

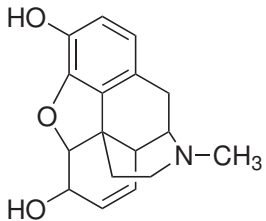
Chemie pro fyzikální obory

Jaromír Literák

Přírodovědecká fakulta Masarykovy univerzity

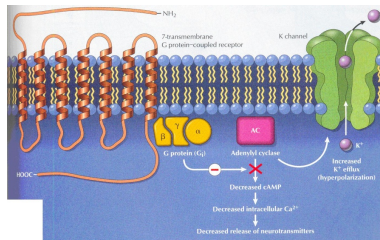
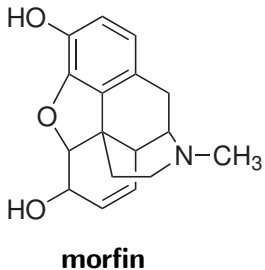
3. dubna 2017

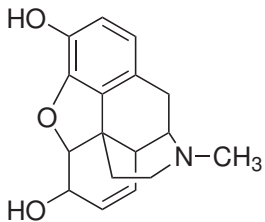




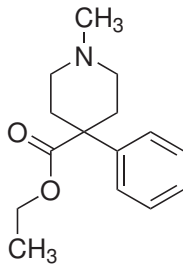
morfin



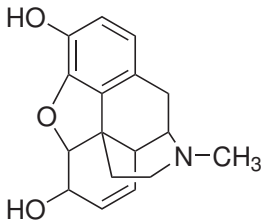




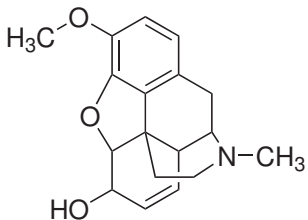
morfin



pethidin

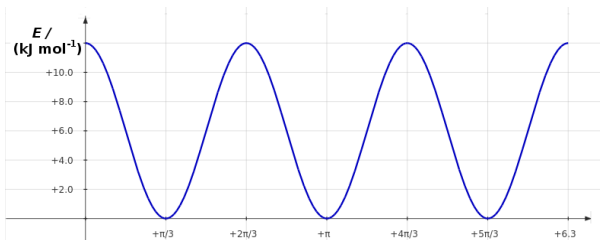
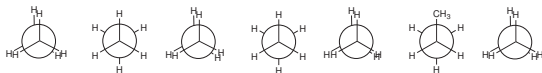
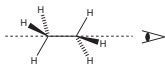


morfin



kodein

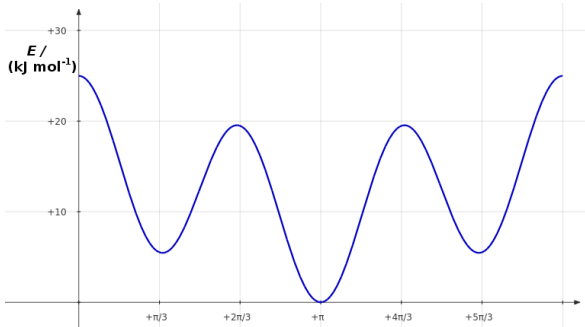
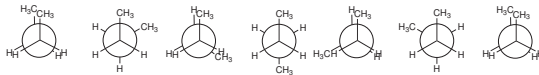
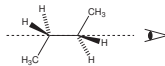
Konformace ethanu



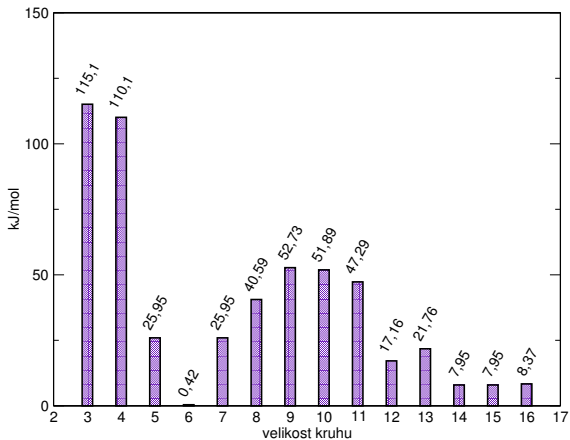
Konformace – jakékoliv prostorové uspořádání molekuly odvozené otočením kolem σ -vazby

Konformer (konformační izomer) – lokální minimum

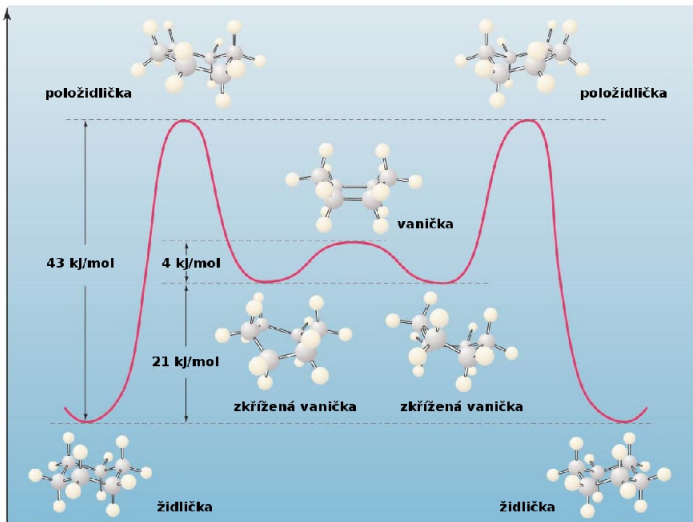
Konformace butanu



Velikost pnutí cyklů u cykloalkanů



Cyklohexan



Axiální a ekvatoriální vazby



axiální



ekvatoriální

1,3-Diaxiální interakce



1,3-diaxiální interakce



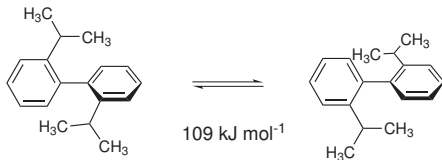
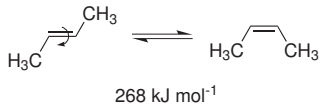
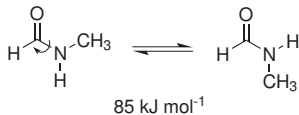
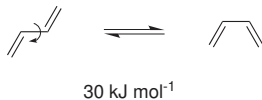
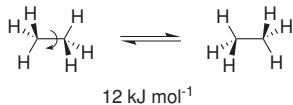
$\Delta G^\circ = -7,31 \text{ kJ mol}^{-1}$

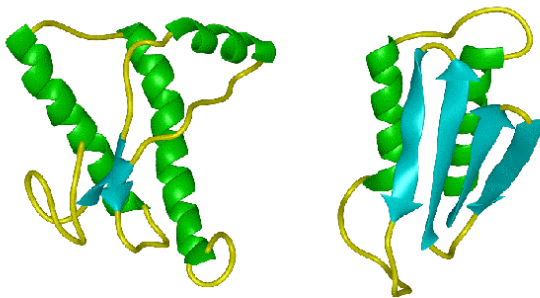
Sterická náročnost vybraných substituentů¹

R	A / (kJ mol ⁻¹)	R	A / (kJ mol ⁻¹)
-D	0,025	-CH ₃	7,31
-F	1,05–1,75	-C ₂ H ₅	7,52
-Cl	2,22–2,69	-CH(CH ₃) ₂	9,28
-Br	2,02–2,81	-C(CH ₃) ₃	19,74–20,58
-I	1,97–2,56	-CF ₃	10,08–10,5
-OH	2,52–4,37	-C ₆ H ₅	11,76
-NH ₂	5,17–7,14	-C ₆ H ₁₁	9,24
-N(CH ₃) ₂	6,3–8,82	-CH=CH ₂	6,3–7,14
-NO ₂	4,62	-COOH	5,88

¹Zdroj: Eliel, E. L., Wilen, S. H.: Stereochemistry of Organic Compounds, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1994.

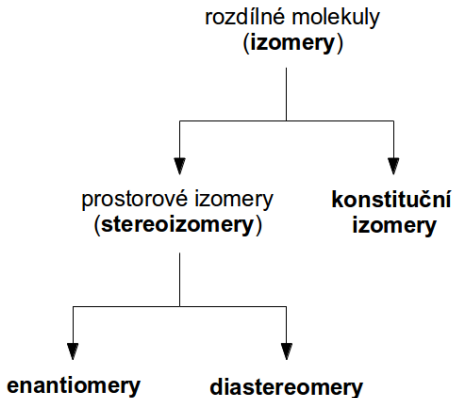
Variabilita bariéry konformačního pohybu

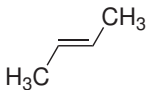
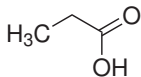
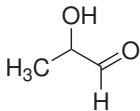
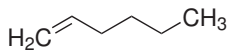




PrP^{Sc}

Izomery?

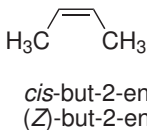
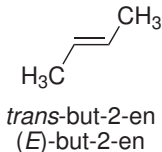




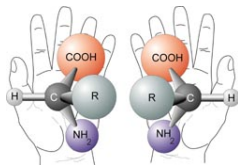
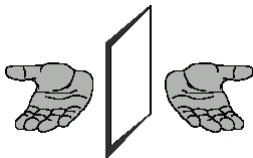
Zdrojem rozdílného prostorového uspořádání může být:

- **konformace** – prostorové uspořádání odvoditelné otáčením kolem σ -vazeb.
- **konfigurace** – prostorové uspořádání, které nelze odvodit konformačním pohybem.

Stereogenní centrum – část molekuly, která podmiňuje existenci stereoizomerů.



„Objekt neztotožnitelný se svým zrcadlovým obrazem“



$\chi\epsilon\iota\rho$ – ruka

Fenomén projevující se na mnoha úrovních – od chiralit makroskopických objektů (**enantiomorfy**), přes chiralitu molekul (**enantiomery**) po chiralitu matematických objektů.

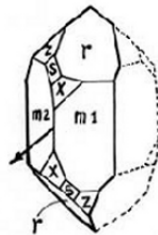
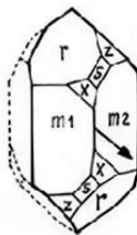


(S)-alanin



(R)-alanin



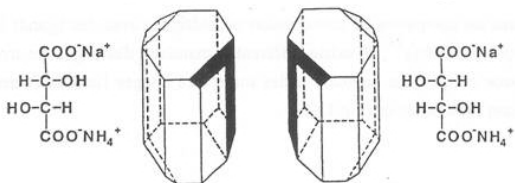




1783 – **Immanuel Kant** diskutuje předměty, které zrcadlením poskytují neztotožnitelné obrazy.

poč. 19. století – francouzští fyzici **Arago** a **Biot** popisují stáčení roviny polarizovaného světla při průchodu krystalem křemene a některými kapalinami organického původu.

1848 – **Louis Pasteur** rozdělil mechanicky krystaly vinanu sodno-amonného na enantiomery. Ukázal na spojitost chiralidy (dissymetrie) a optické aktivity, které byly do té doby spojeny s krystaly, s vlastnostmi jednotlivých molekul.

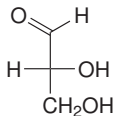


1874 – **J. H. van 't Hoff** a **J. Le Bel**: tetraedrické uspořádání vazeb vycházejících z atomu uhlíku, chiralita spojena se čtyřmi různými substituenty atomu uhlíku.

1884 – **lord Kelvin** zavádí pojem chiralita, jak jej dnes známe.

„Atribut jakéhokoliv geometrického útvaru nebo množiny bodů, jehož obraz v ideálním zrcadle s ním nelze ztotožnit.“

1891 až 1894 – **Hermann Emil Fischer** určil konfiguraci všech známých cukrů a předpověděl existenci dalších možných isomerů.



1951 – poprvé určena absolutní konfigurace chirální molekuly vinanu sodno-rubidného (**Johannes Martin Bijvoet**).

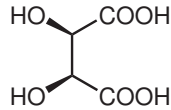
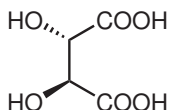
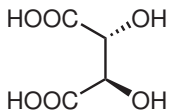
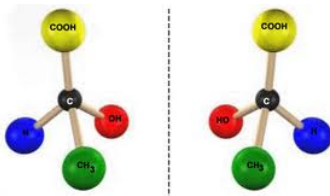
„The result is that Emil Fisher's convention, which assigned the configuration of FIG. 2 to the dextrorotatory acid appears to answer the reality.“



1956 – předpověď (**Lee a Yang**) a experimentální prokázání (**Wu**) porušení parity slabé interakce.

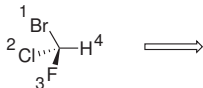
Centrální chiralita

Centrum chirality – nejčastěji atom uhlíku nesoucí čtyři rozdílné substituenty.

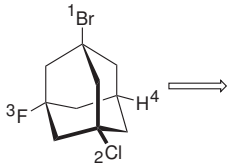


Určující je přítomnost **roviny symetrie** v molekule.

Centrální chiralita

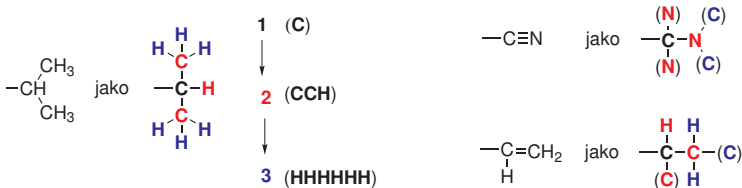


S (lat. sinister)

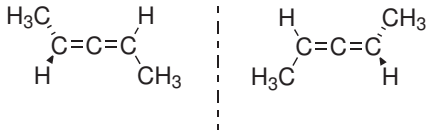


R (lat. rectus)

Pravidlo posloupnosti (R. S. Cahn, C. K. Ingold a V. Prelog)

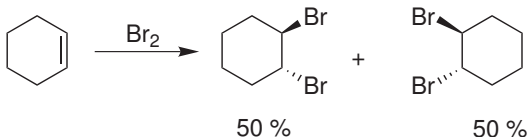
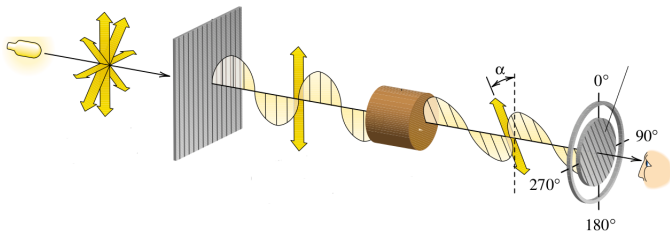


Axiální chiralita



Vlastnosti enantiomerů

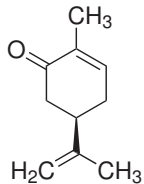
Enantiomery se neliší svými fyzikálně chemickými vlastnostmi – s výjimkou stáčení roviny polarizovaného světla (?).



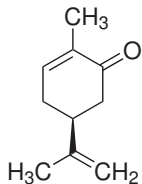
recemát

Vlastnosti enantiomerů

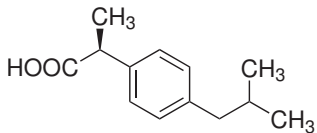
Ale:



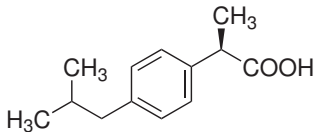
(*R*)-karvon
máta



(*S*)-karvon
kmín

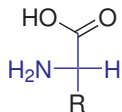
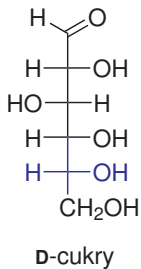


(*S*)-ibuprofen
analgetikum



(*R*)-ibuprofen
neaktivní

Homochiralita života

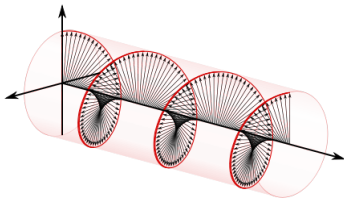


L-aminokyseliny

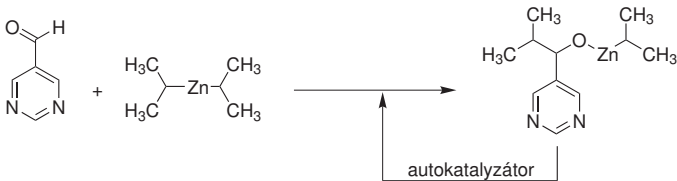


Původ homochirality

- Syntéza biomolekul v chirálním fyzikálním poli – absolutní asymetrická syntéza

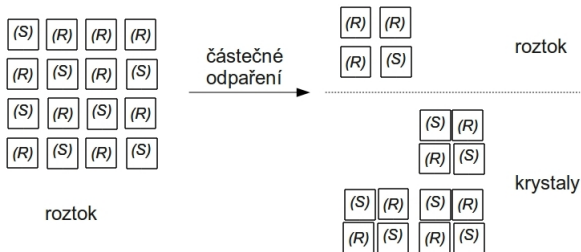


- Autokatalytická amplifikace

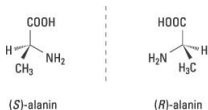


Původ homochirality

- **Náhoda** – efekt malého počtu molekul
- **Krystalizace ve formě racemické sloučeniny**



- **Rozdílné vlastnosti enantiomerů**

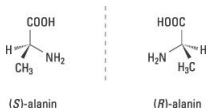


$$\Delta E = 1 \times 10^{-17} kT$$

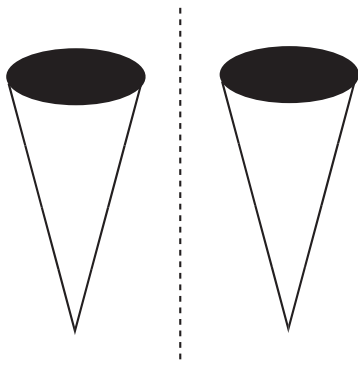
Laurence D. Barron – pravá a falešná chiralita

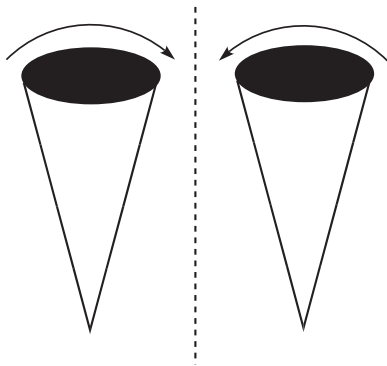


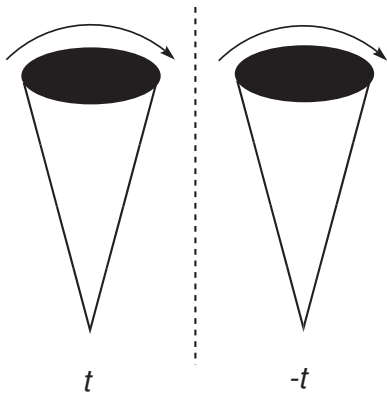
Energetická degenerace enantiomerů zaniká pouze v prostředí, které vykazuje **pravou chiralitu**, což znamená, že systém může existovat ve dvou enantiomerních stavech, které jsou převoditelné prostorovou inverzí, ale ne kombinací časové inverze a otočení.

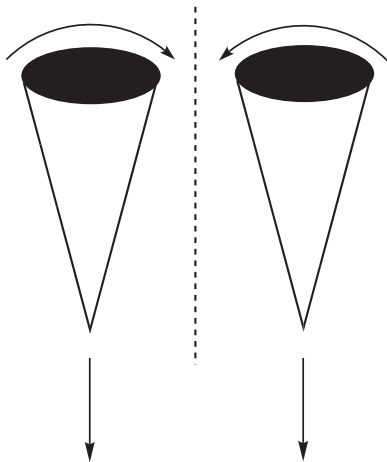


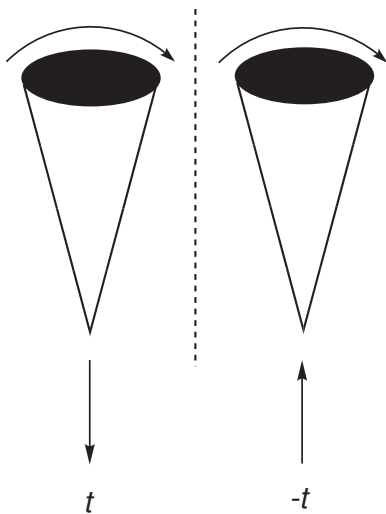
Pravá a falešná chiralita







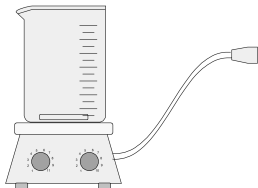




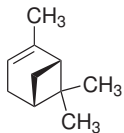
Paralelní vektory E a B (P. Curie 1894)?



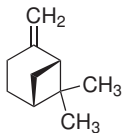
Míchání směsi v gravitačním poli Země?



V jakém vztahu jsou následující dvojice molekul?



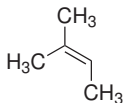
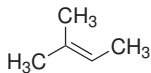
(+)- α -pinen



(+)- β -pinen

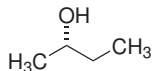
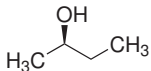
- 1 Identické
- 2 Konstituční izomery
- 3 Enantiomery
- 4 Diastereomery

V jakém vztahu jsou následující dvojice molekul?



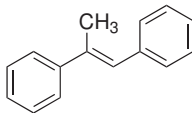
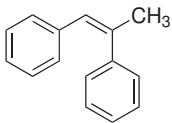
- 1 Identické
- 2 Konstituční izomery
- 3 Enantiomery
- 4 Diastereomery

V jakém vztahu jsou následující dvojice molekul?



- 1 Identické
- 2 Konstituční izomery
- 3 Enantiomery
- 4 Diastereomery

V jakém vztahu jsou následující dvojice molekul?



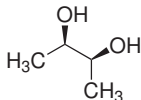
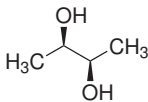
- 1 Identické
- 2 Konstituční izomery
- 3 Enantiomery
- 4 Diastereomery

V jakém vztahu jsou následující dvojice molekul?



- 1 Identické
- 2 Konstituční izomery
- 3 Enantiomery
- 4 Diastereomery

V jakém vztahu jsou následující dvojice molekul?



- 1 Identické
- 2 Konstituční izomery
- 3 Enantiomery
- 4 Diastereomery

V jakém vztahu jsou následující dvojice molekul?



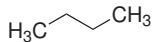
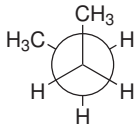
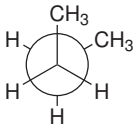
- 1 Identické
- 2 Konstituční izomery
- 3 Enantiomery
- 4 Diastereomery

V jakém vztahu jsou následující dvojice molekul?



- 1 Identické
- 2 Konstituční izomery
- 3 Enantiomery
- 4 Diastereomery

V jakém vztahu jsou následující dvojice molekul?



- 1 Identické
- 2 Konstituční izomery
- 3 Enantiomery
- 4 Diastereomery