovým obrazem, tj. jako levá a pravá ruka; opačně, jsou-li ztotožnitelné se svým zrcadlovým obrazem, jsou achirální

chirální látky nemají žádný z prvků symetrie druhého druhu, tj. rovinu zrcadlení = S_1 , střed inverze $i = S_2$, a rotačně reflexní osu S_{2n}
mají však jeden z prvků chiraloty, tj. chirální centrum, osu či rovinu

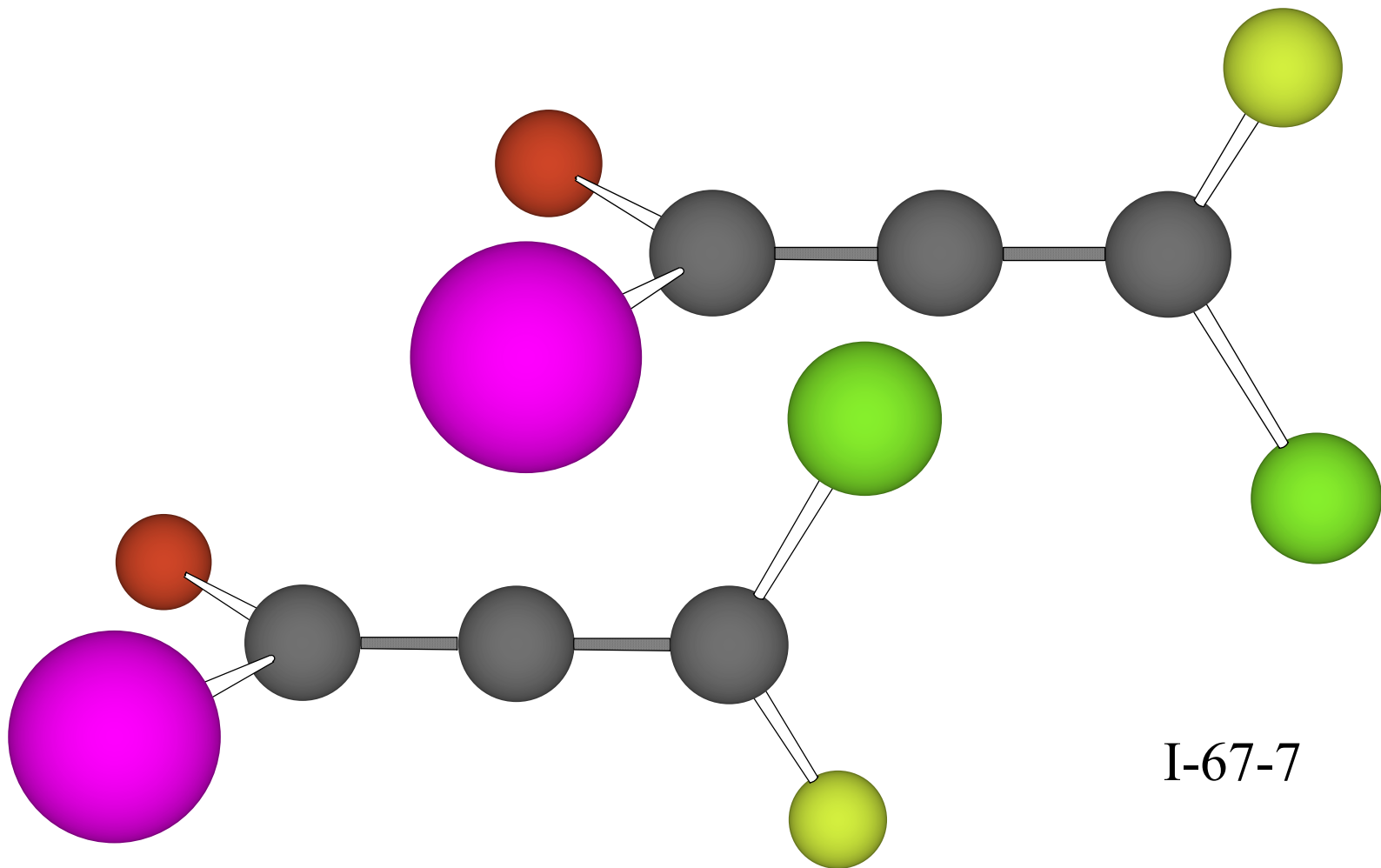
střed chirality

atom nesoucí sadu ligandů v takovém prostorovém uspořádání, že toto není totožné se svým vlastním zrcadlovým obrazem; střed chirality je zobecněním termínu asymetrický uhlík na centrální atom libovolného druhu, např. $N^{+}abcd$, $Pabc$ stejně jako $Cabcd$



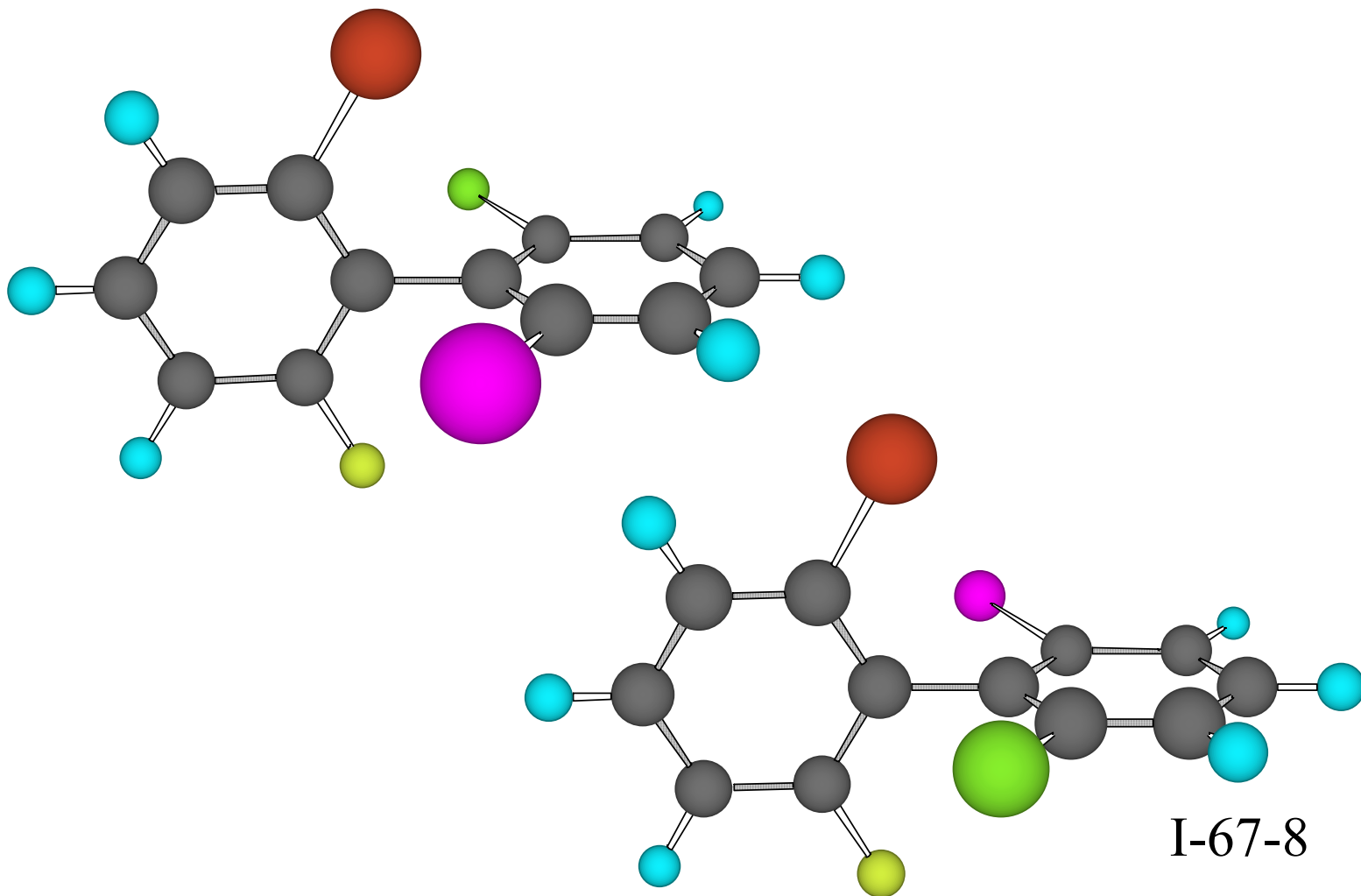
osa chirality

osa kolem které nabývá sada ligandů takové prostorové uspořádání, že není ztotožnitelné se svým vlastním zrcadlovým obrazem. Takovým systémem je například allen $abC=C=Ccd$, kde je chirální osa definována tak, že prochází $C=C=C$ vazbami



osa chirality

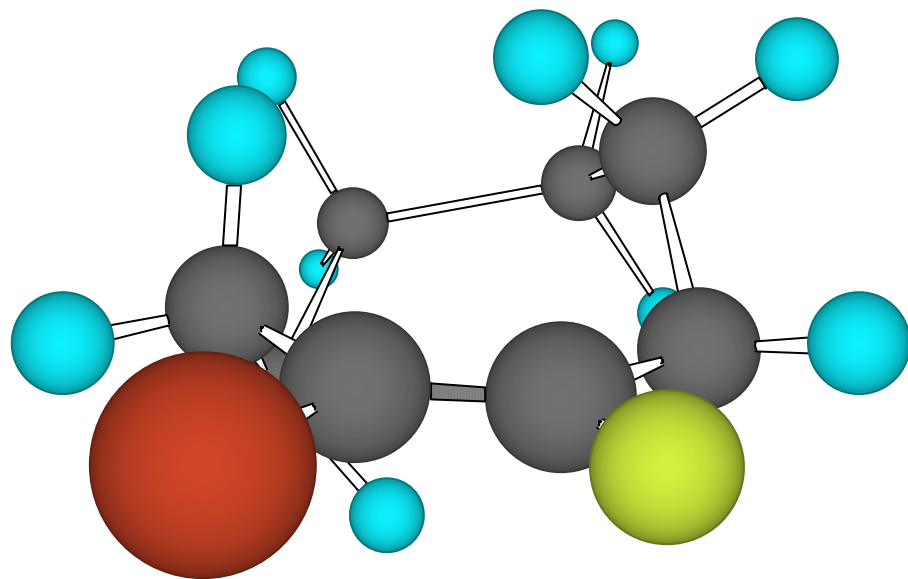
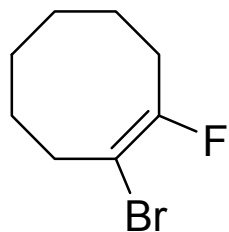
u *ortho*-substituovaných bifenyľů leží atomy C-1, C-1', C-4 a C-4' na chirální ose



I-67-8

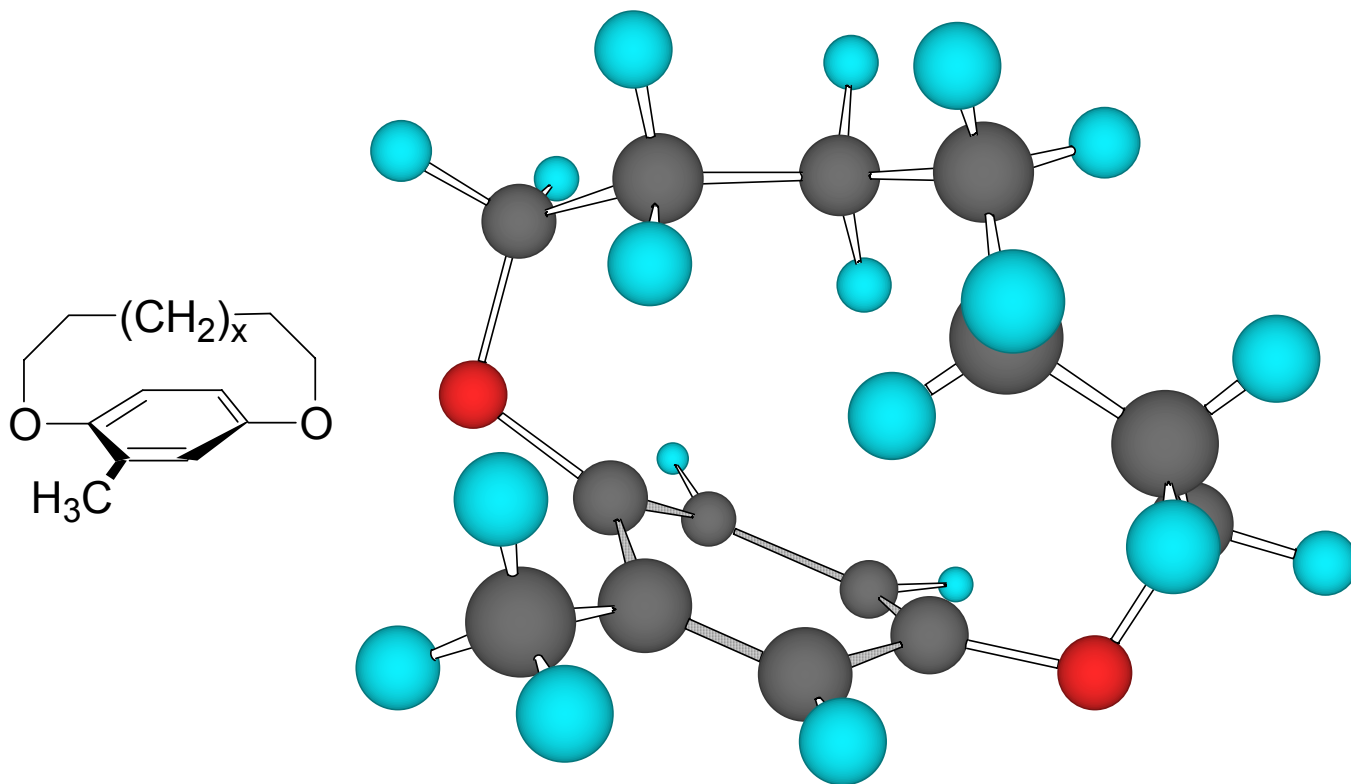
rovina chirality

planární jednotka, připojená k takovému zbytku struktury, který zabraňuje volnému otáčení podjednotky tak, že tato nemůže ležet v rovině symetrie; příkladem je (*E*)-cyclookten, kde chirální rovina prochází dvojnou vazbou a čtyřmi atomy na ní připojenými



rovina chirality

u bicyklického systému je chirální „rovina“ proložena monosubstituovaným benzenovým kruhem a jeho třemi vodíky a třemi dalšími atomy navázanými na kruh



I-67-10

smysl chirality

vlastnost, která rozlišuje enantiomorfy; specifikace dvou enantiomorfních forem odkazem na jejich prostorové uspořádání, např. u šroubu šroub levotočivý a pravotočivý, pravá a levá ruka apod.

výraz 'opačná chiralita' je zkrácením výrazu 'opačný smysl chirality'

chiroptický

termín chiroptický označuje optické měřicí techniky (používající refrakce, absorpce či emise anisotropního záření) pro výzkum chirálních látek

[tj.. měření optické rotace při stálé vlnové délce, optická rotační disperse (ORD), cirkulární dichroismus (CD), a cirkulární polarizace luminescence (CPL)]

chirotopický

termín popisuje atom (bod, grupu, plochu, aj. v molekulárním modelu), která je umístěna v chirálním okolí (prostředí); takový prvek, který je umístěn v achirálním okolí či prostředí nazýváme naopak achirotopický

Aby bylo možno popsat chirální centrum bylo nutno definovat tzv.

Pravidla priority / prioritita dle Cahn, Ingolda a Preloga (CIP)

pravidla priority CIP určují dohodnuté (definicí určené) pořadí („priority či důležitosti“) ligandů pro jednoznačné určení *stereoisomerů*; je odvozeno z tzv. sekvenčních pravidel definovaných pány Cahnem, Ingoldem a Prelogem

R.S. Cahn, C.K. Ingold and V. Prelog, *Angew. Chem.* **78**, 411-67-447 (1966),
Angew. Chem. Internat. Ed. Eng. **5**, 385-415, 511 (1966) ; a

V. Prelog and G. Helmchen, *Angew. Chem.* **94**, 614-631 (1982), *Angew. Chem. Internat. Ed. Eng.* **21**, 567-583 (1982).

Tato pravidla souvisejí s m.j. (byla uplatněna u)

- nomenklaturou R/S
- nomenklaturou E/Z
- nomenklaturou M/P

stereochemické specifikace

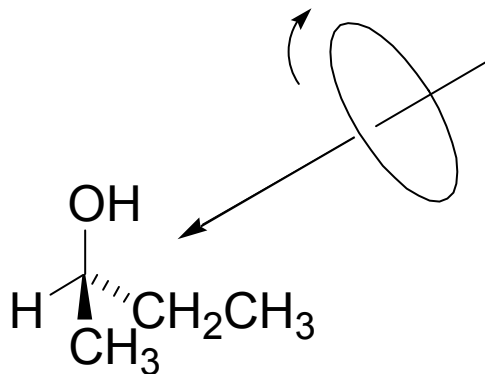
pravidlo R-7.2.1 IUPAC nomenklatury - R/S konvence

chirální sloučenina se známou absolutní konfigurací je popsána stereodescriptory *R* a *S* přiřazenými podle sekvenčních pravidel CIP a jsou předznačeny, pokud je to třeba, příslušnými lokanty;

uhlík (ale i jiné atomy), ke kterému jsou připojeny čtyři různé ligandy v systému Cabcd může být zobrazen jako **1**, kde mají klesající prioritu $a > b > c > d$



jestliže je **1** je pozorován ze strany tak, že čtvrtý lokant s nejnižší prioritou směřuje od pozorovatele pak spojnice a k b a k c sleduje směr hodinových ručiček je systém označen konfiguračním symbolem '*R*'; pokud $a \rightarrow b \rightarrow c$ má smysl proti směru otáčení hodinových ručiček, jako na obr. **2**, je konfigurace '*S*'



Sekvenční pravidla jsou de facto metodou, která skupinám a, b, c, d přiřazuje priority. Skládá se z pěti pravidel (sub-rules), zásadní důležitost mají pouze první dvě, ostatní tři jsou použity pouze v relativně ojedinělých případech

Pravidlo (*Sub-rule*) 1: Vyšší atomové číslo předchází nižší



R

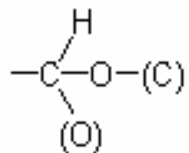
atomová čísla Br, Cl, C, H připojených na centrální atom uhlíku jsou podle pravidla 1 uspořádána tak, že výsledkem je deskriptor o *R* konfiguraci

I-67-14

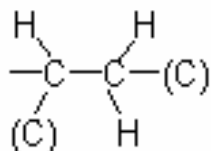
Pokud jsou dva či více atomů připojených k chirálnímu centru stejné, provede se srovnání v serii dalších atomů v pořadí; sekvence se prodlužuje, pokud není rozhodnuto;

násobné vazby jsou považovány za dvě nebo tři jednoduché vazby k témuž atomu (zástupné atomy);

tudíž, uskupení $-\text{CH}=\text{O}$ je pojednáno jako

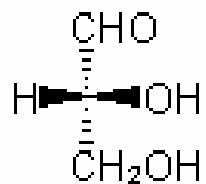


a uskupení $-\text{CH}=\text{CH}_2$ jako

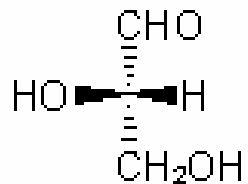


kde (O) a (C) jsou zdvojené representace příslušných atomů které, je-li to třeba jsou připojeny jako zástupné (fantom) atomy, které nemají ani atomové číslo ani hmotu; vzhledem k tomu, že O je preferován před C ve srovnání sekvencí O, (O), H a C, (C), H má $-\text{CHO}$ podle sekvenčních pravidel vyšší prioritu než $-\text{CH}=\text{CH}_2$

Příklady k pravidlu R-7.2.1

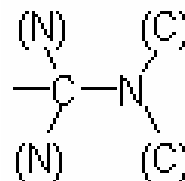


(R)-Glyceraldehyd

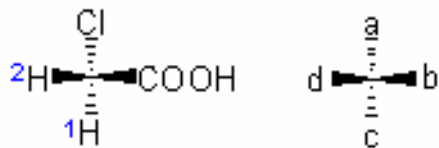


(S)-Glyceraldehyd

Podobně skupina $-\text{C}\equiv\text{N}$ je pojednána jako



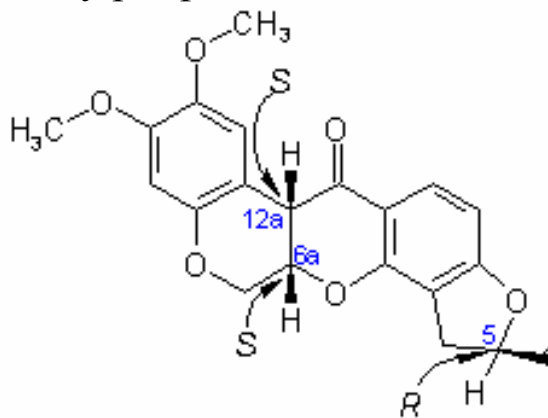
Pravidlo (Sub-rule) 2: vyšší hmotové číslo má vyšší prioritu než nižší (aplikuje se pouze v případě, že pravidlo 1 nerozhodne o prioritě).



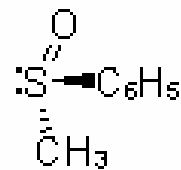
R

v tomto případě hmotové číslo umožní rozhodnout o pořadí Cl, C, ²H, ¹H, jehož výsledkem je konfigurace *R*.

Pokud je v molekule více než jedno chirální centrum je procedura aplikována na každé centrum a konfigurace je vyjádřena jako sada *R,S* symbolů; v názvech sloučenin jsou symboly *R* a *S*, s případnými lokanty napsány v závorce následované pomlčkou před úplným názvem sloučeniny nebo substituentu příklady pro pravidlo R-7.2.1









(5'*R*,6a*S*,12a*S*)-rotenon



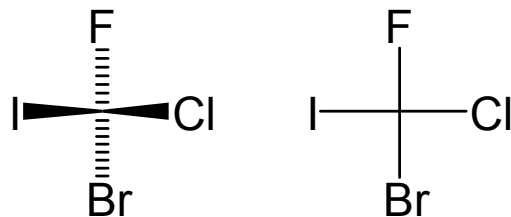
(*S*)-methylfenylsulfoxid
volný pár elektronů je zde považován za „substituent“ s nejnižší prioritou

doporučená konvence kreslení stereocenter (prostorová projekce)

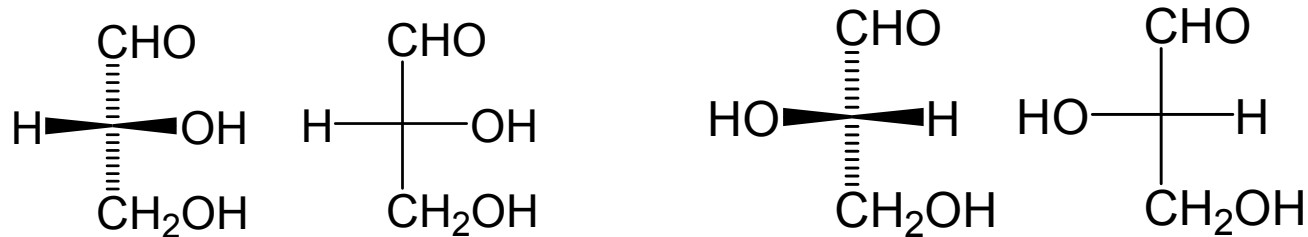
-  vazba ležící v rovině nákresny
-  vazba směřující dopředu (tenký konec je na chirálním atomu)
-  vazba směřující dopředu (oba konce ekvivalentní)
-  vazba směřující dozadu (tenký konec je na chirálním atomu)
-  *vzhledem k tomu, že zejména první způsob může být konfúzní, pokud se někdo bude snažit o logické vyjádření perspektivy v paralele k vazbě směřující dopředu je komisi IUPAC doporučován pouze prostřední způsob „příčně pruhované stužky“; čárkovaná čára je vyhrazena pro vazbu řádu méně než 1 apod.*
-  vazba jejíž orientace není určena

ostatní (většinou starší) způsoby vyjádření prostorové orientace vazeb jsou zapovězeny

Fischerova konvence (projekce) nebo též Fischerova-Tollensova projekce projekční vzorec nakreslený způsobem, že svisle nakreslené vazby z každého stereocentra vycházejí dolů a vodorovné nahoru; tudíž, molekula Cabcd:

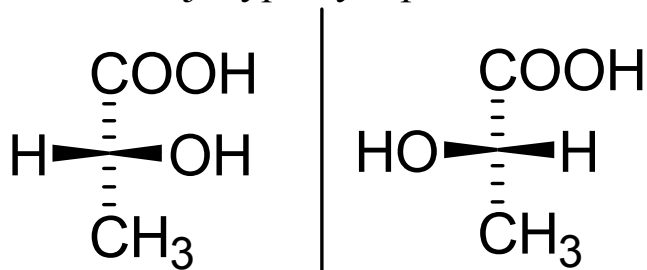


je representována vlevo strukturálním vzorcem a vpravo vzorcem Fischerovým

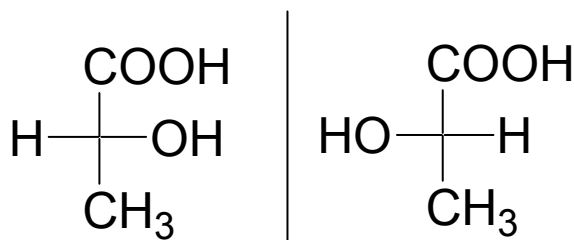


Fischerova konvence

kyselina mléčná je typickým příkladem chirální molekuly

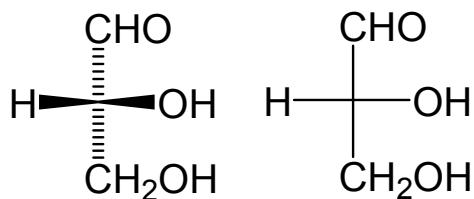


takové molekuly se znázorňují buď „prostorovým“ znázorněním, nebo jedním ze smluvených znázornění, jedním z nich je znázornění Fischerovo

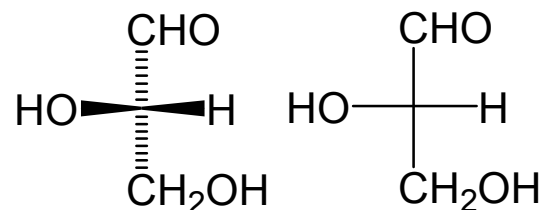


chirální atom je ve středu a atom s nejnižším číslem lokantu je nahoře
Fischerovy vzorce „musejí zůstat na papíře“, nesmějí se překlopit či otočit o 90 °,
pokud je to nutné, použijeme klínky a čárkované stužky

Fischerova-Rosanoffova konvence (někdy jen Rosanoffova), konvence DL definiční přiřazení, kdy (+)-glyceraldehyd, nebo (*R*)-2,1-67-dihydroxypropanal, je označen jako D-glyceraldehyd (s enantiomerem L-glyceraldehydem a racemátem DL-glyceraldehydem) jehož absolutní konfigurace je representována ve Fischerově projekci tak, že



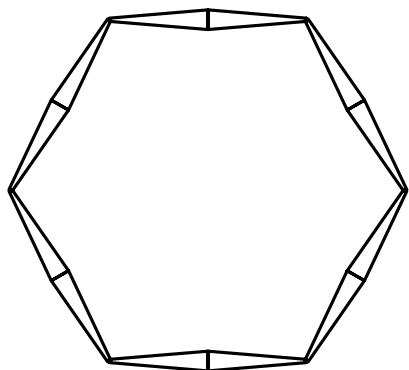
D-glyceraldehyd



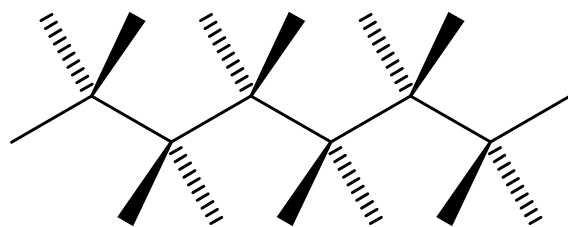
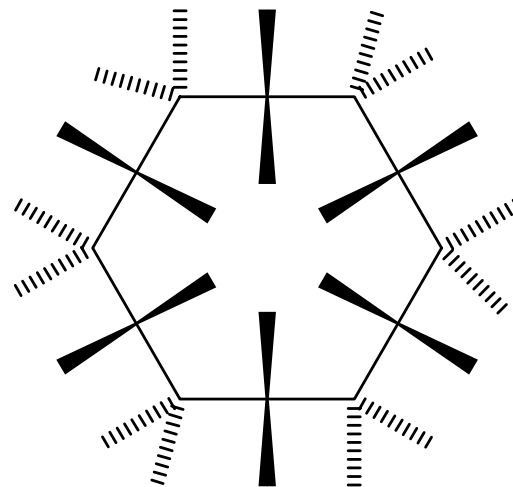
L-glyceraldehyd

atom s nejnižším číslem (1) podle názvosloví je podle definice umístěn nahoru a základní řetězec je pak kresle od něho dolů, ostatní skupiny se malují podle chiralilty na jednu nebo druhou stranu; tato konvence se používá u cukrů a aminokyselin

písmena D a L se v tomto smyslu tisknou kapitálkami tj D a L, tj. tiskacími písmeny, která jsou stejně velká jako písmena malá



wedge projection (klínová projekce)



zig-zag projection (klikatá projekce)

Newmanova projekce

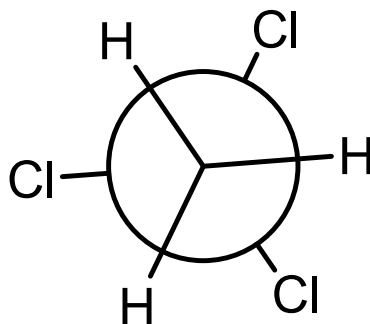
projekční vzorec, reprezentující prostorové uspořádání vazeb na dvou spojených atomech molekulární entity

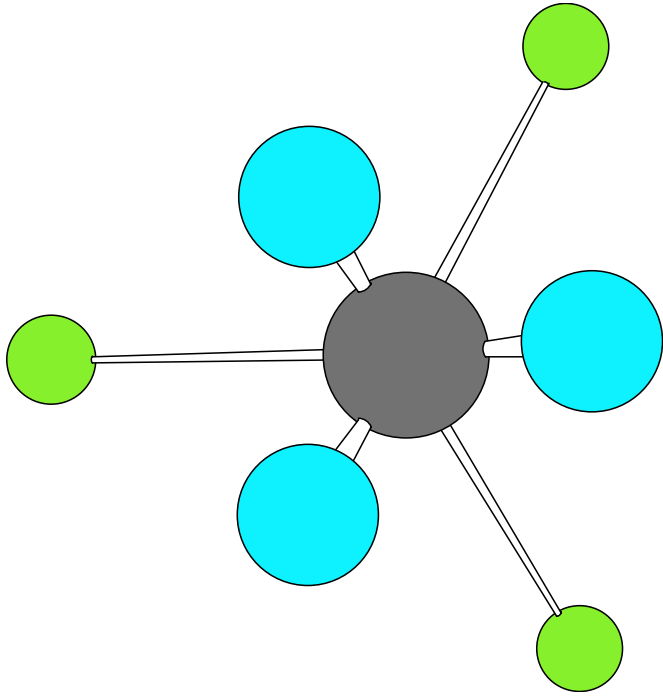
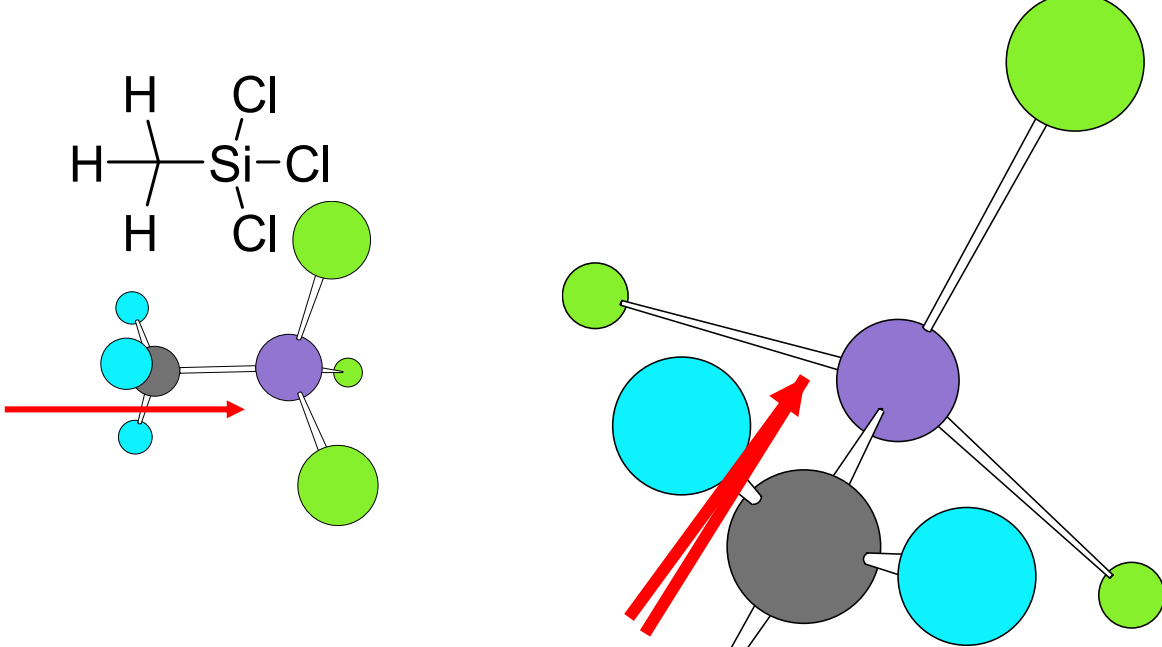
struktura (její část) je zobrazena jakoby byla pozorována v ose spojující tato dvě centra

vazby vycházející z těchto dvou center jsou pak nakresleny v projekci do roviny papíru

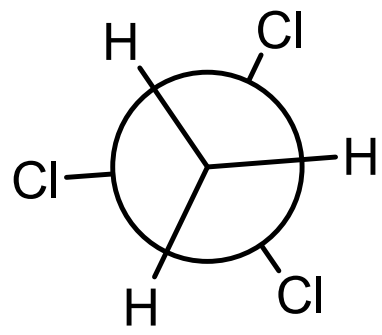
vazby vycházející z atomu bližšího pozorovateli jsou nakresleny tak, že se stýkají v místě tohoto centra

vazby vycházející ze vzdálenějšího z obou center se také sbíhají v tomto centru ale jsou jakoby překryty kruhem, který (pro odlišení) tento druhý atom znázorňuje

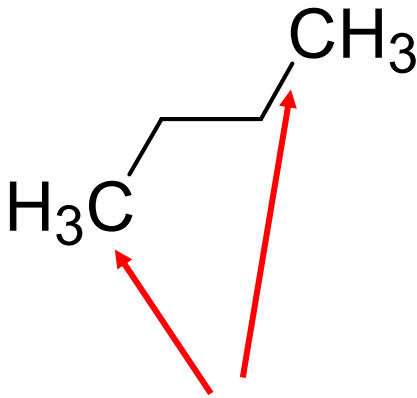
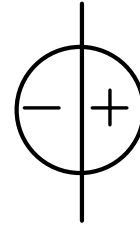
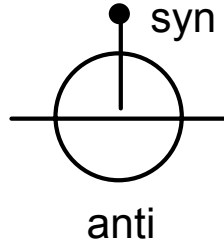
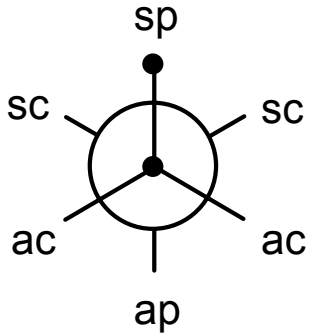




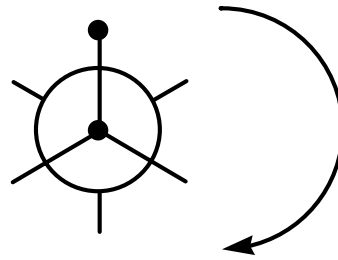
Newmanova projekce



Newmanova projekce

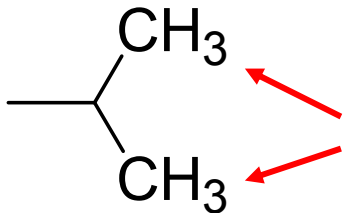


vicinální substituenty

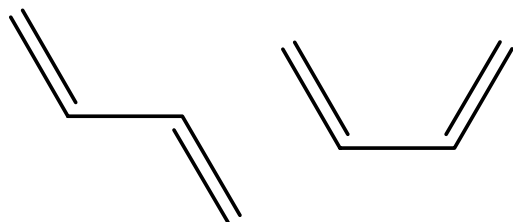


Φ dihedrální (torzní) úhel Φ

synperiplanární
synklinální
antiklinální
antiperiplanární

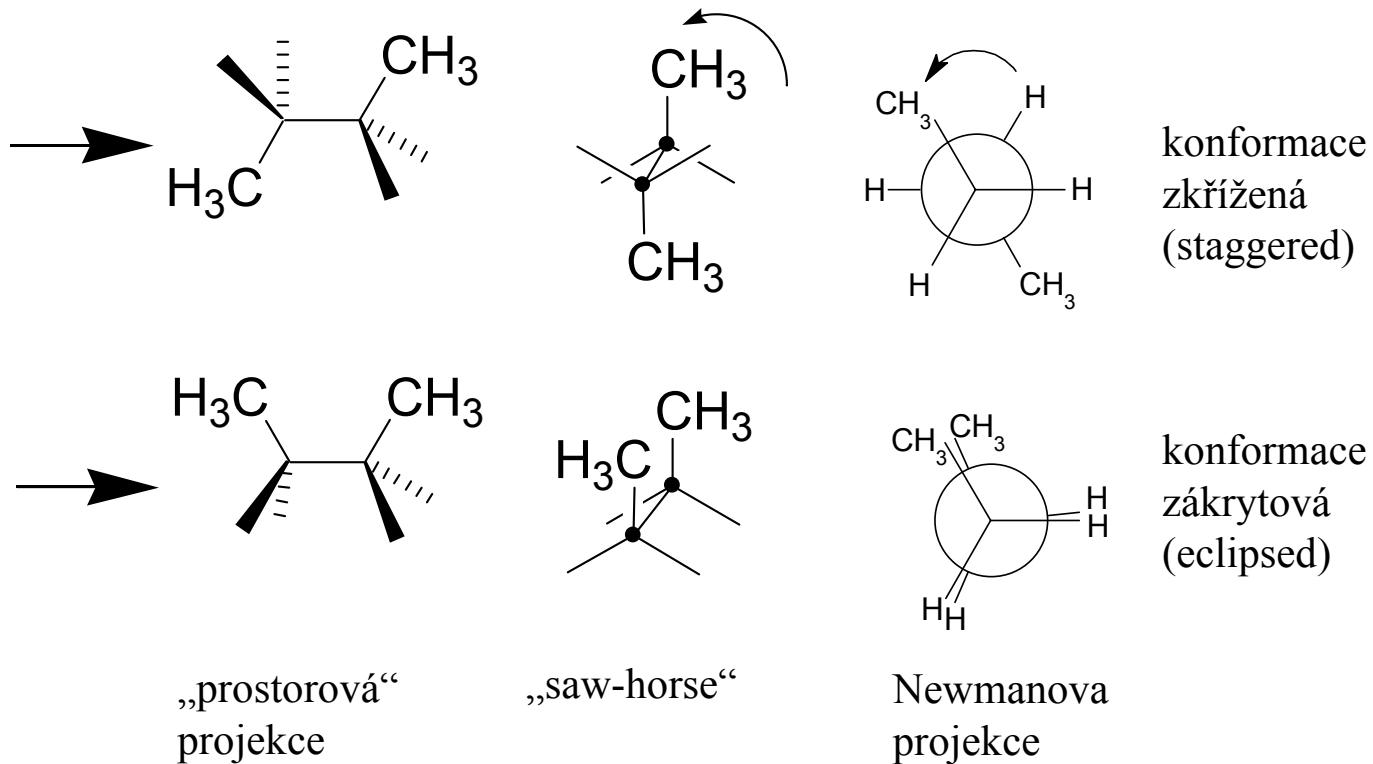


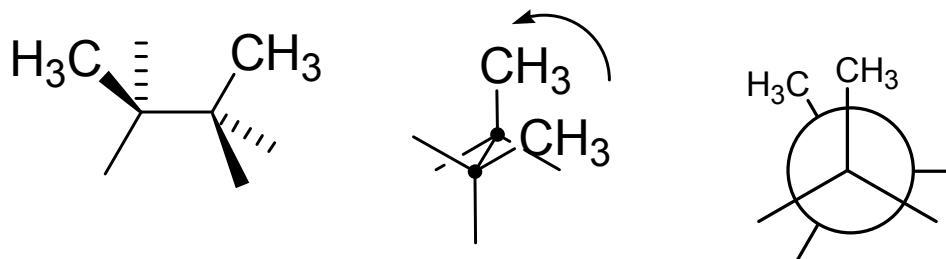
geminální substituenty



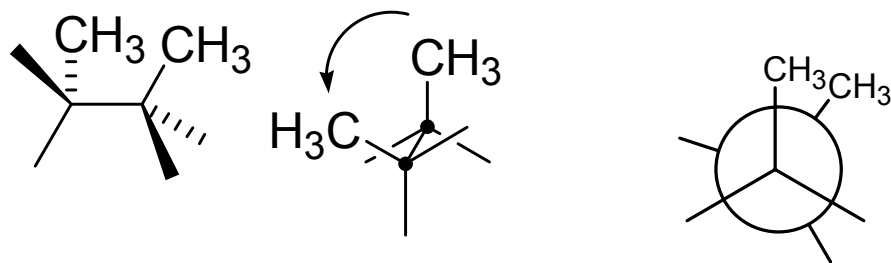
synperiplanární dvojné vazby se někdy popisují jako s-cis (nesprávně cisoidní)

antiperiplanární dvojné vazby se někdy popisují jako s-trans (nesprávně transoidní)



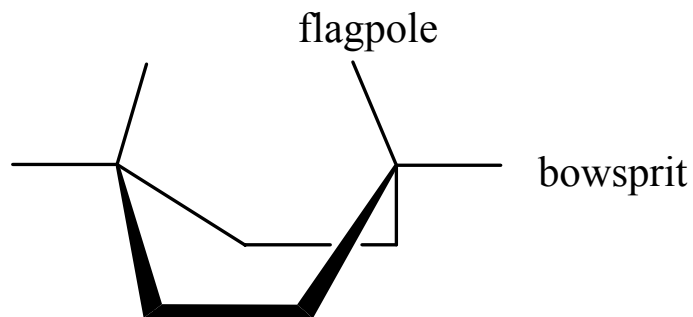


konformace
synklinální



(gauche,
gauche-staggered)

„gauche“ [goš] zvláštní případ dvou vicinálních substituentů v synklinální pozici

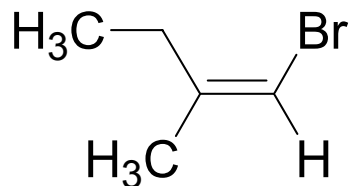


bowsprit [bausprit] - (v češtině čelní ráhno, čelen)

flagpole [flegpoul] - (v češtině vlajkový stožár)

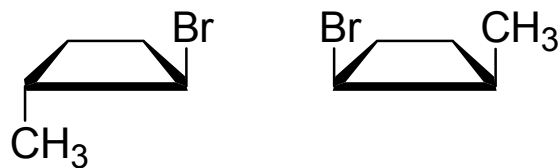
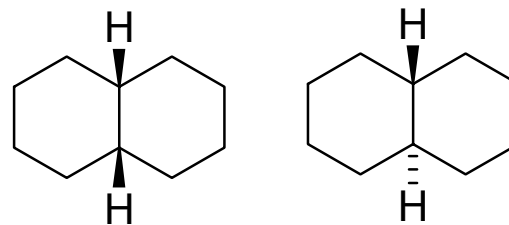
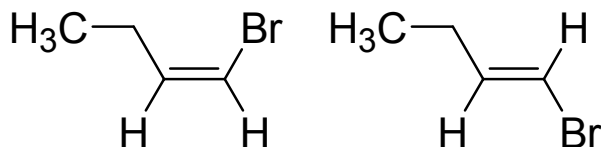
popisují zvláštní uspořádání substituentu na vaničkovém šestičlenném kruhu

cis/trans, E/Z

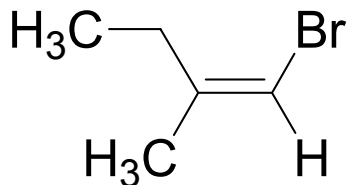


cis, trans

deskriptory, které označují vzájemnou polohu dvou ligandů připojených ke dvěma různým (odděleným) atomům, spojeným dvojnou vazbou nebo částí kruhu; dva ligandy jsou označovány *cis* leží-li na téže straně roviny a *trans*, leží-li na straně opačné; příslušná referenční rovina je kolmá na rovinu procházející vazbami, které posuzujeme a prochází spojující dvojnou vazbou, nebo částí kruhu



I-67-30



cis/trans, E/Z

pro alkeny mohou být někdy termíny *cis* a *trans* nedostačující, zejména, pokud jsou substituovány všechny čtyři (nebo alespoň tři) vodíky alkeny byly proto nahrazeny symboly tzv. *E*, *Z* konvence

stereodeskriptory *E*, *Z* pro stereoisomerní alkeny typu $R^1R^2C=CR^3R^4$ ($R^1 \neq R^2$, $R^3 \neq R^4$; přičemž R^1 a R^2 nemusí být rozdílné od R^3 or R^4), kumuleny $R^1R^2C[=C=C]_n=CR^3R^4$ a systémy příbuzné jako $R^1R^2C=NOH$, $HON=C\{[CH_2]_n\}_2C=NOH$

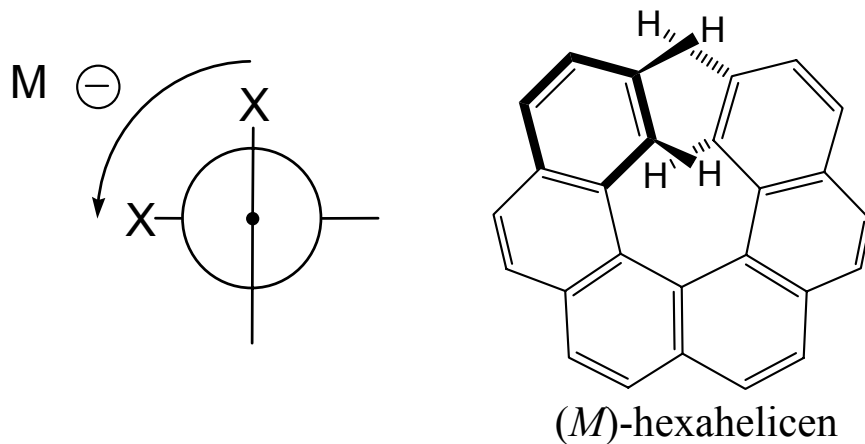
skupina s nejvyšší prioritou CIP připojená k jednomu centru na dvojně vazbě alkeny, oximu, apod., kumulenu (*i.e.* R^1 či R^2) je srovnána s polohou s nejvyšší prioritou na centru druhém (*i.e.* R^3 či R^4); stereoisomer je označen *Z* (*zusammen* = dohromady) pokud skupiny leží na téže straně referenční roviny procházející dvojnou vazbou a kolmé k rovině procházející vazbami; druhý stereoisomer je pak označen *E* (*entgegen* = protilehlý)

Tyto deskriptory se použijí i pro vazby částečné (řádu mezi 1 a 2) a pro struktury obsahující i jiné prvky než uhlík;

NEPOUŽÍVAJÍ SE PRO OZNAČENÍ SUBSTITUENTŮ NA KRUHU I-67-31

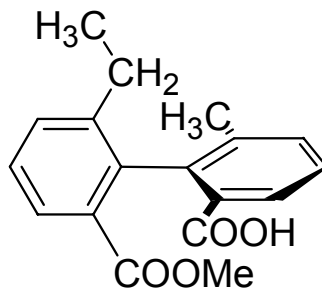
P/M konvence, helicity

chiralita šroubovice, závitu, lodního šroubu či vrtule (ať již jsou nebo nejsou molekulou daného tvaru) je popsána tak, že vpravo se stáčeající šroubovice (helix) je označen jako *P* (nebo plus), a levotočivá jako *M* (nebo minus).

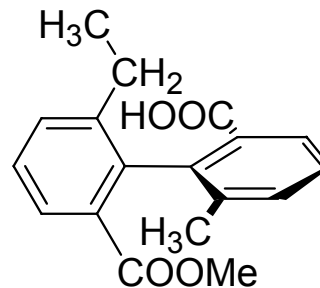


tato konvence popisu konformace zvažuje torzní úhel mezi dvěma zvolenými (referenčními) skupinami připojenými k atomům spojeným touto vazbou znaménko menšího torzního úhlu pak určuje helicitu helixu;
referenční skupiny na každém atomu se stanoví jako ty, které mají podle pravidel CIP nejvyšší prioritu

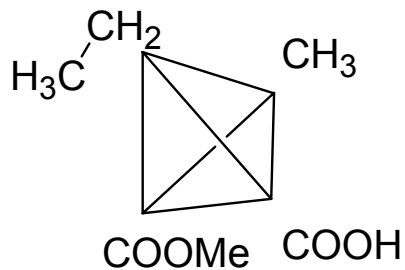
P/M konvence,



M



P



někdy se používá u bifenyľů i způsob označení helicity takový, že pomyslně vepíše substituční skupiny u bifenyľu do tetraedru a ten pojedná jako „volant“ s tím, že je pak místo MP nomenklatury použita nomenklatura R/S

enantiomery

jsou dvě molekulární entity, které jsou svými zrcadlovými obrazy a které jsou neztotožnitelné (přeložením jeden na druhý)

enantiomorfy

jsou dva chirální objekty, které jsou neztotožnitelné se svým zrcadlovým obrazem, nebo dvě skupiny objektů či modelů, které jsou neztotožnitelné se zrcadlovým obrazem této skupiny

enantiomerní (chirální) čistota, enantiomerní (chirální) přebytek (výtěžek)

Pro směs (+)- a (-)-enantiomerů, jejíž složení je dáno molární frakcí $F_{(+)}$ a $F_{(-)}$ (kde $F_{(+)} + F_{(-)} = 1$) je enantiomerní přebytek (excess) definován jako $|F_{(+)} - F_{(-)}|$ (a procentuelní enantiomerní přebytek jako $100|F_{(+)} - F_{(-)}|$); obvykle je enantiomerní přebytek (excess) označován zkratkou ee či e.e.

enantiomerní poměr

poměr procent jednoho enantiomeru ve směsi k tomu druhému, např. 70(+):30(-)

diastereomery (diastereoisomerie)

diastereomery jsou stereoisomery jiné než enantiomery;
diastereoisomery (nebo diastereomery) jsou stereoisomery, které nejsou ve vztahu zrcadlových obrazů jeden ke druhému;
diastereoisomery jsou charakterizovány rozdílnými fyzikálními vlastnostmi ale i rozdílnostmi v chemickém chování vůči achirálním i chirálním reagens

diastereomerní (chirální) čistota, diastereomerní (chirální) přebytek (výtěžek), diastereomerní poměr

jsou definovány podobně jako enantiomerní (chirální) čistota, enantiomerní (chirální) přebytek (výtěžek), enantiomerní poměr

podobně **optický výtěžek, optická čistota, přebytek ...** se týká specifické optické rotace $[\alpha]$

mesosloučeniny

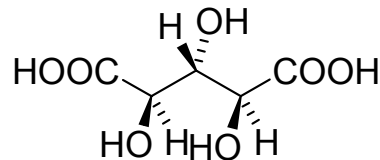
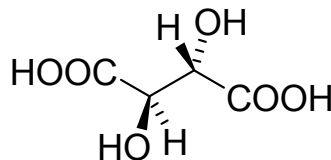
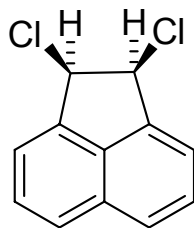
vzájemné poměry dvou chirálních center, lze si představit situaci, že dvě chirální centra budou taková (zachovávajíce si svou chiralitu), že molekula jejich spojením nabude prvek symetrie

meso

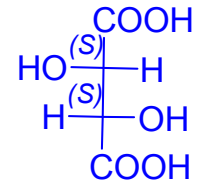
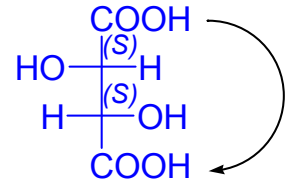
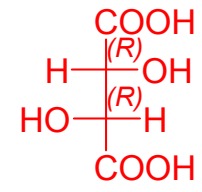
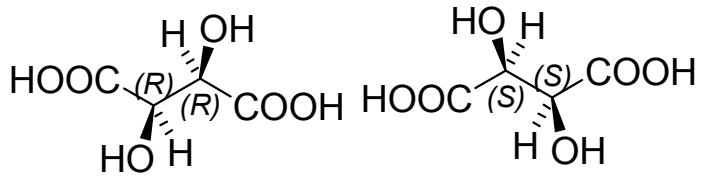
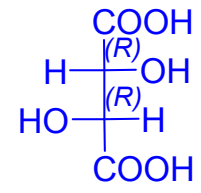
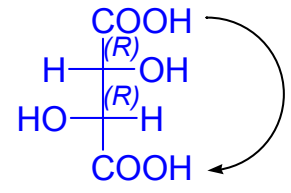
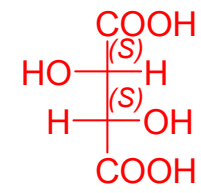
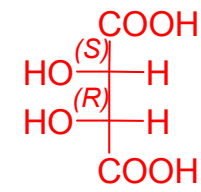
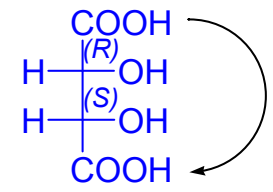
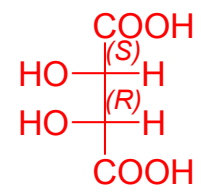
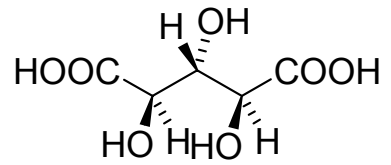
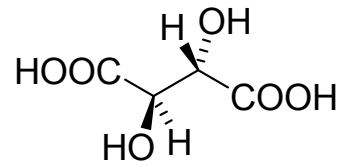
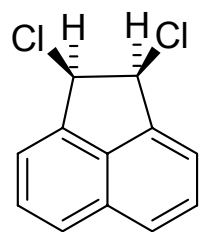
předpona (prefix) indikující přítomnost prvku symetrie druhého druhu (viz chiralita) v chemické látce, která je obvykle jedna ze sady diastereoisomerů ve které se vyskytuje také látka chirální

meso-sloučenina

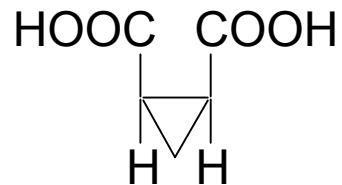
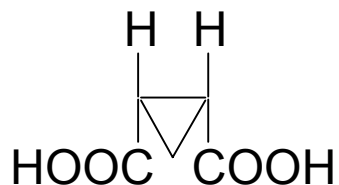
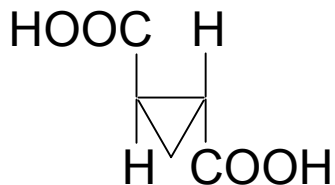
je potom achirální člen ze sady diastereoisomerů, ve které se vyskytují také sloučeniny chirální, např.:



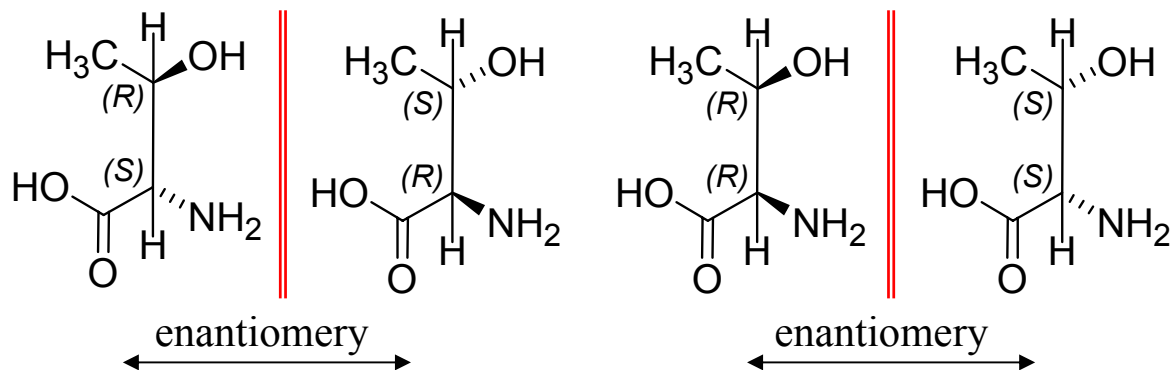
mesosloučeniny



mesosloučeniny



cyklopropandikarboxylová kyselina *trans* isomery a *meso (cis)* isomer



Vzájemné vztahy mezi čtyřmi stereoisomery threoninu

stereoisomer	je enatiomerní s	je diastereomerní s
2R,3R	2S,3S	2R,3S a 2S,3R
2S,3S	2R,3R	2R,3S a 2S,3R
2R,3S	2S,3R	2R,3R a 2S,3S
2S,3R	2R,3S	2R,3R a 2S,3S

racemáty

je ekvimolární směs páru enantiomerů; nemá optickou aktivitu; název nebo vzorec racemátu je označen k odlišení od enantiomerů prefixem (\pm)- nebo *rac-* (či *racem-*) nebo symboly *RS* a *SR*

racemická sloučenina

krystalický racemát ve kterém jsou oba enantiomery zastoupeny ve stejných množstvích v definovaném uspořádání homogenní krystalové mřížky adiční sloučeniny

racemický konglomerát

ekvimolární mechanická směs dvou druhů krystalů kdy každý z druhů obsahuje pouze jeden ze dvou enantiomerů obsažených v racemátu; proces tvorby racemického konglomerátu je nazýván spontánní resolucí, čisté enantiomery mohou být získány z konglomerátu tříděním (Pasteur)

racemická směs (obsoletní **nepovolený** termín)

označuje obě kategorie tj. ~~racemát~~ i racemický konglomerát

racemizace

je tvorba racemátu z původně chirální sloučeniny ve které je jeden enantiomer přítomen v přebytku

štěpení racemátů (resoluce)

dělení racemátů na složky (enantiomery) se nazývá resoluce

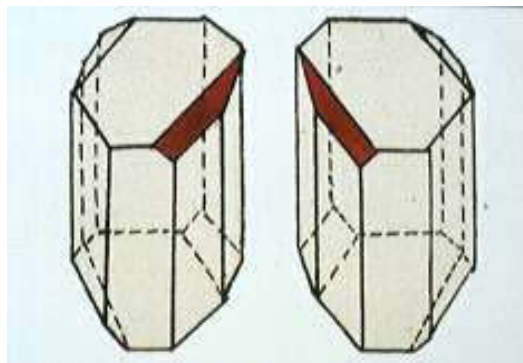
může být

spontánní (krystalizace, desintegrace jednoho enantiomeru)

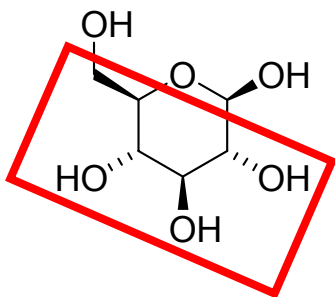
kinetická kdy jeden isomer vzniká nebo reaguje rychleji s chirálním činidlem (reagens, katalyzátor, enzym, mikroorganismus, rozpouštědlo, prostředí, *etc.*)



Louis Pasteur jako první rozdělil enantiomery kyseliny vinné z jejího racemického konglomerátu přebíráním krystalů pod mikroskopem



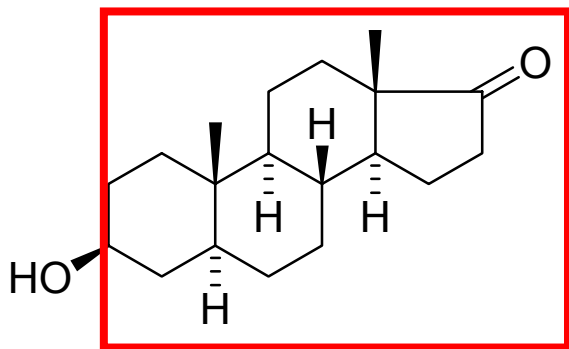
konfigurační předpony (cukry, steroidy ...)



GLUKO

β -D-glukosa

1*R*,2*R*,3*S*,4*S*,5*R*-6-hydroxymethyl-tetrahydro-pyran-2,3,4,5-tetraol



ANDROSTA

3 β -hydroxy-17-androstanon

5*S*,8*R*,9*S*,10*S*,13*S*,14*S*-3 β -hydroxy-10,11-dimethyl-
-hexadecahydro-cyclopenta[a]phenanthren-17-one

I-67-42

stereochemie cyklohexanu

židlička, vanička a zkřížená vanička (chair [čér], boat [bout], twist [tvist])

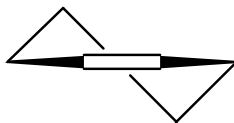
pokud jsou atomy 1, 2, 4 a 5 cyclohexanu umístěny koplánárně a když jsou atomy 3 a 6 na opačných stranách roviny je konformace (příslušející do gupy symetrie D_{3d}) zvána židlička (chair)

pokud má molekula cyclohexanu takovou konformaci, že nemá střed symetrie a má dvě roviny symetrie s tím, že jedna pólí rovinu vazeb mezi atomy 1 a 2 a mezi 4 a 5 a druhá prochází atomy 3 a 6 (které leží mimo rovinu a na téže straně roviny atomů 1, 2, 4 a 5), je konformace (se symetrií grupy C_{2v}) nazývána vanička (boat), která u cyklohexanu obecně představuje formu méně stálou

konformace s D_2 symetrií, jíž musí projít vanička při přechodu z jedné na druhou se nazývá zkřížená vanička



konformace šestičlenného kruhu z nichž čtyři vedle sebe ležící atomy jsou v rovině a oba zbývající každý na jedné její straně se nazývá poloviční židlička (half-chair [háfčér])

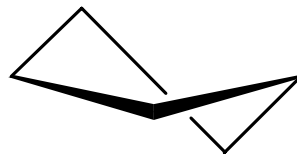


stereochemie cyklopentanu

v kruhu pětičlenném kruhu je konformace (se symetrií grupy C_s) ve které jsou čtyři atomy koplánární a jeden atom (chlopeň) leží mimo tuto rovinu nazývána obálkovou (envelope [envelop])



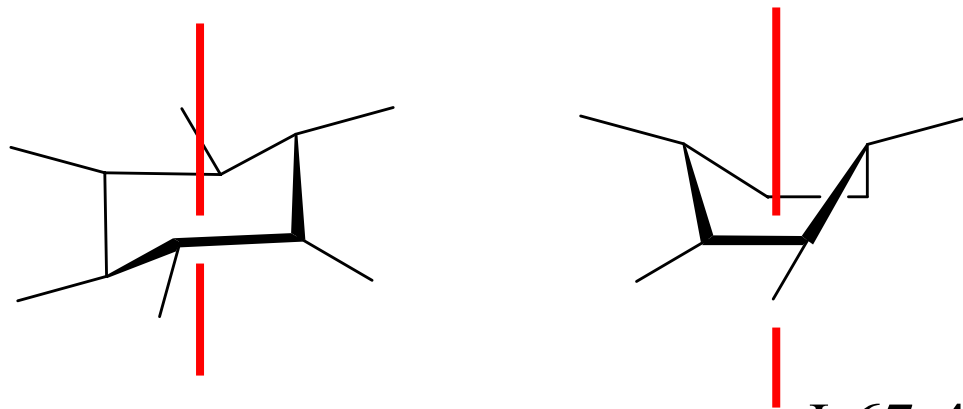
v pětičlenném kruhu mohou být dva atomy vychýleny jeden na jednu a druhý na druhou stranu roviny - taková konformace se nazývá zkřížená obálková (twist)



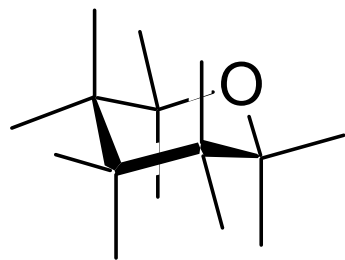
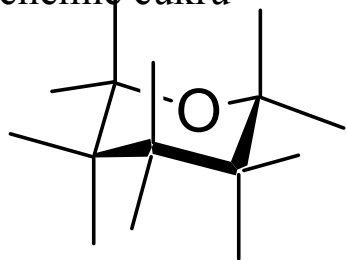
axiální a ekvatoriální substituenty



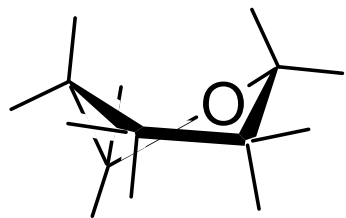
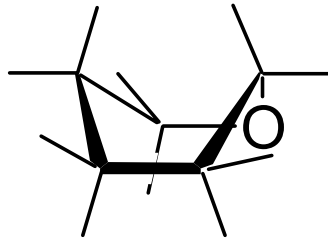
axiální substituenty vystupují z atomů kruhu přibližně rovnoběžně s osou
a ekvatoriální jsou na tuto osu přibližně kolmé



stereochemie cyklopentanu a cyklohexanu, axiální a ekvatoriální substituenty,
u chemie cukrů



židlička 4C_1 a 1C_4



vanička ${}^{1,4}B$
zkřížená vanička ${}^{1,4}S$

šestičlenné kruhy
židlička
vanička
položidlička
zkřížená vanička

chair	C
boat	B
half-chair	H
skew	S

ekvatoriální
axiální

pětičlenné
obálka
zkřížená obálka

envelope	E
twist	T

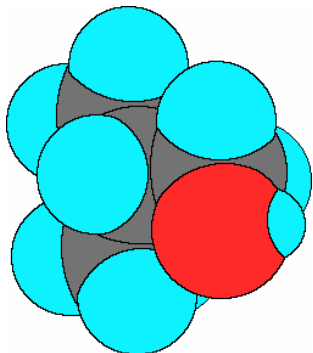
konstituce, konformace a konfigurace

konstituce - způsob pospojování atomů v molekule

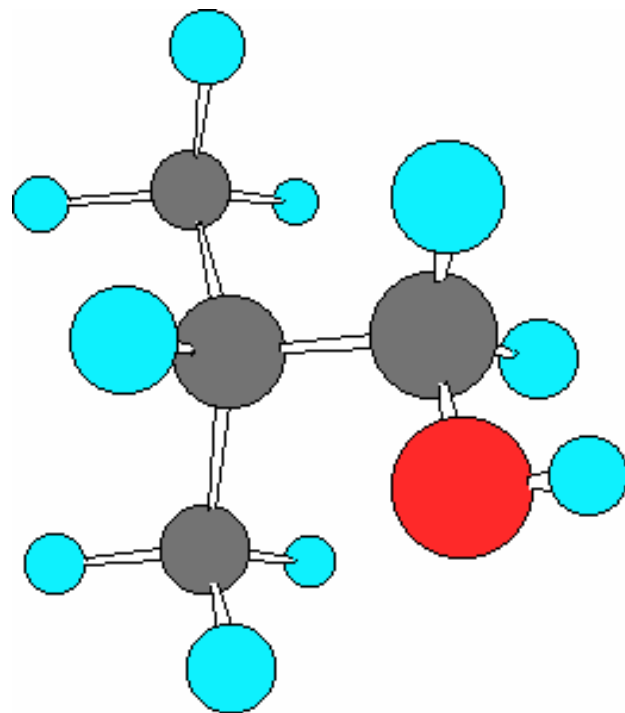
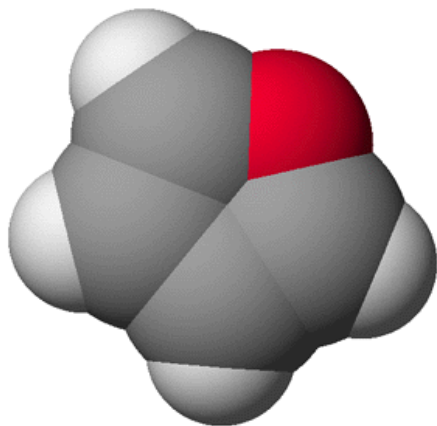
konformace - je vztah izomerů, které se od sebe liší velikostí rotace kolem vazby, velikostí tzv. dihedrálního úhlu

konfigurace - vzájemné prostorové uspořádání atomů v molekule, které nelze změnit otáčením kolem jednoduché vazby tzv. dihedrálního úhlu, ale jejím porušením a přestavbou

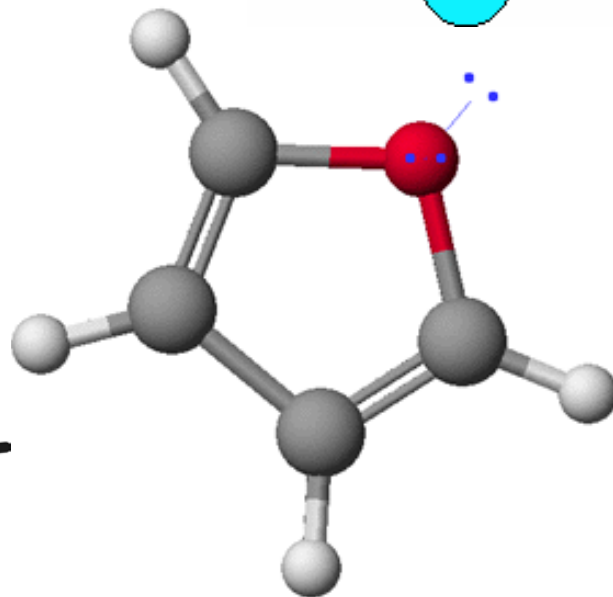
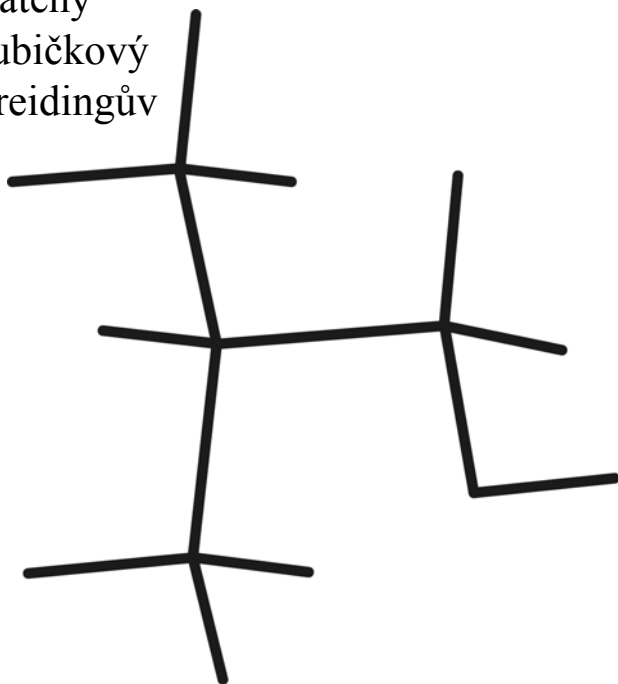
molekulové modely



kalotový



drátěný
trubičkový
Dreidingův



kuličkový

I-67-48

MOLEKULÁRNÍ MODELOVÁNÍ

Použití výpočetního aparátu v chemii, který umožňuje předpovědět s dostatečnou hodnověrností prostorové uspořádání molekul, respektive dokonce i jejich prostorové uspořádání při vzájemné interakci.

Molekulární mechanika, MM, popisuje energii molekuly použitím sady klasicky odvozených potenciálových energetických funkcí. Energetické funkce a parametry pro jejich hodnocení jsou známy jako silové pole.

MM používá:

- jádra a elektrony pojednané dohromady jako částice kulového tvaru
- vazby mezi nimi jsou nahrazeny harmonickými oscilátory
- nevazebné interakce mezi těmito částicemi jsou popsány energiemi za použití klasické mechaniky
- jsou použity individuální energetické funkce k popisu vazebného stretchingu, změny úhlů vazeb a úhlů torzních, ale i nevazebných interakcí, funkce jsou získány empirickými parametry
- souhrn interakcí dává prostorovou informaci o částicích, přičemž získané energie nemají absolutní význam (slouží ke srovnání)

MOLEKULÁRNÍ MODELOVÁNÍ

Semiempirické výpočty

Semiempirické výpočty řeší Hamiltonián některou z metod zjednodušujících toto řešení tak, aby bylo realisticky proveditelné.

Na nejnižší úrovni rozeznáváme jednoelektronové a vyšší metody.

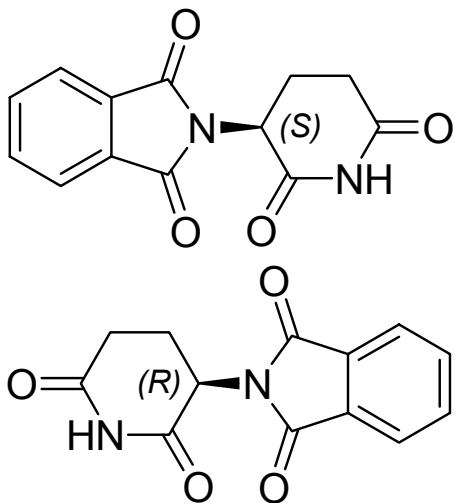
Z dvoelektronových metod se používají např. metody

- MINDO/3
- MNDO
- AM1
- PM3
- MNDO-d

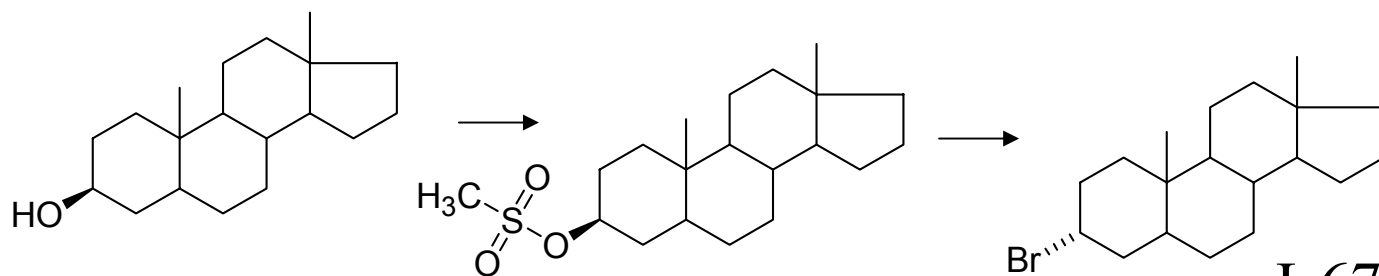
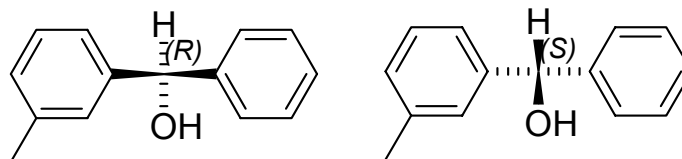
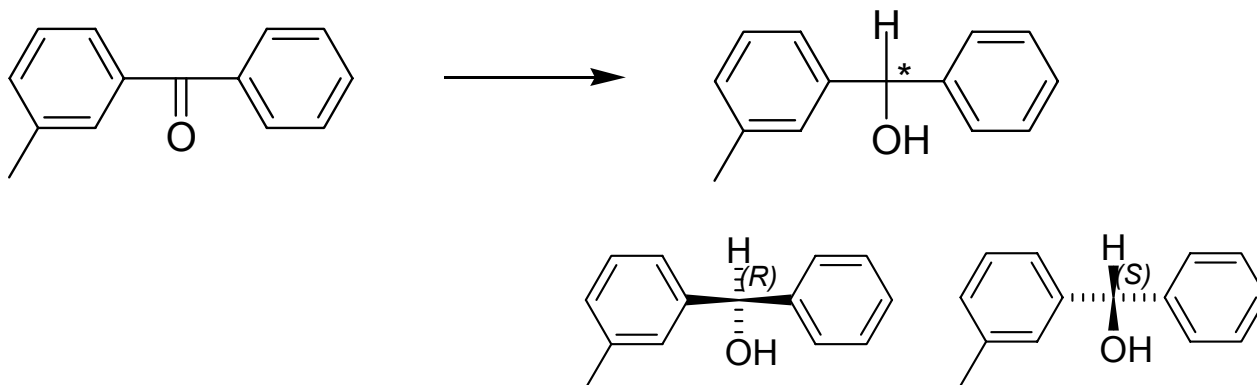
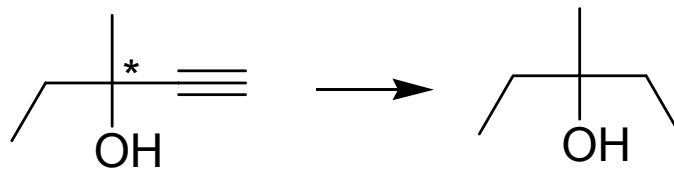
Ab Initio výpočty – omezené na menší molekuly, časově náročné.

vlastnosti stereoisomerů (Thalidomid)

Thalidomid je lék (nyní se používá např. na lepru) zavedený do praxe r. 1957 v Německu. Thalidomid byl indikován těhotným ženám k překonání potíží, m.j. jako sedativum. Bohužel, narodilo se ca. 10-20 tisíc postižených dětí. Nikdo netušil, že zatímco *R*-isomer je sedativní, *S*-isomer je teratogenní. Navíc se prokázalo, že za fyziologických podmínek kterýkoliv z isomerů racemizuje.



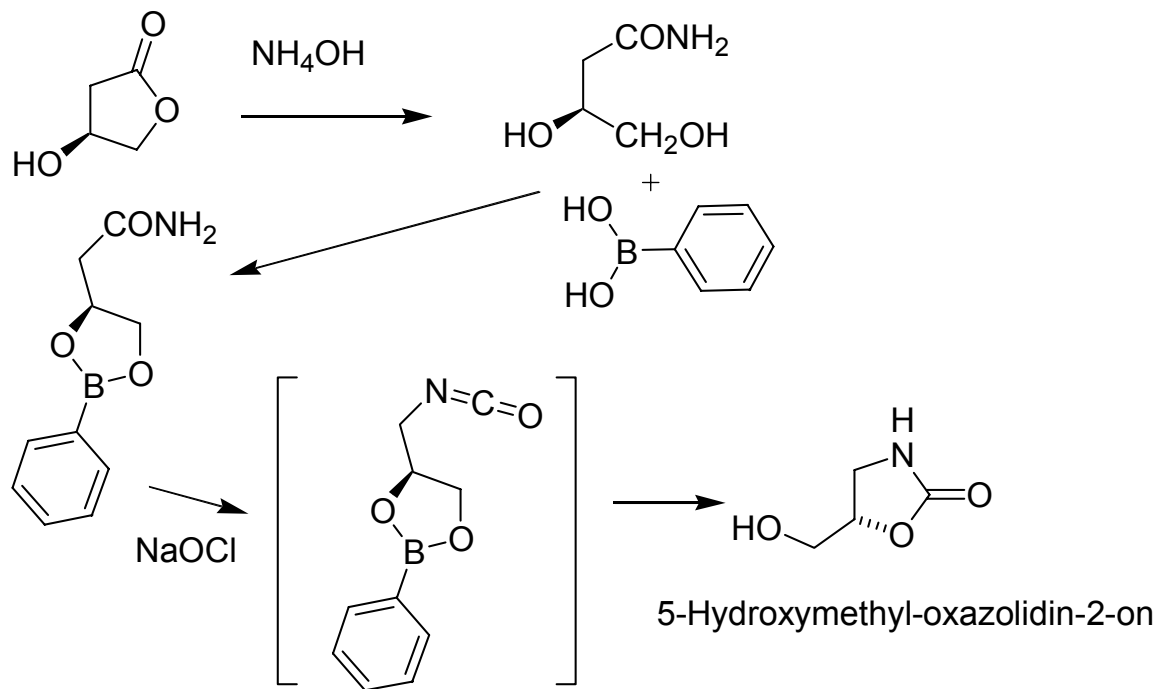
stereochemie reakcí



I-67-52

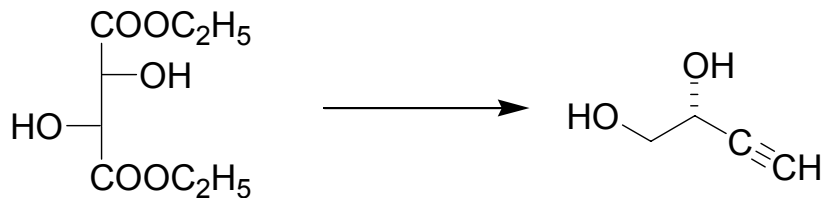
stereochemie reakcí

4S-4-hydroxy-dihydrofuran-2-on

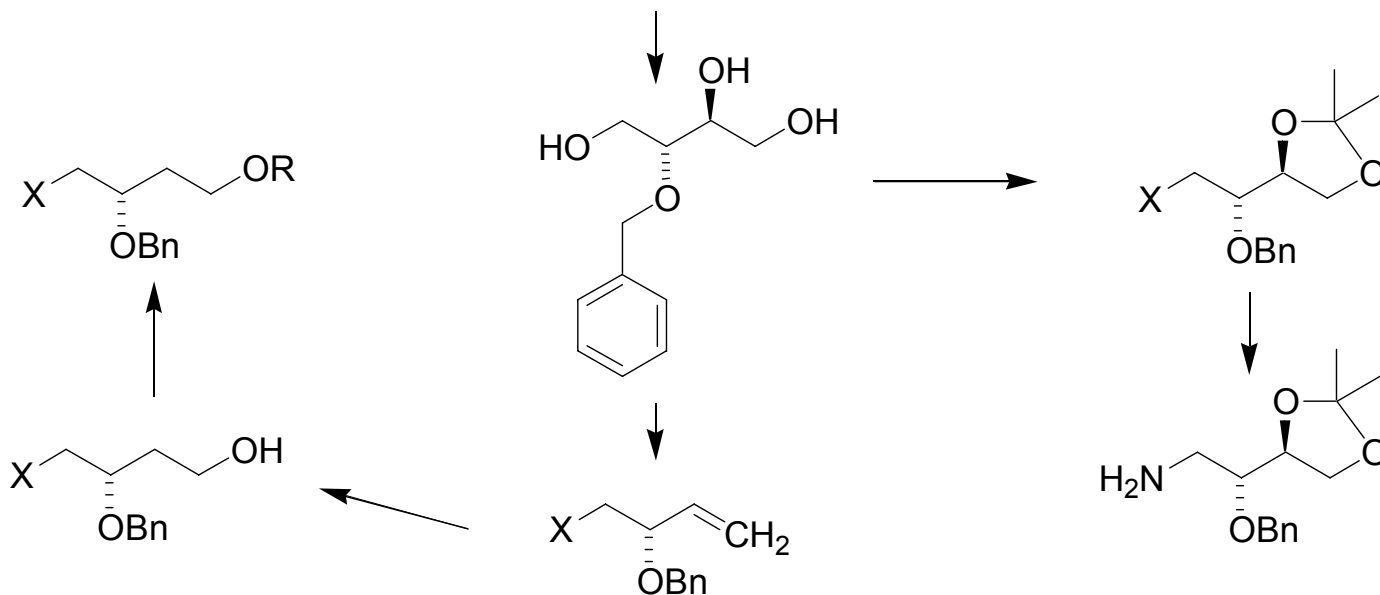


stereochemie reakcí

X= OH, I, N₃, NH₂
R= Me, Et, Bn

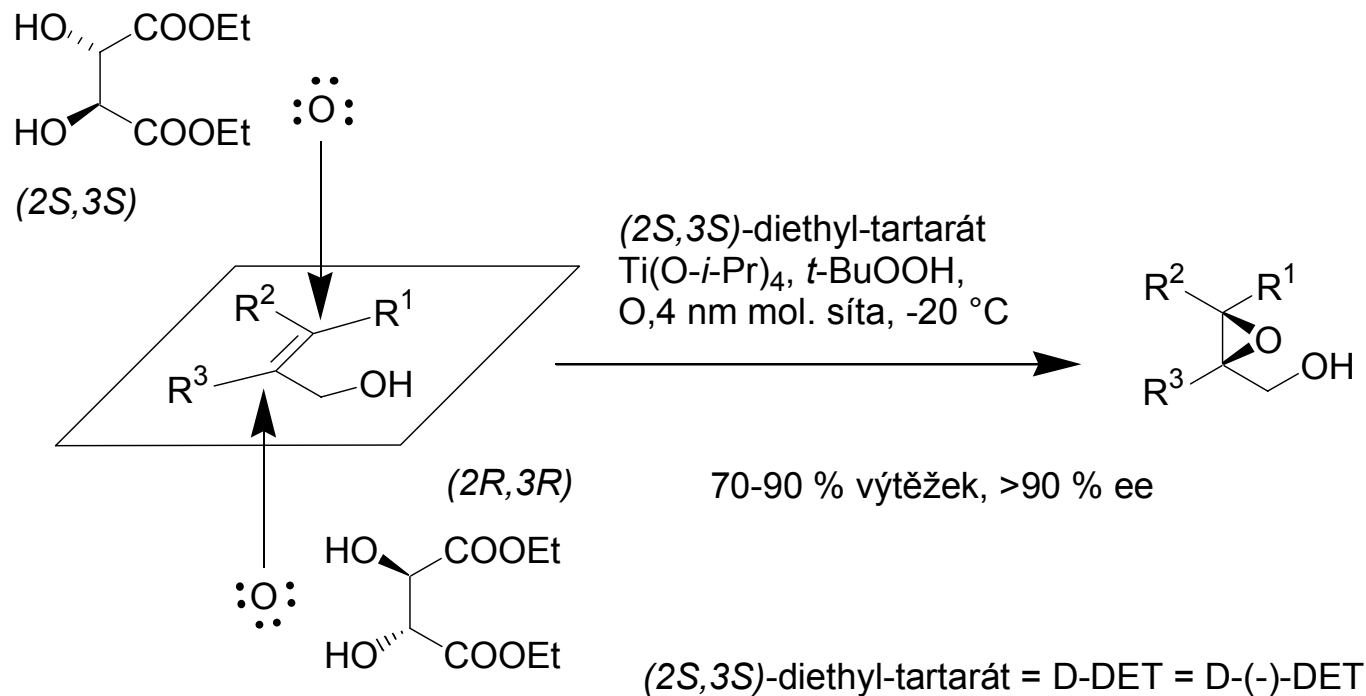


diethyl-L-tararát

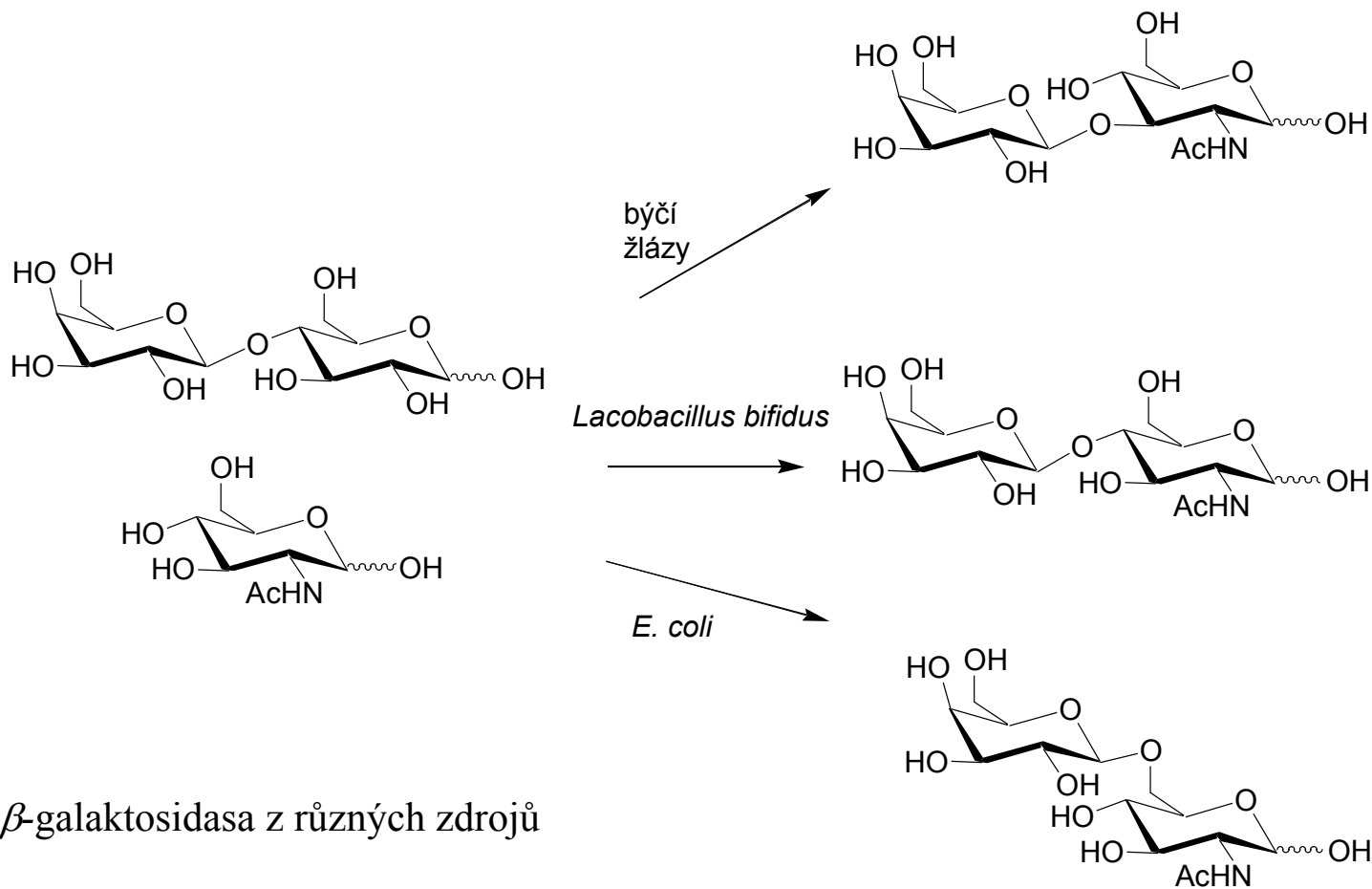


I-67-54

stereochemie reakcí



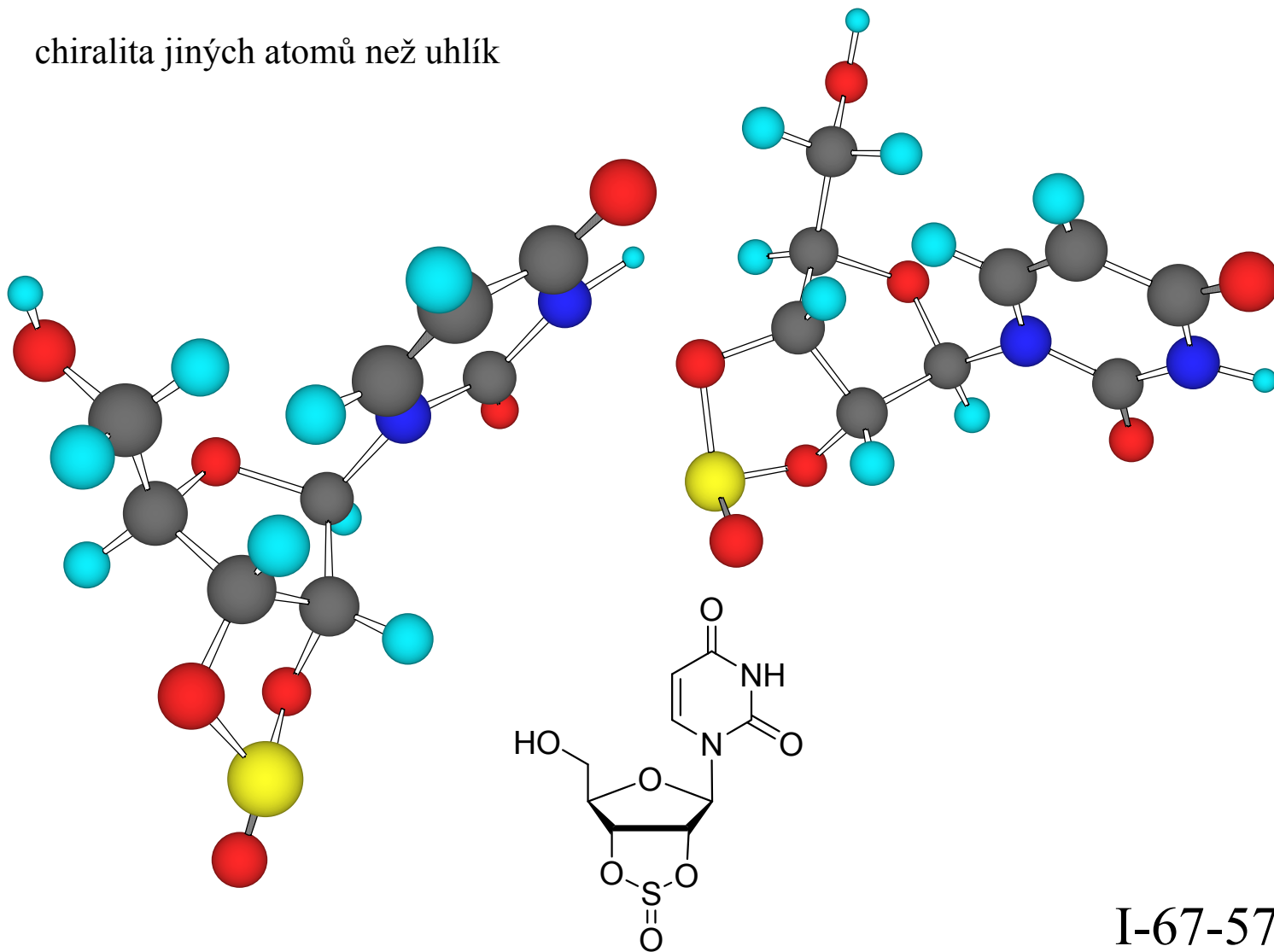
stereochemie reakcí



β -galaktosidasa z různých zdrojů

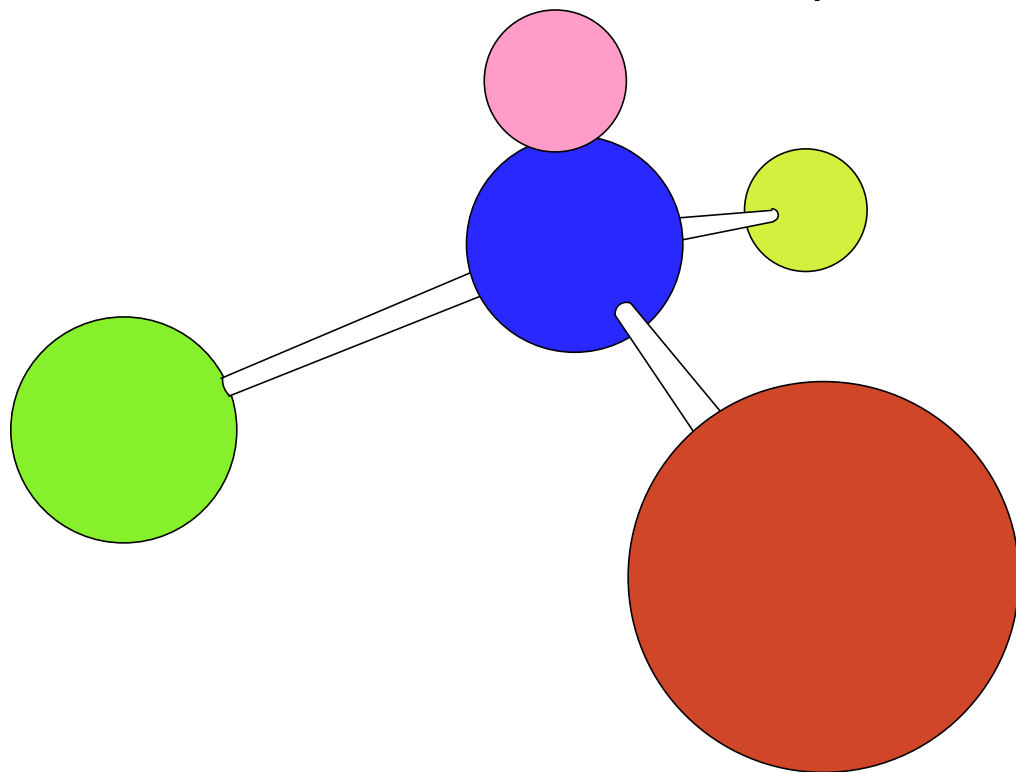
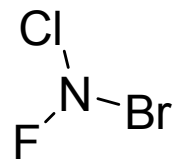
I-67-56

chiralita jiných atomů než uhlík

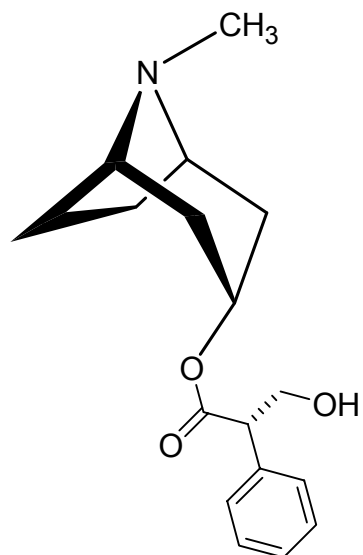


I-67-57

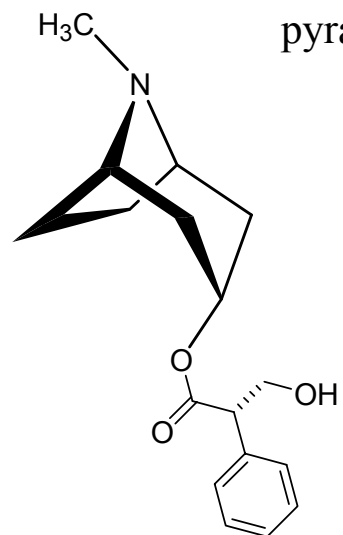
chiralita jiných atomů než uhlík



chiralita jiných atomů než uhlík



hyoscyamin



pyramidální inverze



Konec

nashledanou !

I-67-60