

Nesouměrné molekuly se vyznačují tím, že jejich zrcadlový obraz představuje odlišný útvar, který se nemůže krýt s původní molekulou. Takové sloučeniny jsou obvykle dvojicí látek, které se mají jako pravá ruka k levé. Polarizované světlo průchodem těmito molekulami podobně jako na závitě šroubu stáčí rovinu kmitů buď doprava, pak se tyto **látky** označují jako **pravotočivé (+)**, nebo doleva, pak se označují jako **levotočivé (-)**. Používáme pro ně názvu **optické izomery**, **enantiomery**, enantiomorfy. Názvu antipody se kterým se můžeme setkat v některých starších učebnicích se v moderní literatuře nepoužívá. Chemické vlastnosti i ostatní fyzikální vlastnosti enantiomerů jsou shodné (teplota tání, teplota varu, hustota, index lomu aj.).

K objasnění podstaty optické aktivity je třeba vymezení několika nezbytných pojmů:

Existuje-li látka (molekula), která postrádá jak **střed**, tak i **rovinu symetrie**, říkáme o ní, že je **dissymetrická**. Nemá-li objekt buď jen střed symetrie, nebo rovinu symetrie tj. jedno nebo druhé, nemusí být dissymetrický. Chybí-li ve sloučenině všechny prvky souměrnosti, včetně středu a roviny symetrie, je sloučenina **asymetrickou**.

Jednonásobná jednoduchá osa symetrie je nedostatečným kritériem, neboť takovou osu má každý předmět. Všechny asymetrické sloučeniny jsou dissymetrické a protože o většině jednoduchých dissymetrických sloučenin platí, že jsou asymetrické, bývají oba tyto pojmy zaměňovány.

Uvedené vymezení dissymetrie, i když se s ním v literatuře setkáváme, není přesné. Rovina symetrie i střed symetrie jsou dva zvláštní případy obecnějšího prvku souměrnosti, zvaného alternující osa symetrie nebo lépe **rotačně reflexní osa symetrie**. Správnější je tedy výpověď, že dissymetrická sloučenina je taková, která neobsahuje rotačně reflexní osy symetrie jakéhokoliv řádu, přičemž jednoduché rotační osy mít může.

K určení zda látka je schopná nebo není schopná mít enantiomery, je proto vhodnější zavedení pojmu **chiralita**. Je-li sloučenina (obecně objekt) chirální neznámá to, že musí mít enantiomery. A nejspolehlivějším způsobem zjištění chiralit je sestrojování modelu sloučeniny a jejího zrcadlového obrazu. Nekryjí-li se oba modely téže sloučeniny, je **sloučenina chirální**. Název chirální je odvozen od snad nejběžnějších objektů s touto vlastností kterými jsou vzájemně pravá ruka k levé (*chiro*s znamená řecky dlaň).

Naopak molekula, která nevykazuje existenci enantiomerů je **achirální**. Model takové látky je totožný s modelem jejího zrcadlového obrazu. Je to sloučenina se středem a rovinou symetrie a proto je symetrická.

**Enantiomery** jsou takové stereoizomery, které mají neztotožnitelný zrcadlový obraz.

**Diastereoizomery**, diastereomery jsou dvě nebo více látek, které jsou stereomery, ale nejsou enantiomery. Tato definice zahrnuje tzv. klasické diastereomery, což jsou stereoizomery, které mají více než jedno chirální centrum a které se liší v konfiguraci.

**Racemická konfigurace** se vyskytuje u takových sloučenin, které obsahují ekvatoriální množství obou enantiomerů. Může tvořit buď racemickou směs nebo racemickou sloučeninu. Ra-

cemická směs je mechanická směs dvou krystalických enantiomerů, racemická sloučenina je látka tvořící jednotlivé krystaly.

Zjišťování, zda může být organická sloučenina opticky aktivní, klade značné nároky na **prostorovou představivost** a proto se snažíme tento postup zjednodušit tím, že si všímáme pouze určitých prvků symetrie, jejichž přítomnost vylučuje optickou aktivitu látky. Je to osy symetrie, rovina symetrie a čtyřčetná alternující osa symetrie. Každý z těchto prvků může sám o sobě vyloučit optickou aktivitu látky.

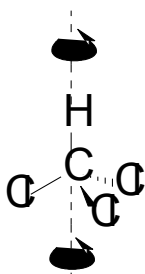
Alternující osa symetrie je ve skutečnosti postačující podmínkou, protože rovina symetrie je rovnocenná jednočetné alternující ose, střed symetrie dvojitě alternující ose symetrie. Střed symetrie má význam u cyklických sloučenin tvořených sudým počtem atomů.

Poněvadž stanovení uvedených prvků symetrie je značně náročné, je z hlediska didaktiky vhodné pro doplnění názornosti sestavit modely molekul i jejich zrcadlových obrazů. Je-li model sloučeniny s jejím zrcadlovým obrazem identický, nemůže být látka opticky aktivní.

Jako pomůcka pro odhalení chiralidy či achiralidy objektů (tedy nejenom chemických sloučenin) dobře poslouží oboustranné zrcadlo, o rozměrech ca 50 x 30 cm, které je umístěno ve stojánku tak, aby jej bylo možno postavit na lavici a to delší stranou. Žáci potom vkládají různé párové objekty z každé strany zrcadla. Jeden nechají stát (v klidu) a druhým otáčejí a pokouší jej dostat do polohy, kterou první předmět vykazuje v zrcadle. Pokud se to podaří, ověří, že druhý objekt v zrcadle je totožný s objektem prvním. Pokud se to, přes veškerou snahu nezdaří, může žák považovat zkoumaný objekt za chirální.

Rozdíl mezi jednoduchou osou symetrie a alternující osou symetrie si vysvětlíme na následujících příkladech. Jednoduchá osa symetrie je osa, která prochází látkou a vyvolává strukturu identickou strukturu při začátku otáčení otáčením kolem osy o  $360/n$ . Četností osy rozumíme počet postavení předmětu v žádané poloze během jedné otáčky o  $360^\circ$ . Obecně u  $n$ -četné osy musíme  $n$ -krát během jedné otáčky o  $360^\circ$  získat původní obraz

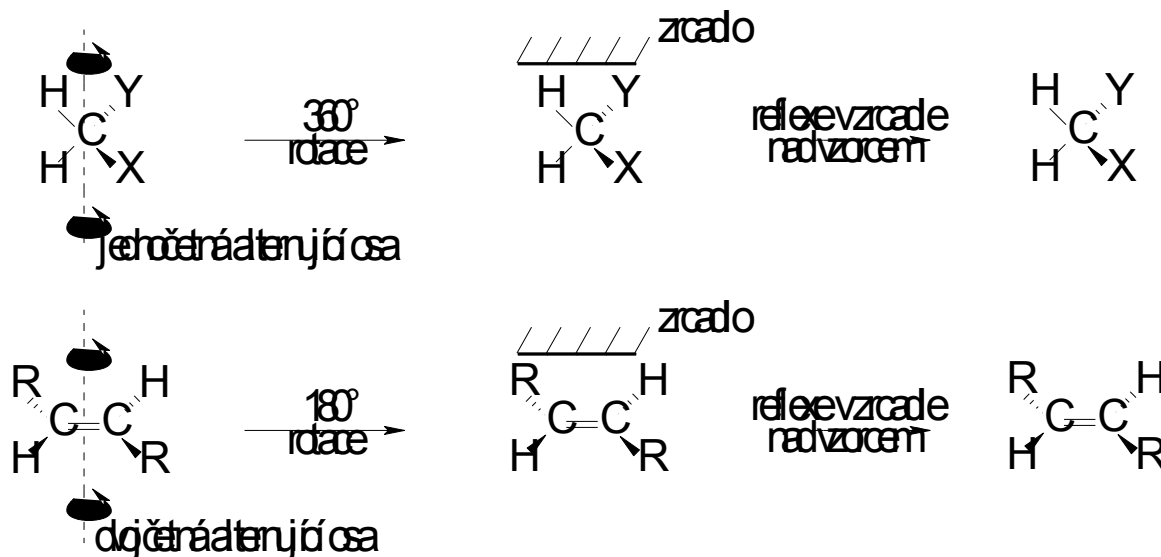
U čtyřčetné osy symetrie musíme molekulu otočit o  $90^\circ$ , abychom získali identický obraz, u trojčetné osy o  $120^\circ$ , u dvojitě osy symetrie o  $180^\circ$  a u jednočetné o  $360^\circ$ .



*Obrázek: C-H vazba v chloroformu je shodná s tříčetnou jednoduchou osou symetrie. Identický obraz se opakuje při každém otočení o  $120^\circ$  kolem osy,  $n = 3$ .*

Alternující osy symetrie (rotačně reflexní osa symetrie) je identifikována následující operací přeměnění počátečního objektu v identické uspořádání:

1. rotace molekuly kolem osy (procházející molekulou) o úhel  $360^\circ/n$ .
2. je sledována reflexí této nové struktury v rovině kolmé k rotační ose, například



Obrázek: Schématické znázornění operací symetrie.

Poznámka: zrcadlené struktury na konci schémat byly přeneseny z polohy v zrcadle.

Měření optické aktivity provádíme na přístroji zvaném **polarimetr**, jehož pomocí stanovíme **směr** a **velikost otočení** čili **rotaci** roviny polarizovaného světla, nejčastěji se vzorkem látky v roztoku. K porovnání otáčivosti různých opticky aktivních látek se tyto látky charakterizují specifickou otáčivostí. **Specifická otáčivost** se vztahuje vždy na určitou teplotu a vlnovou délku. Nejčastěji se používá monochromatické světlo žluté sodíkové D-čáry. Specifická otáčivost  $[\alpha]$  je dána vztahem

$$[\alpha]_D^t = \alpha \frac{100}{l \cdot c}$$

kde  $\alpha$  je kladná nebo záporná hodnota otáčivosti měřeného vzorku roztoku;  $l$  je délka použité trubice (kyvety), v níž se měření provádí a udává se v dm;  $c$  je koncentrace optického izomeru v gramech na 100 ml roztoku;  $D$  je vlnová délka použitého světla (tj. D-čára sodíkového světla, a to 586,3 nm);  $t$  je teplota, při níž je měření prováděno.

**Molární otáčivost** je konstanta získaná násobením hodnoty specifické otáčivosti relativní molekulovou hmotností sloučeniny a dělením stem.

Jako velmi užitečné – z hlediska zkoumání struktury látek – se ukázala měření hodnot optické otáčivosti v závislosti na měnící se vlnové délce použitého rovinně polarizovaného světla.

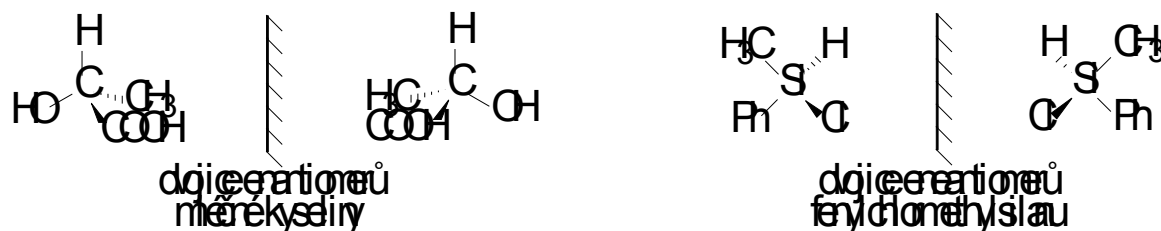
Tato metoda se označuje jako optická rotační disperze (ORD) a ze získaných křivek lze usuzovat v určitých případech na konformace a konfigurace zkoumaných organických sloučenin.

Vztahy mezi symetrickými vlastnostmi, chiralitou a optickou aktivitou je možno zpřehlednit v následující tabulce:

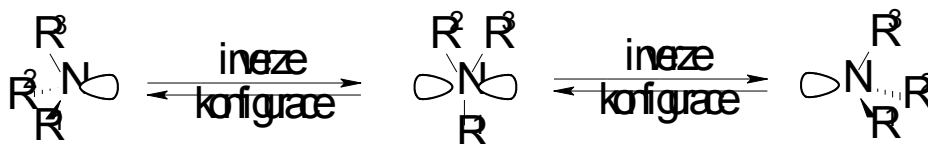
Jednoduchá osa	Alternující osa	Symetrie objektu	Chiralita objektu	Optická aktivita
existuje	existuje	symetrický	achirální	žádná
chybí	existuje	symetrický	achirální	žádná
existuje	chybí	dissymetrický	chirální	obvykle ano
chybí	chybí	asymetrický	chirální	obvykle ano

### 7.1. Opticky aktivní látky s uhlíky jako centry chiralidy

Všechny jednovazebné a dvojjazné atomy nesoucí substituenty jsou symetrické podle roviny a proto nemohou způsobit asymetrii molekuly. Trojjazné a čtyřjzonné atomy, které mají dva stejné substituenty, jsou rovněž symetrické podle roviny. Jenom trojjazné a čtyřjzonné atomy, které mají všechny substituenty různé, nemají rovinu symetrie a proto mohou (ale nemusí) způsobit asymetrii celé molekuly a tím zároveň i možnosti existence dvojice enantiomerů. Vzorec takové chirální sloučeniny odvodíme nejjednodušším způsobem tak, že vazby centrálního atomu v  $sp^3$  hybridizaci obsadíme rozdílnými substituenty, jak ukazuje následující obrázek.



Obrázek: Dvojice enantiomerů kyseliny mléčné a fenylchlormethylsilanu.

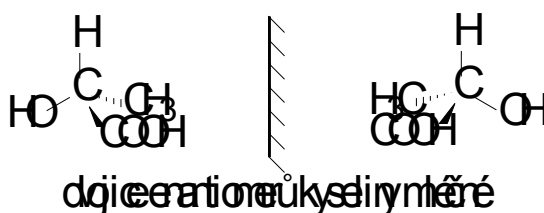


Obrázek. Změna konfigurace terciárních aminů.

Dusík terciárních aminů je rovněž tetrahedrální, poněvadž čtvrtou valenci představuje volný elektronový pár. Přesto se dosud nepodařilo připravit opticky aktivní sloučeninu, kde by na dusíkovém atomu byly vázány tři rozdílné substituenty. Vlivem přítomnosti poměrně pohyblivého elektronového páru na dusíku nejsou konfigurace na dusíkovém atomu dostatečně stabilní. Tento amin při

laboratorní teplotě mění svou konfiguraci tak rychle, že se nepodařilo takovou sloučeninu izolovat. Pouze ve vzácných případech, kdy byly substituenty ve svých polohách drženy tuhou kostrou celé molekuly (u tzv. Trogerových bazí) se podařilo připravit dusíkaté enantiomery terciárních bazí.

Klasickým případem **opticky aktivní látky s jedním uhlíkovým atomem** jako centrem chiralidy, přebíraným z učebnice do učebnice, je **kyselina mléčná**. V této molekule atom uhlíku, podle staršího názvosloví nesprávně nazývaný „asymetrickým uhlíkem“ je nejčastějším centrem asymetrie molekuly, centrem chiralidy a tedy i optické aktivity.



Obrázek: Kyselina mléčná – učebnicový příklad chirální sloučeniny.

Nesmíme zapomínat, že užívání obrátů asymetrické centrum, chirální centrum, apod. jsou jenom vžitými způsoby přebíranými z učebnic. Co je skutečně **chirální, je okolí tohoto atomu, ne on sám**.

Substituenty na uhlíkovém atomu mohou být uspořádány v zásadě dvojím způsobem: doprava a doleva, tedy v podobném smyslu, jako pravý a levý závit nebo spirála, což jsou typické chirální objekty.

Molekuly s jedním centrem chiralidy se proto vyskytují ve dvou enantiomerních formách a vytvářejí dvě látky stejných fyzikálních vlastností, ale s optickou aktivitou opačného smyslu.

Protože absolutní hodnota otáčivosti je v obou případech stejná, je směs stejných množství obou enantiomerů opticky neaktivní, aktivita jednoho je rušena aktivitou druhého. Produkt se pak označuje jak už bylo řečeno **racemátem**.

Pokud má molekula jenom jedno centrum chiralidy, je bez výjimky chirální a platí o ní vše, co bylo o optické aktivitě uvedeno. Je-li v molekule více center chiralidy, nemusí uvedené z předchozí věty býti pravdou. Jen počet konstitučně shodných individuů se s každým dalším centrem chiralidy zvětšuje. Má-li sloučenina s jedním centrem chiralidy dva stereoizomery, bude mít sloučenina se dvěma centry chiralidy již čtyři stereoizomery, tedy  $2^n$  s  $n$  centry chiralidy.

Při studiu optické izomerie látek se dvěma a více centry chiralidy nastávaly potíže s názvoslovím a stanovením tzv. absolutní konfigurace, jelikož mezi prostorovým uspořádáním atomů v molekule a optickou otáčivostí není jednoduchý vztah.

Pro stanovení absolutní konfigurace látek s jedním chirálním centrem byl zvolen nejjednodušší sacharid, glycerinaldehyd, pro látky se dvěma chirálními centry další dva vyšší sacharidy threosa a erythroasa. Poněvadž ani tato symbolika nevyhovovala, dohodli se chemici vyjadřovat abso-

lutní konfiguraci všech takových systémů pomocí Cahnova-Ingoldova-Prelogova **R,S-systému**, podle kterého se každé centrum chiralidy označuje separovaně.

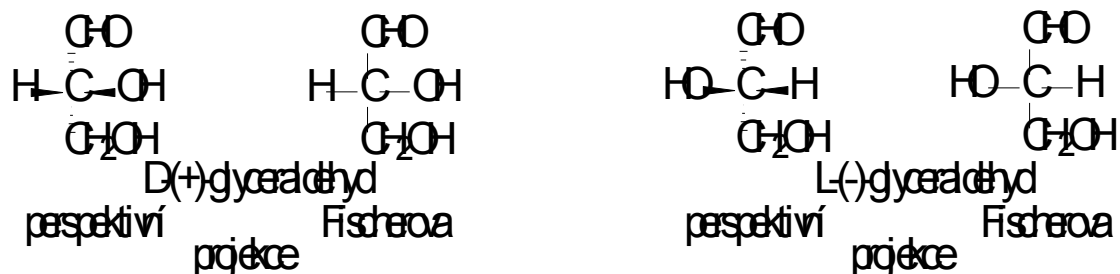
Proto bude nutné, i když to odporuje didaktickým principům, zmínit se ve stručnosti o konfiguraci opticky aktivních látek CIP-R,S-systému dříve než přistoupíme k výkladu látek se dvěma chirálními centry.

## 7.2. Způsoby stanovení konfigurace opticky aktivních látek

Zjištění, že opticky aktivní sloučeniny stáčí rovinu polarizovaného světla doprava (+) nebo doleva (-) nám ještě neprozrazuje prostorové uspořádání atomů kolem center chiralidy. Vztah mezi prostorovým uspořádáním atomů v molekule (konfigurací) a optickou otáčivostí není jednoduchý. Bylo zjištěno, že optická otáčivost se mění například s koncentrací, s pH apod. Změnou pH se například mění nejen absolutní hodnota optické otáčivosti, ale i směr otáčení aminokyselin. Proto se opticky aktivní látky charakterizovaly ne podle otáčivosti, ale podle podobnosti prostorového rozložení atomů nebo atomových skupin kolem chirálního centra. Vystižení vztahů mezi látkou a jejím modelem, resp. prostorovým nebo projekčním vzorcem molekuly označujeme jeho stanovení relativní a absolutní konfigurace. Ještě v polovině minulého století bylo možno určovat konfiguraci sloučenin pouze ze vztahů k podobné sloučenině, která byla zvolena jako základ, a odtud vznikl pro chemiky známý termín korelace, tj. přiřazování. Základním sloučeninám byla přisouzena konfigurace podle vhodně zvolených standardních látek a tak vznikaly korelační řady, mezi nimiž dlouho nebyly známé žádné vztahy.

Pro stanovení konfigurace cukrů byl jako standard zvolen **glyceraldehyd** (jako sloučenina s jedním centrem asymetrie), **threosa** a **erythroza** jako látky se dvěma centry asymetrie a další aldosa pro látky složitější. Z názvů těchto aldosa po odtržení sufixu -sa byla vytvořena nomenklaturní předpona, označující konfiguraci, např. *threo-*, *erythro-*, *ribo-*, *xylo-*, *talo-*, *gluko-* apod.

Pro stanovení konfigurace přirozených  $\alpha$ -aminokyselin byl jako standard zvolen serin. Pomocí difrakce paprsků X bylo prokázáno, že prostorový vzorec D-(+)-glyceraldehydu i L-(+)-serinu vyjadřuje skutečné rozložení skupin kolem centra symetrie, takže všechny vzorce určené vztahem k těmto dvěma sloučeninám vystihují přímo absolutní konfiguraci sloučenin.

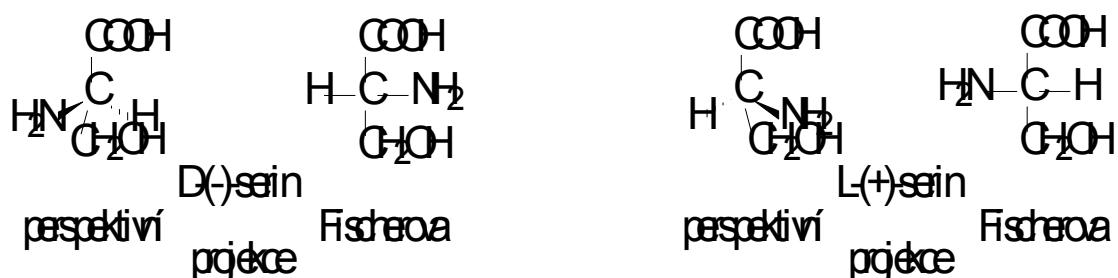


Obrázek: Stereoizomery glyceraldehydu v perspektivní a Fischerově projekci.

Způsob projekce vzorců navrhl Fischer (odtud **Fischerova projekce**), způsob konvence je velmi přísný a dovoluje jen jediný způsob znázornění molekuly. Uhlíkový řetězec se umístí na svislou přímku, přičemž uhlík s nejvyšším oxidačním stupněm je nahoře. Vazby C-C ustupují od asymetrického centra dozadu (promítají se ve svislé přímce), ostatní dvě valence směřují dopředu k pozorovateli, protínají se vodorovně (jedna vpravo, druhá vlevo).

Všechny sloučeniny, které mají na asymetrickém centru konfiguraci D-glyceraldehydu zařazujeme do D-řady, sloučeniny s konfigurací L-glyceraldehydu do L-řady.

Jak bylo řečeno, pro přirozené  $\alpha$ -aminokyseliny byl za základ vzat pravotočivý enantiomer **serinu**. Ostatní aminokyseliny se potom označují symboly D- nebo L- podle toho, se kterým enantiomerem serinu mají shodně položenou aminoskupinu ve Fischerově projekci, ovšem opět za předpokladu, že karboxylová funkce bude umístěna nahoře.



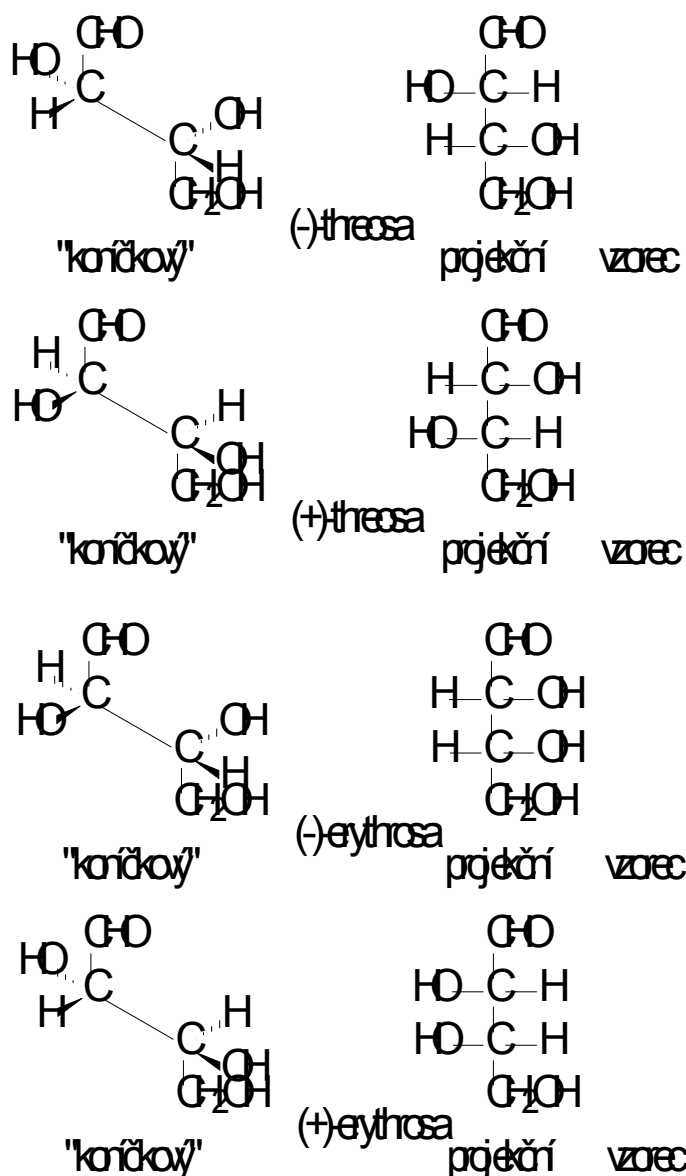
Obrázek: Fischerova a perspektivní projekce serinu.

Uvedené označení konfigurace cukrů a  $\alpha$ -aminokyselin je mezinárodně závazné.

Při projekci modelů molekul obsahujících dvě chirální centra uhlíků, do Fischerových projekcí, posuzujeme každé chirální centrum zvlášť. Projekční (konfigurační) vzorce upravíme z tzv. „koničkové formy“ tak, že symboly uhlíkových atomů ležících v jedné rovině otočíme k sobě tak, aby C-C vazby uhlíkatého řetězce směřovaly od nás a ležely ve svislé přímce. Každý uhlík posuzujeme ze strany tupého úhlu a substituenty na obou chirálních uhlících vyznačíme na tu stranu, na které ji vidíme.

Threosa a jí podobné *threo*-formy jiných látek se dvěma chirálními centry jsou diastereomery existující v enantiomerních formách. Erythroza a jí podobné *erythro*-formy jiných sloučenin jsou diastereomery existující v enantiomerních formách.

Mimo oblast chemie cukrů a aminokyselin nelze této nomenklatury důsledně používat, protože by bylo třeba dlouhé řady těžko přehledných konvencí, podle nichž by se musela napřed molekula orientovat, aby bylo možné jednoznačně vybrat Fischerovu projekci a řady dalších konvencí, které by určovaly, který ze dvou substituentů je tím substituentem, jehož polohu srovnáváme s polohou hydroxylové skupiny ve standardu (glyceraldehydu, serinu apod.). V odborné literatuře se dnes proto výhradně používá k vyznačení absolutní konfigurace všech látek (sacharidy a aminokyseliny nevyjímaje) jednoduššího a osvojitelnějšího **Cahnova-Ingoldova-Prelogova R,S-systému**.



Obrázek: „Koníčkové“ a projekční vzorce enantiomerů threosy a erythrosy.

Označení konfigurace vychází přímo z molekulového modelu, takže není třeba žádných pravidel pro projekci, symbol je možné odvodit i ze vzorce, známe-li jeho vztah k modelu. Každé asymetrické centrum se označuje zvlášť a sloučenina dostane tolik stereochemii určujících prefixů, kolik má center chiralit. Měřením zjištěná otáčivost (+) a (-) obecně nemusí souhlasit s absolutní konfigurací (*R* pochází z latinského *rectus*, pravý; *S* z latinského *sinister*, levý).

*R,S*-systém je založen na smluvním přisouzení priorit (prvenství, přednosti) substituentů kolem chirálního centra podle vymezených pravidel.

Substituenty seřadíme podle klesající priority, nejvyššímu přiřadíme nejvyšší prioritu 1, nižším postupně 2, 3 a 4. Ze skupin 1, 2 a 3 vytvoříme myšlený trojúhelník, čtvrtý substituent směřuje dozadu za chirální centrum, jak naznačují následující obrázky stanovení absolutní konfigurace u glycerinaldehydu a serinu.



Pořadí prvních tří substituentů podle klesající priority pak má souhlasný smysl *R* nebo opačný *S* se smyslem otáčení hodinových ručiček.

Pravidla pořadí substituentů CIP-pravidla:

1. Skupina s vyšším protonovým číslem atomu, vázaného bezprostředně na chirální centrum, předchází skupinu připojenou atomem s nižším protonovým číslem.
2. Jsou-li na chirálním atomu vázané skupiny prostřednictvím dvou atomů téhož prvku, např. OH, OCH<sub>3</sub> apod., rozhoduje protonové číslo v pořadí druhého atomu skupiny; tedy O-C má přednost před O-H.
3. Násobně vázané atomy jsou považovány za ekvivalentní dvěma, třem jednoduše vázaným atomům. Například karbonylová funkce C=O se počítá jako by na C byly vázány dva atomy kyslíku jednoduchými vazbami; nitrilová funkce C≡N se určuje jako by na C byly jednoduchými vazbami navázány tři atomy dusíku.
4. Jsou-li dva atomy stejného protonového čísla, ale jsou to izotopy, pak izotop s vyšší atomovou hmotností má vyšší prioritu.
5. Objektem s nejnižší prioritou je volný elektronový pár, má tedy nižší prioritu než atom vodíku.

Příklad: Stanovení priority skupin v molekule glycerinaldehydu a určení absolutní konfigurace jeho enantiomerů.

V glycerinaldehydu je chirální uhlík přímo vázán s kyslíkem, dvěma uhlíky a vodíkem

	O	C	C	H
protonové číslo	8	6	6	1

pro CH=O druhá řada

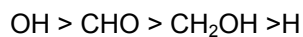
$$1 + 8 + 8 \quad \text{tedy celkem } 17$$

pro CH<sub>2</sub>O(H) 1 + 1 + 8

tedy celkem 10

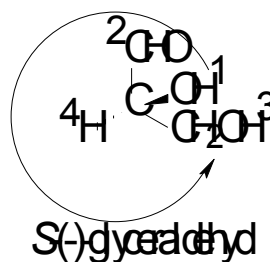
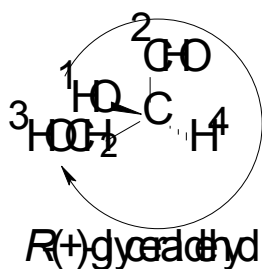
z uvedeného vyplývá, že CH=O

skupina je nadřazená CH<sub>2</sub>O skupině a pořadí substituentů na chirálním centru glycerinaldehydu je

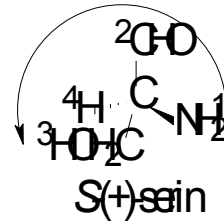
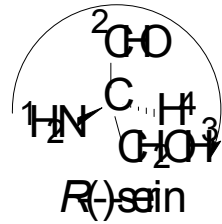


čili  $1 > 2 > 3 > 4$

Určení absolutní konfigurace je pak přehledně naznačeno na obrázku.



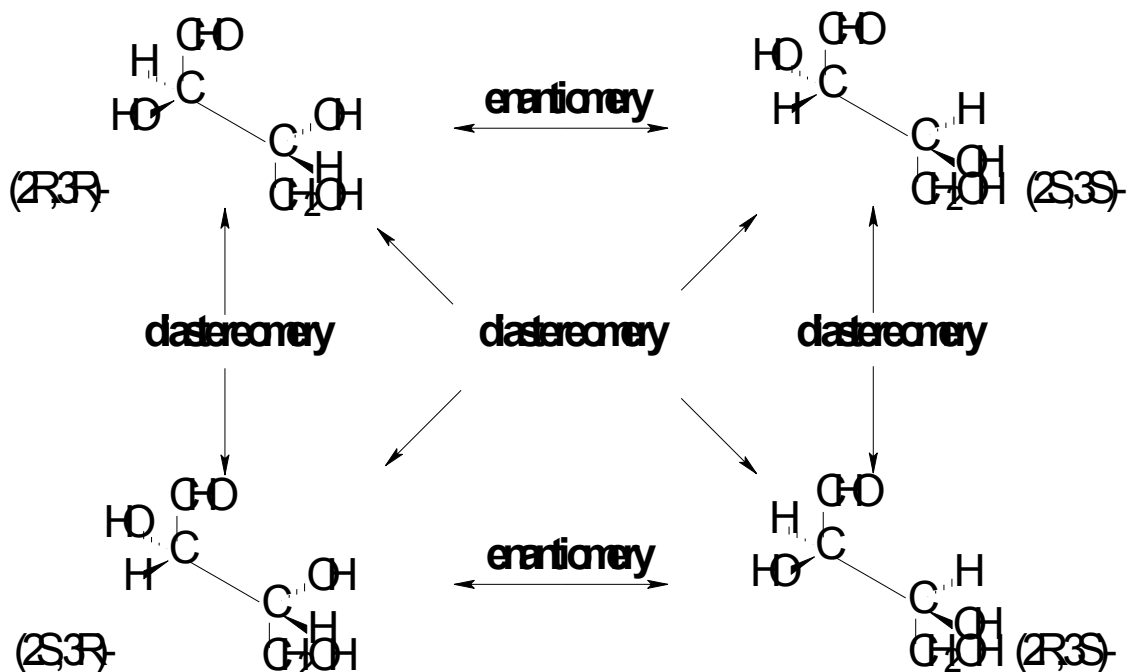
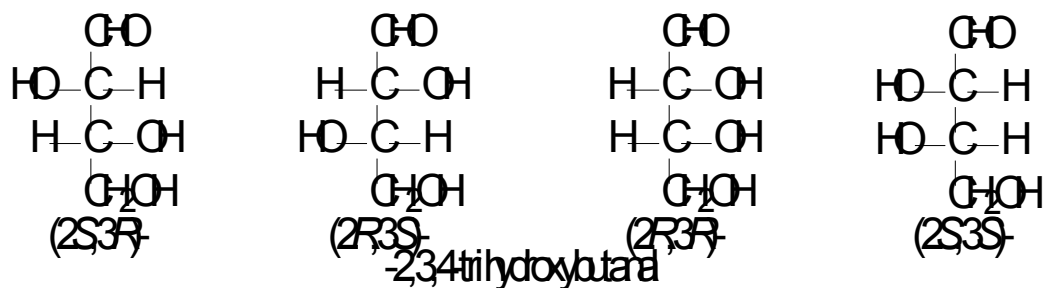
Příklad: Stanovení priority funkčních skupin v molekule serinu a určení absolutní konfigurace jeho enantiomerů. Provádíme obdobným způsobem jako v předcházejícím případě. Pořadí substituentů je potom  $\text{NH}_2 > \text{COOH} > \text{CH}_2\text{OH} > \text{H}$  čili  $1 > 2 > 3 > 4$



Všimneme si nyní organické molekuly se dvěma chirálními centry. Jedno centrum označíme A, druhé B; každé centrum chiralidy může mít konfiguraci R nebo S, takže kombinací mohou vzniknout čtyři optické izomery:

Z těchto čtyř stereo izomerů jsou dva páry enantiomerů 1, 2 a 3, 4. Látky 1 a 2 v porovnání s látkami 3 a 4 nejsou enantiomery, ale diastereomery a odlišují se od sebe kromě optické otáčivosti i některými dalšími vlastnostmi.

Příklad: Stereochemické vztahy v molekule 2,3,4-trihydroxybutanalů s určením absolutní konfigurace na stereogenních centrech.



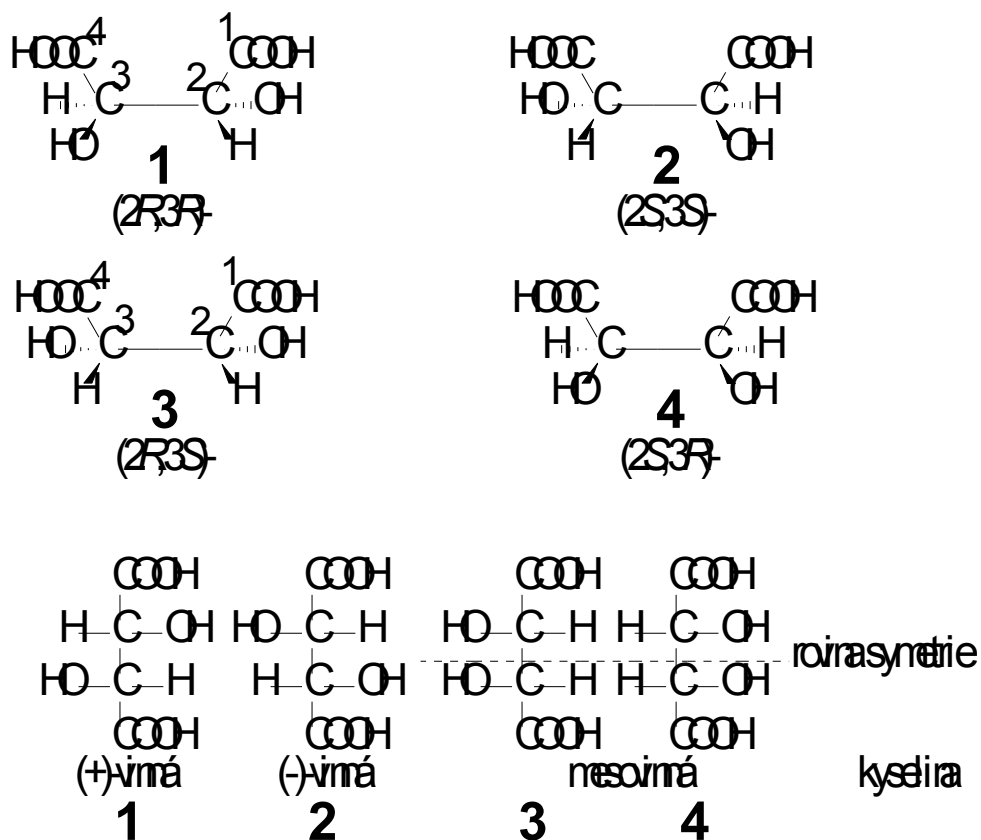
Látky 1, 2 a 3, 4 poskytují dvě racemické modifikace. případně, že molekula obsahuje dvě centra chiralit, ale na asymetrických centrech jsou stejné substituenty, může mít molekula jako celek v určitém uspořádání rovinu symetrie a stát se opticky inaktivní (*meso*-forma). Důvod pěkně vyplývá z obecného schématu:



Sloučeniny 1 a 2 jsou enantiomery, ale formy 3 a 4 jsou totožné. V prostorovém uspořádání kolem center chiralit formy 3 a 4 má molekula rovinu symetrie, stává se opticky inaktivní. Takové stereochemické vztahy označujeme termínem *meso*-forma a sloučeninu můžeme nazvat **mesosloučeninou**. Na rozdíl od racemátů nelze *meso*-formu štěpit na enantiomery (její optická aktivita je nulová).

První dva izomery 1 a 2 jsou opticky aktivní a vytvářejí racemickou modifikaci. Určení absolutní konfigurace a vyjádření stereochemických vztahů si uvedeme opět na učebnicovém příkladu kyseliny vinné.

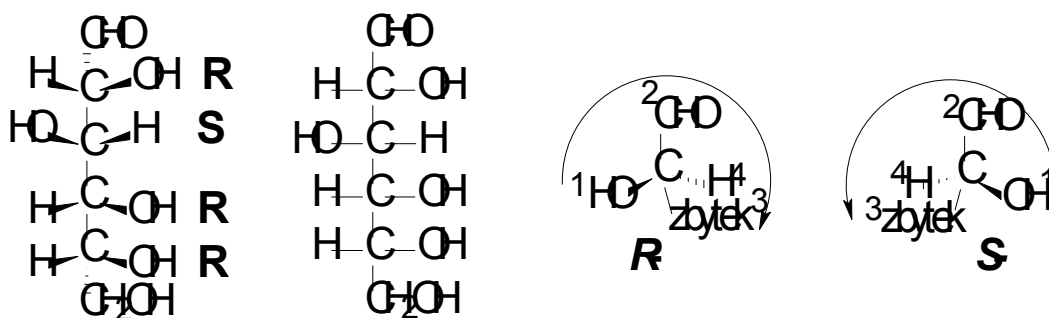
Příklad: Stereochemické vztahy v molekulách kyseliny vinné.



(+)-vinná kyselina je ekvivalentní (2R,3R)-vinné kyselině,  
 (-)-vinná kyselina je ekvivalentní (2S,3S)-vinné kyselině,  
 meso-vinná kyselina je ekvivalentní (2R,3S)-, případně (2S,3R)-vinné kyselině

Absolutní konfiguraci molekuly s větším počtem chirálních center je možno nejlépe znázornit z modelu, případně strukturního vzorce. Nemáme-li k dispozici ani model, ani strukturní vzorec, můžeme použít ke stanovení konfigurace i Fischerova projekčního vzorce, a to pomocí konverze. Podle tohoto pravidla pootočíme vzorec tak, aby nejmenší substituent směřoval dozadu a *R* nebo *S* konfigurace se určí z pořadí ostatních substituentů.

Příklad: Stanovení konfigurace u *D*-(-)-glukosy.

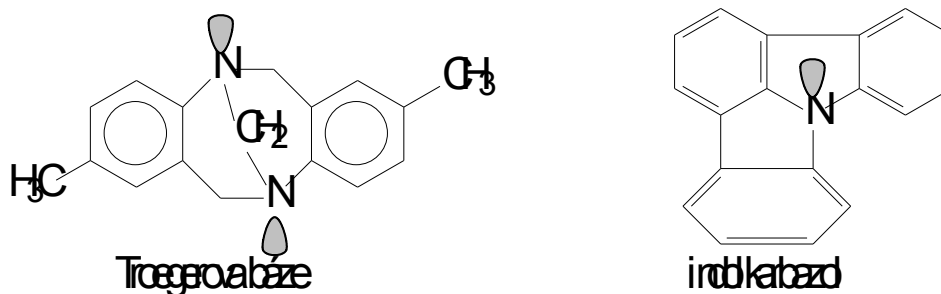


### 5.3. Sloučeniny s neuhlíkovým atomem jako centrem chirality

Tetraedrické uspořádání molekul se vyskytuje nejen u uhlíku, ale i u jiných čtyřvazných atomů. Známé organické molekuly, kde centrem chirality je atom dusíku, fosforu, síry, křemíku, arsenu případně boru. Tyto molekuly však musí splňovat stejné podmínky, jež byly uvedeny pro uhlík jako centrum chiraloty.

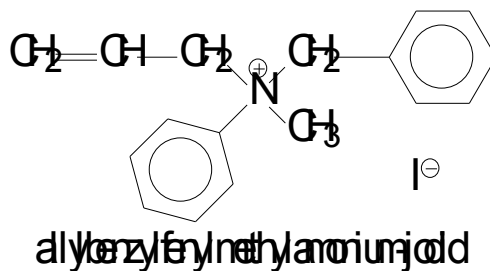
Terciární dusíkaté báze jsou opticky aktivními látkami jen velmi vzácně, poněvadž vlivem poměrně pohyblivého volného elektronového páru na dusíku nejsou tyto látky dostatečně stabilní. Pouze takové báze, které mají rigidní strukturu, jako například Troegerovy báze nebo indolkarbazoly byly připraveny jako opticky aktivní.

Obrázek: Troegerova báze a indolkarbazol



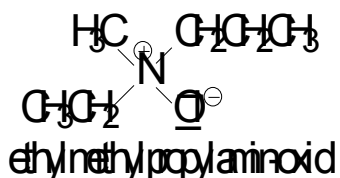
Zato kvartérní amoniové báze a soli a trialkylamin-oxidy, kde je uhlík čtyřvazný a když jsou splněny všechny podmínky pro chirální centrum molekuly, jsou opticky aktivní. Dusíkový atom v těchto molekulách je prakticky shodný s atomem uhlíku a pro jeho symetrii platí tytéž zásady. První opticky aktivní amoniovou solí, připravenou již koncem 19. století byl allylbenzylfenylmethylamonium-jodid a od té doby byla připravena celá řada opticky aktivních látek s jedním a více atomy dusíku jako centry chiraloty.

Obrázek: Allylbenzylfenylmethylamonium-jodid



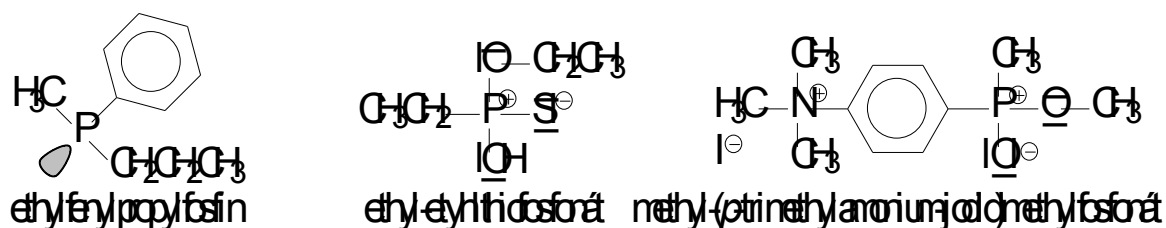
Čtvrtá valence na dusíkovém atomu může být v trialkylaminech obsazena i atomem kyslíku. Jsou-li alkylové skupiny různé, je dusíkový atom v trialkylaminoxidech rovněž chirálním centrem. Proto se také podařilo připravit zcela stabilní, opticky aktivní, sloučeniny typu ethylmethylpropylamin-oxidu.

Obrázek Ethylmethylpropylamin-oxid.



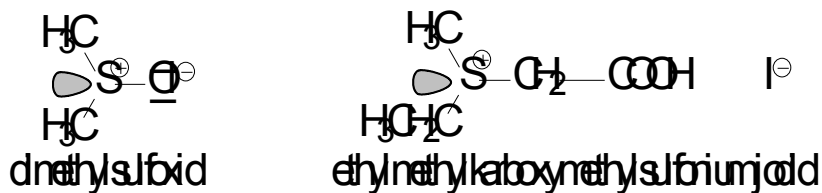
Na rozdíl od terciárních dusíkatých bazí jsou trisubstituované fosfiny konfiguračně značně stálé. Byl připraven opticky aktivní fenylmethylpropylfosfin, který snáší i vakuovou destilaci a terpeve destilací za normálního tlaku racemizuje, tzn. ztrácí optickou aktivitu. Opticky aktivní fosfoniové soli jsou stálé, stejně jako soli amoniové. Z dalších sloučenin, které tvoří asymetrické molekuly, přicházejí v úvahu asymetricky substituované fosfinoxydy, deriváty kyseliny fosfinové a thiofosfonové.

Obrázek: Opticky aktivní látky s atomem fosforu jako centrem chiraloty.



Podařilo se rovněž připravit opticky aktivní sulfoniové soli, sulfoxidy a estery sulfinových kyselin. Stálost konfigurace těchto sloučenin, ve srovnání se sloučeninami dusíkatými, je způsobena tím, že volný elektronový pár (stejně jako u fosfinů) nemá takovou pohyblivost jako u dusíku, a pyramida tvořená vazbami síry i fosforu je vyšší vzhledem k větším meziatomárním vzdálenostem než u atomu dusíku. Přechod přes symetrické rovinné uspořádání je méně snadný.

Obrázek: Opticky aktivní látky s atomem síry jako centrem chiraloty.

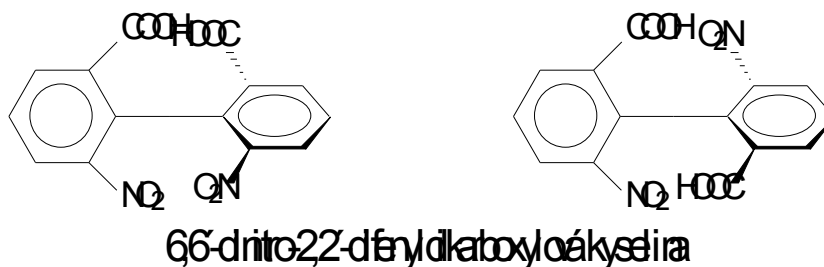


#### 5.4. Atropoizomerie

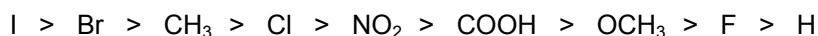
U alifatických sloučenin jsme poznali, že organická sloučenina je opticky aktivní tehdy, nepodaří-li se z ní jakýmkoliv natočením řetězce vytvořit symetrický útvar. Je-li však nějakým způsobem znemožněna otáčivost kolem jednoduchých vazeb mezi atomy, může se molekula stát asymetrickou a tím i opticky aktivní. Takovým příkladem je volná otáčivost obou fenylových jader kolem jednoduché vazby v bifenyly, která dovoluje molekule bifenyly zaujímat nejrůznější konformace. Postupnou substitucí vodíků ve všech ortho-polohách se otáčivost jader omezuje do té míry, že mohou vzniknout dva stabilní útvary lišící se od sebe konfigurací. Vznikají tak dva optické enantiomery. Tento druh optické izomerie se nazývá **atropoizomerie**.

Přechod od konformační izomerie k atropoizomerii není nijak ostrý. Aby bylo možné jednotlivé izomery izolovat, je při normální teplotě obvykle zapotřebí, aby energetická bariéra mezi konformery byla kolem  $85 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , při nižších teplotách i nižší. Látky, které jsou za normální teploty atropoizomerní, naopak při teplotách vyšších tuto vlastnost ztrácejí.

Obrázek: Klasický příklad atropoizomerie 6,6'-dinitrodifenová kyselina.



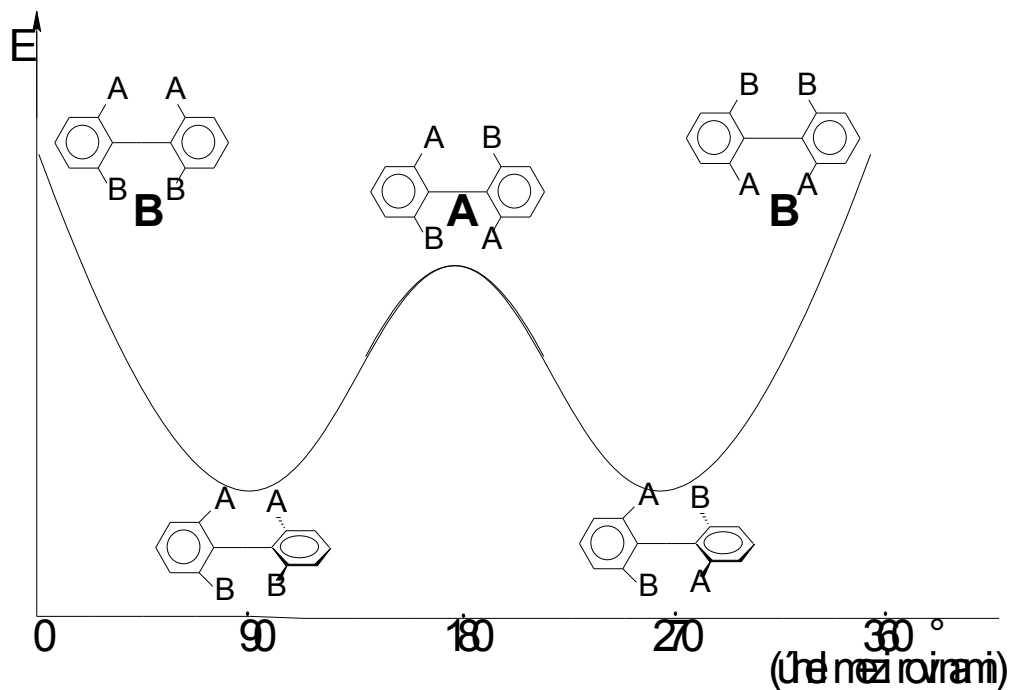
Atropoizomerie se vyskytuje též u derivátů binaftylů, bipyridilů, *N*-fenylpyrolů apod. Zatímco u látek s chirálním centrem může přejít jeden enantiomer v druhý jen v případě, když se některá chemická vazba přechodně přeruší a znovu vytvoří, tj. chemickou reakcí, vznikne druhý enantiomer u atropoizomerie již tehdy, podaří-li se substituentu v jedné *ortho*-poloze protlačit se okolo menšího substituentu v *ortho*-poloze na druhém jádře (dovolí-li to sterické bránění). Tyto izomery se pak velmi rychle racemizují. Racemizace je podmíněna přijetím určitého množství energie, která pak způsobí otočení kruhů kolem jednoduché vazby. Stálost optické aktivity atropoizomerů je závislá na velikosti van der Waalsových poloměrů atomů a atomových skupin a klesá v pořadí:



poloměr: 0,22 0,20 0,20 0,19 0,19 0,16 0,16 0,14 0,12

Molekula látky, jako je kyselina 6,6'-dinitrodifenová, může racemizovat dvěma cestami (viz energetický diagram), a to buď přes planární formu se stejnými substituenty na téže straně (tranzitní stav B), nebo přes formu, ve které jsou na obou stranách proti sobě nestejně skupiny (tranzitní stav A). Tranzitní stav A, ve kterém vedle sebe procházejí nestejně velké skupiny má nižší energii.

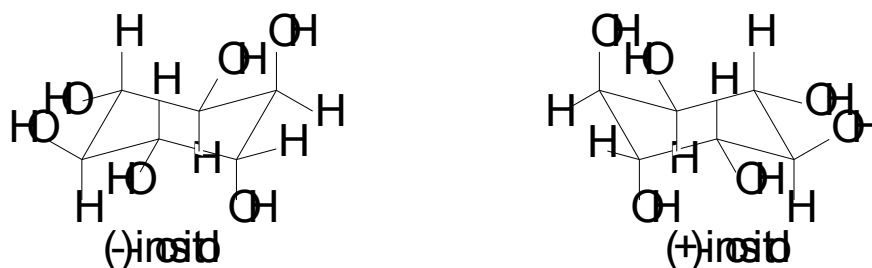
Obrázek: Energetický diagram vnitřní rotace u kyseliny 6,6'-dinitrodifenové; A, B jsou tranzitní stavy, A = NO<sub>2</sub>, B = COOH.



## 5.5. Optická izomerie jiných typů chirálních molekul

Chiralitu molekuly, která umožňuje vznik optických izomerů, může podmiňovat asymetrické rozložení substituentů nejen na atomech, ale i na konstantních seskupení atomů. Příkladem takových látek jsou inositoly. Z osmi izomerů jen jediný je štěpitelný na dva opticky aktivní enantiomery.

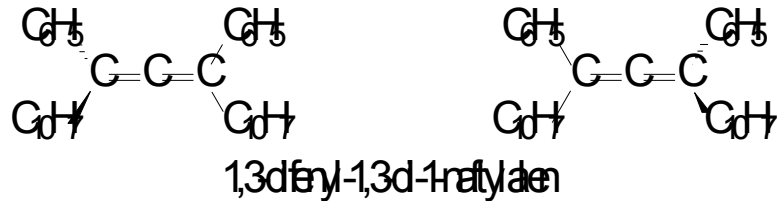
Obrázek: Enantiomery inositolu.





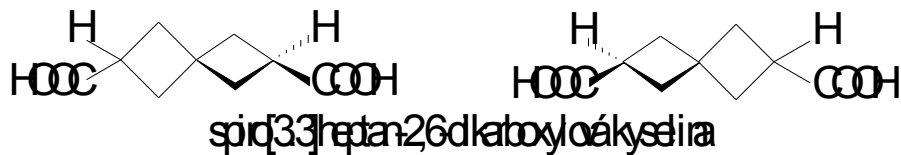
Optická izomerie se vyskytuje i u alenových derivátů, které jsou asymetricky substituovány na kumulovaných vazbách. Tento druh optické izomerie byl již předpověděn van't Hoffem a poprvé zjištěn u 1,3-difenyl-1,3-d-naftylalenu.

Obrázek: Optická izomerie u alenových derivátů.



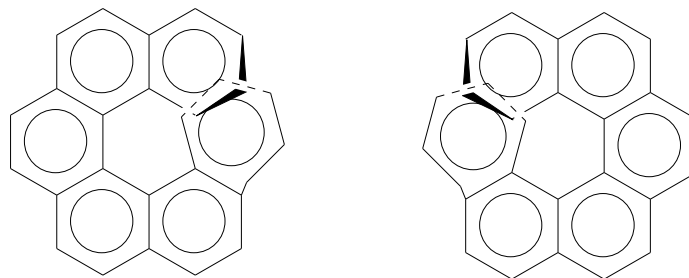
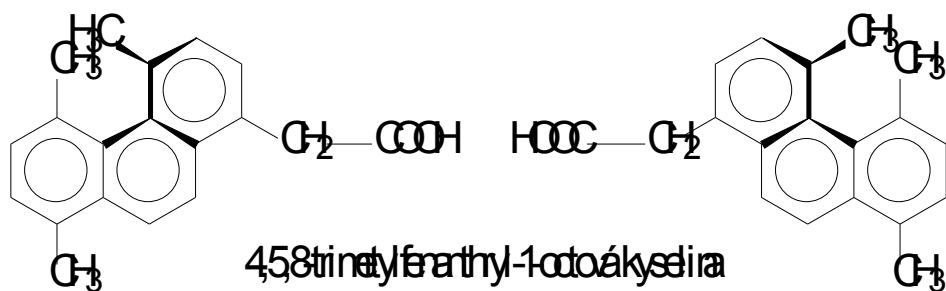
Zaměníme-li obě dvojně vazby v alenu za kruhové systémy, získáme bicycklé útvary, které označujeme jako spirany. Roviny obou spiranových cyklů svírají spolu rovněž pravý úhel a skupiny na koncích leží v rovinách kolných ke kruhu a tedy i k sobě navzájem. Příkladem opticky aktivní spirosloučeniny je spiro[3.3]heptan-2,6-dikarboxylová kyselina.

Obrázek: Optická izomerie u spirosloučenin.



Mezi sloučeniny, kterými nelze proložit rovinu symetrie patří i deriváty fenanthrenu substituované v poloze 4 a 5 stericky náročnými substituenty. Substituenty v těchto polohách si natolik překážejí, že vzniká izomerie vyvolaná nuceným vybočením z roviny. Jako příklad tohoto druhu optické izomerie se obvykle uvádí 4,5,8-trimethylfenanthryl-1-octová kyselina a uhlovodík hexahelien.

Obrázek: Optická izomerie vyvolaná nuceným vybočením kruhu.



heptalen

## 5.6. Optická aktivita a život

Postupným rozvojem chemického chápání a poznání se přesvědčujeme, že v přírodě se vyskytují dissymetrické molekuly sloučenin, které nejsou doprovázeny jejich zrcadlovým obrazem, enantiomerem. Tyto osamocené enantiomery představují základ všech přirozených aminokyselin s „chirálním uhlíkem“, kombinovaných vzájemně tak, že vedou ke strukturám přírodních bílkovin a tím k základům vlastního života. Význam proteinové syntézy je bezesporu jedním z nejpřitažlivějších výzkumů vůbec. Předpokládá se, že syntéza bílkovin je založena na kybernetickém principu, že instrukce k uskutečnění potřebných reakcí jsou uloženy v ribonukleových kyselinách (RNA) a deoxyribonukleových kyselinách (DNA), které kombinací protikladných stránek, pozitivního s negativním, mohou reprodukovat informace a šířit je v buňce všemi směry.

Jako pro mnohé jiné přírodní látky, je i pro stavební kameny proteosyntézy, aminokyseliny, příznačná maximální enantiomerní čistota; jsou to *L*-aminokyseliny.

Rovněž produktem fotosyntézy není racemická glukosa, ale dissymetrická *D*-glukosa; *D*-ribosa a 2-deoxy-*D*-ribosa a ne jejich racemické směsi jsou složkami ribonukleové a deoxyribonukleové kyseliny.

Jiné je to s otázkou jak v přírodě vznikly opticky aktivní látky. Věda o tom zatím více méně tápá. Dá se očekávat, že vznik chirálních struktur v přírodě je třeba hledat na jednotlivých úrovních hierarchie hmoty, které předcházely vzniku živých organismů.