

C2150

Zpracování informací a vizualizace v chemii a biochemii

3. lekce (Chemický vzorec II)

Petr Kulhánek

kulhanek@chemi.muni.cz

Národní centrum pro výzkum biomolekul, Přírodovědecká fakulta,
Masarykova univerzita, Kamenice 5, CZ-62500 Brno

Obsah

➤ **Strukturní vzorec**

opakování

➤ **Izomerie**

konstituční izomerie, stereoizomerie
cvičení

Opakování - Chemický vzorec

Chemický vzorec je grafické zobrazení složení, případně struktury a prostorového uspořádání molekul chemické sloučeniny nebo prvku za použití symbolů prvků, případně čísel a dalších znaků (např. závorek) a grafických prvků (čar a křivek).

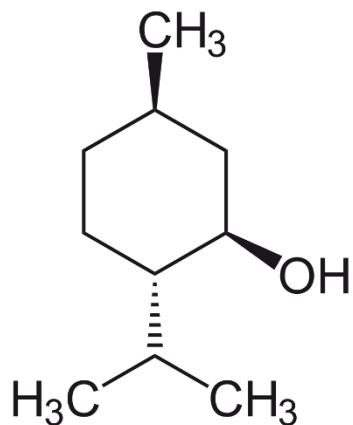
Typy chemických vzorců:

- Stechiometrický vzorec
- Sumární vzorec
- Funkční vzorec
- **Strukturní vzorec**
 - Konstituční vzorec
 - Rozvinutý konstituční vzorec
 - (Zjednodušený) Racionální konstituční vzorec
 - Elektronový vzorec (resonanční struktury, oktetové pravidlo)
 - Geometrický vzorec
 - Konfigurační vzorec (stereochemie)
 - Konformační vzorec

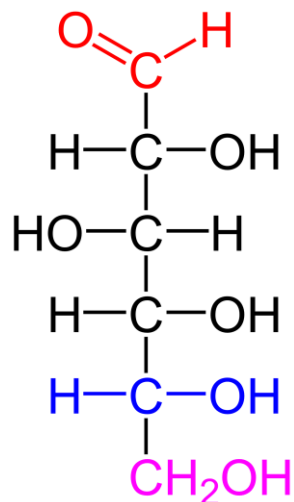
https://cs.wikipedia.org/wiki/Chemick%C3%BD_vzorec

https://en.wikipedia.org/wiki/Chemical_formula

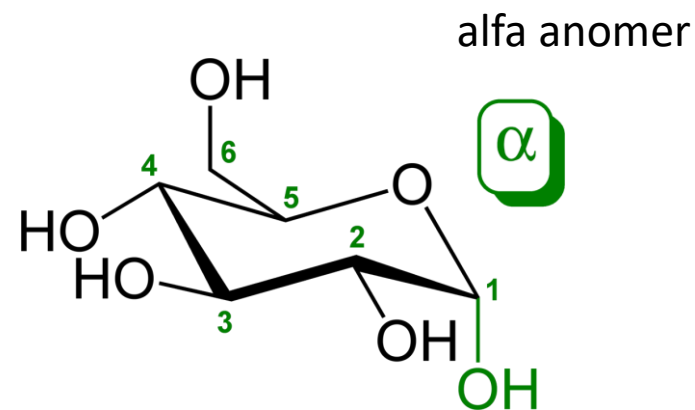
Opakování - Chemický vzorec



(-)-menthol

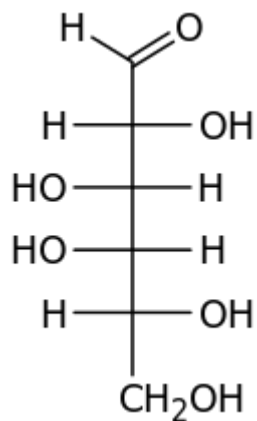


Fisherova projekce



D-glukóza

Haworthova projekce



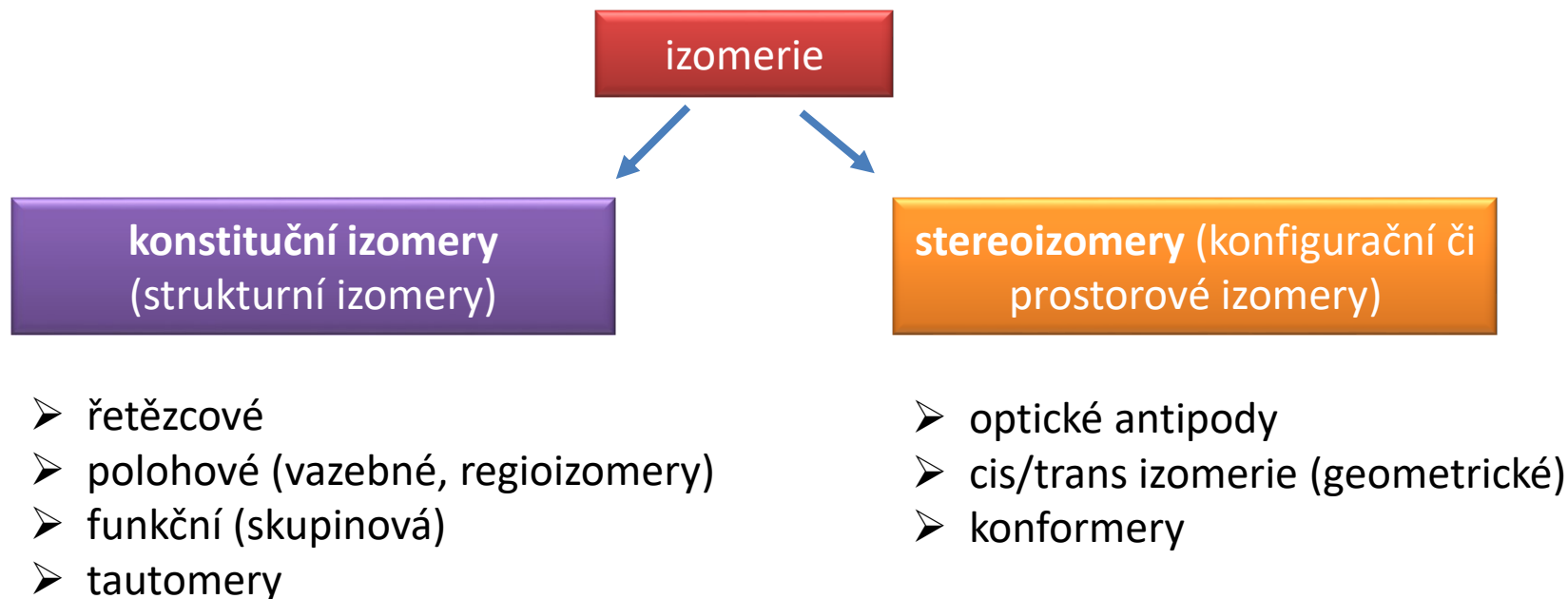
D-galaktóza

Izomerie

Izomerie

Izomery jsou dvě či více chemických látek se shodným sumárním vzorcem, které se liší rozdílným umístěním atomů v molekule (konstituční izomery) nebo jejich prostorovým uspořádáním (konfigurační izomery).

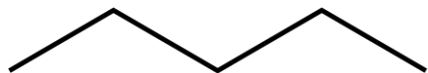
Klasifikace



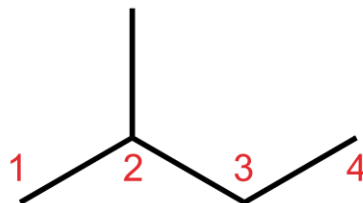
<https://cs.wikipedia.org/wiki/Izomerie>

Konstituční izomerie, I

Řetězové izomery se liší uspořádáním uhlovodíkového řetězce (délka a jeho větvení).



n-pentan

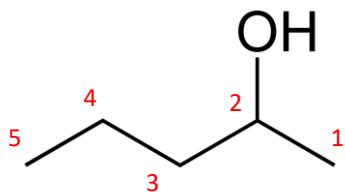


isopentan
(2-methylbutan)

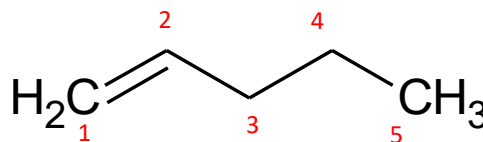


neopentan
(2,2-dimethylpropan)

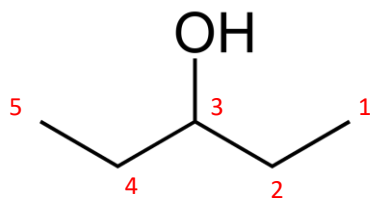
Polohové izomery (regioizomery) se liší umístěním substituentu nebo násobné vazby (také nazýváno vazebná izomerie).



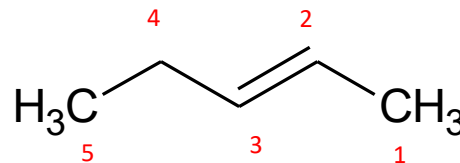
pentan-2-ol



pent-1-en



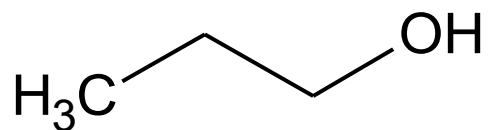
pentan-3-ol



pent-2-en

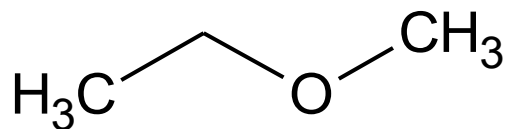
Konstituční izomerie, II

Funkční nebo skupinové izomery se liší typem funkční skupiny.



propan-1-ol

alkohol



methylethylether

ether

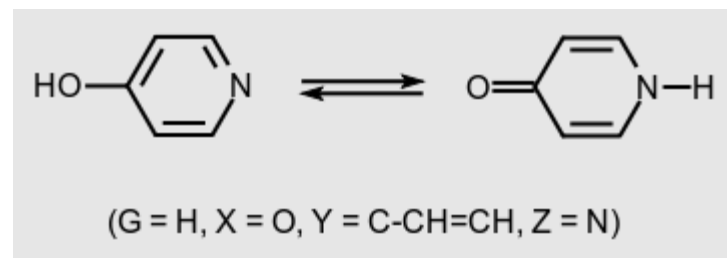
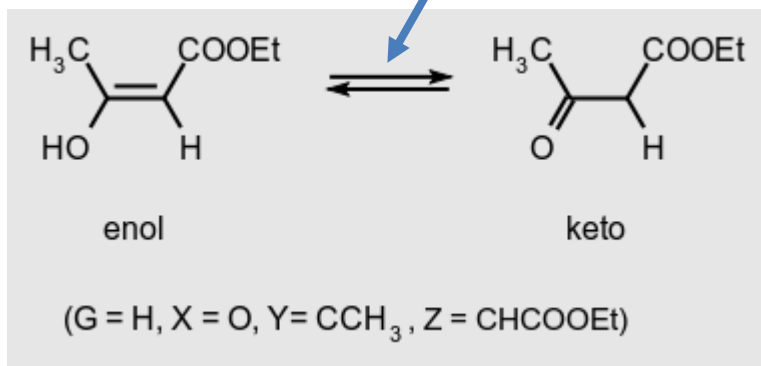
Tautomerie

Tautomerie je konstituční izomerie obecné formy:



kde izomery (nazývané **tautomery**) se snadno přeměňují jeden v druhý. Atomy spojující skupiny X, Y, Z jsou obvykle C, H, O nebo S, a G je skupina, která je buď kladně nebo negativně nabitá odstupující skupina. Nejběžnější případem je kladně nabitá odstupující skupina H⁺.

Příklady:



Poznámka: Tautomerie může vést ke vzniku nekanonického párování bází v nukleových kyselinách.

<https://goldbook.iupac.org/terms/view/T06252>

Cvičení 1

1. Jsou cyklohexan a hex-1-en izomery? Pokud ano, jakého typu?
2. Navrhněte druhý tautomer pro pentan-2,4-dion. Který z tautomerů bude stabilnější a proč?

Enantiomery / Diastereomery

Enantiomery jsou molekulární útvary, které jsou navzájem zrcadlovými obrazy a nejsou vzájemně strukturně přeložitelné přes sebe (nelze je superimponovat).

Enantiomery mají všechny fyzikální vlastnosti stejné (např. teplotu varu), kromě schopnosti stáčet rovinu polarizovaného světla. Jeden izomer stáčí rovinu doprava (+) a druhý doleva (-).

Enantiomery vykazují stejnou reaktivitu vůči achirálním činidlům. **Vůči chirálním činidlům mohou vykazovat rozdílnou reaktivitu.**

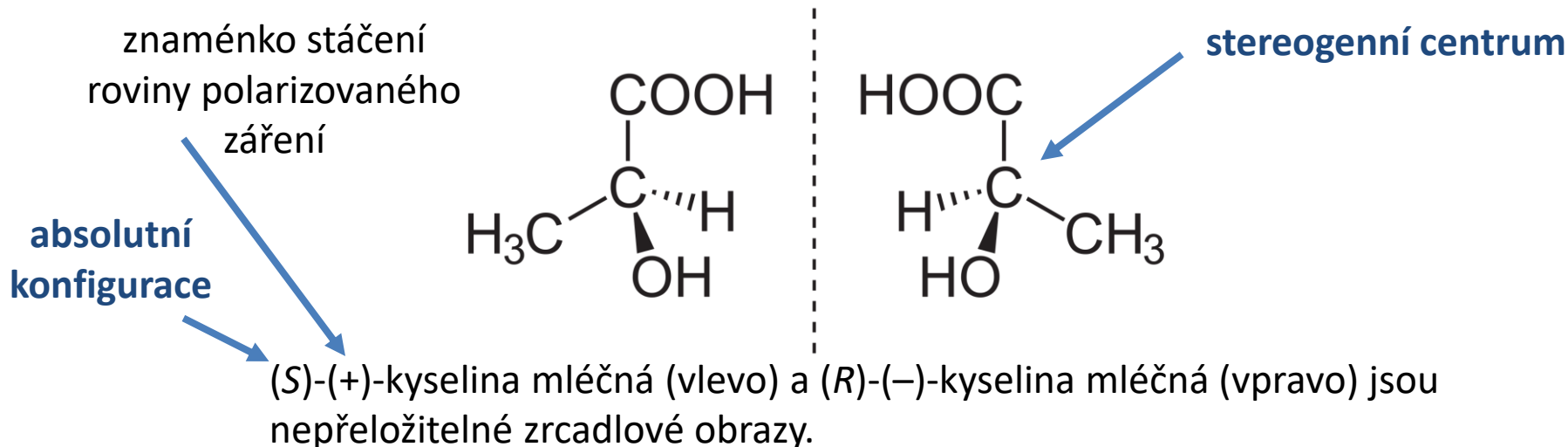
Enantiomery musí obsahovat prvek chiralidy, což může být:

- stereogenní centrum
- stereogenní osa
- stereogenní rovina

Diastereomery (nebo diastereoizomery) jsou stereoizomery, které nejsou zrcadlové obrazy. Jsou to izomery jiné než enantiomery.

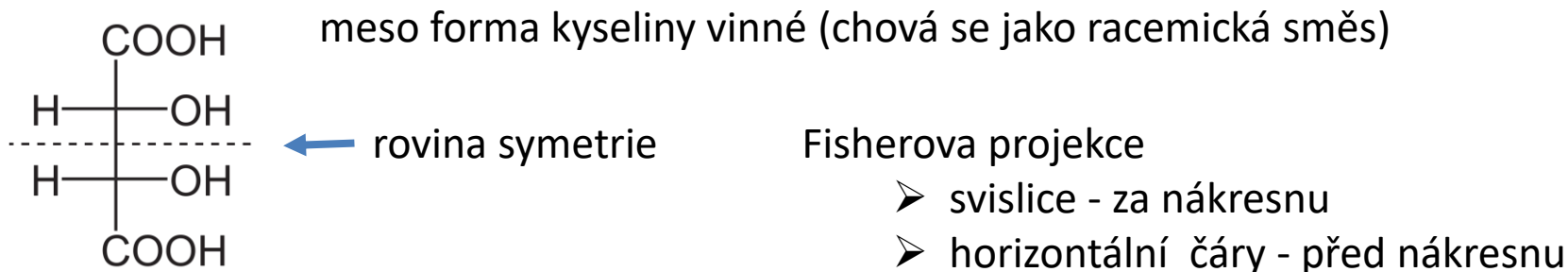
Diastereomery se vyznačují rozdíly ve fyzikálních vlastnostech a některými rozdíly v chemickém chování vůči achirálním i chirálním činidlům.

Enantiomery



Pozor: Mezi absolutní konfigurací a znaménkem stačení roviny polarizovaného světla není žádná souvislost. **Znaménko se musí určit experimentálně.**

Racemická směs je ekvimolární směs dvou enantiomerů.



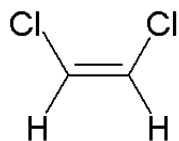
cis/trans izomerie

cis/trans izomerie, též geometrická izomerie, konfigurační izomerie či E/Z izomerie, se v organické chemii označuje stereoizomerie popisující orientaci funkční skupiny v molekule.

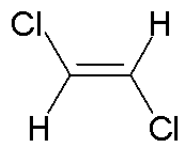
Obecně takové izomery obsahují dvojně vazby, které nemohou rotovat, mohou však také vystupovat z kruhových struktur, kde je rotace vazeb silně omezena.

Izomery cis a trans se vyskytují jak u organických molekul, tak u anorganických koordinačních komplexů.

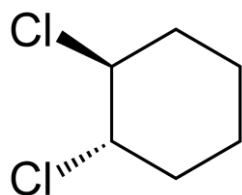
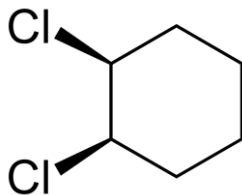
Termíny cis a trans jsou z latiny, kde **cis** znamená „na stejné straně“ a **trans** „na druhé straně“ či „napříč“.



cis



trans



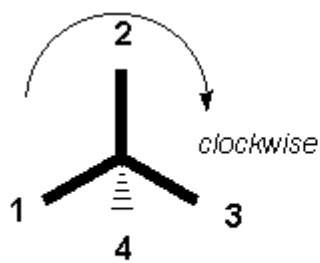
U složitějších substitucí dvojně vazby nebo kruhu je nutné použít E–Z notaci:

- *Z* (*zusammen*) na stejné straně
- *E* (*entgegen*) na opačných stranách

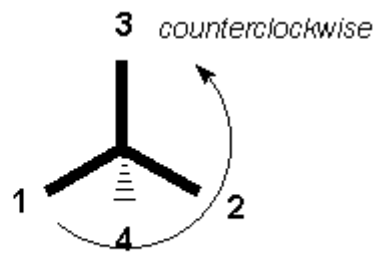
Cahn–Ingold–Prelog (CIP) pravidla

CIP prioritní pravidla udávají prioritu pořadí ligandů za účelem jednoznačného označení stereoizomerů

- R/S - absolutní konfigurace na stereogenních centrech
- E/Z - poloha na násobných vazbách
- P/M - helicity

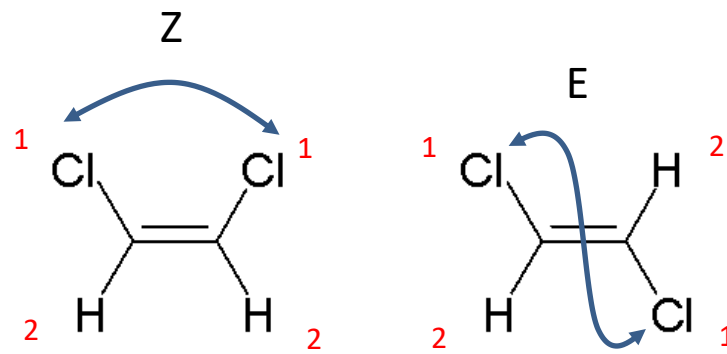


R configuration



S configuration

1 - skupina s nejvyšší prioritou



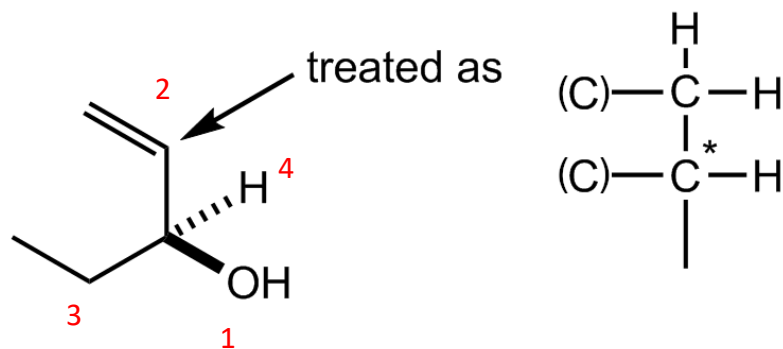
posuzují se skupiny s nejvyšší prioritou na obou stranách dvojné vazby

https://en.wikipedia.org/wiki/Cahn%E2%80%93Ingold%E2%80%93Prelog_priority_rules

Určení CIP priority

R/S a E/Z deskriptory se přiřazují pomocí systému pro řazení priorit skupin připojených ke každému stereocentru.

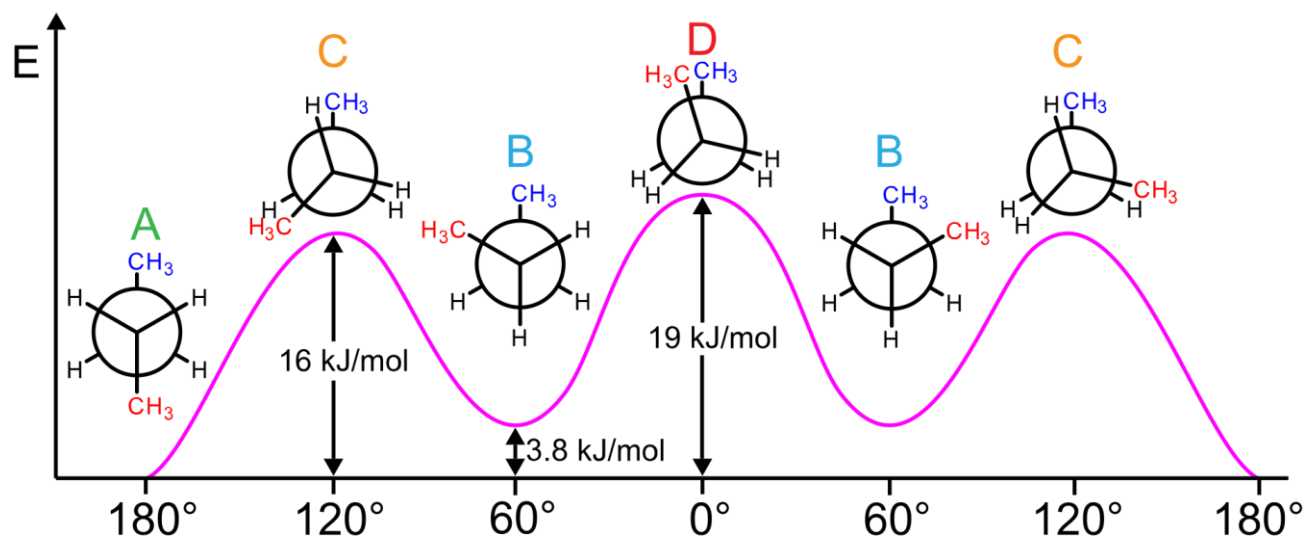
1. Porovnejte atomové číslo (Z) atomů přímo připojených ke stereocentru; skupina, která má atom s vyšším atomovým číslem, má vyšší prioritu.
2. V případě rovnosti musíme vzít v úvahu atomy ve vzdálenosti 2 od stereocentra - pro každou skupinu se vytvoří seznam atomů vázaných k atomu přímo připojenému ke stereocentru. Každý seznam je uspořádán v pořadí klesajícího atomového čísla. Poté se seznamy porovnají atom po atomu; při nejbližším rozdílu dostane vyšší prioritu skupina obsahující atom s vyšším atomovým číslem.
3. Tento postup se opakuje rekurzivně, pokaždé s atomy vzdálenými o jednu vazbu od stereocentra.



Konformace

Konformace prostorové uspořádání atomů umožňující rozlišení **stereoizomerů**, které lze vzájemně **převádět rotacemi kolem formálně jednoduchých vazeb**. Některé autority rozšiřují tento termín na inverzi v trigonálních pyramidálních centrech a jiné polytopické přeskupení.

Konformer je jeden ze sady stereoizomerů, z nichž každý je charakterizován konformací, která odpovídá **odlišnému minimu potenciální energie**. Může se tedy jednat o termodynamicky stabilní konformaci s možností experimentálního pozorování.

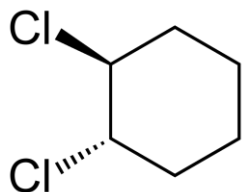


konformace n-butanu

https://en.wikipedia.org/wiki/Conformational_isomerism

Cvičení 2

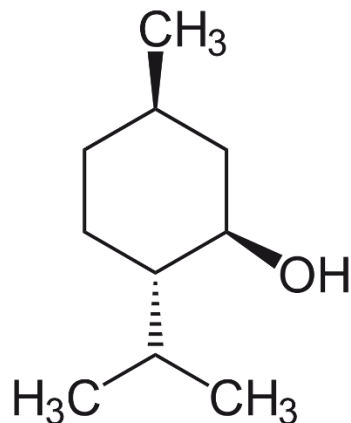
1. Zobrazte absolutní konfiguraci v meso formě kyseliny vinné pomocí strukturního vzorce a plných a šrafovaných klíneků.
2. Jaká je absolutní konfigurace na stereogenních centrech v následující molekule:



3. Kolik stereoisomerů může nabývat molekula 1,2-dichlorcyklohexanu?
4. Na grafu závislosti potenciální energie na torzním úhlu (strana 15) v molekule n-butan vyznačte stabilní konformery.

Cvičení 3

1. Ve zvoleném molekulárním editoru zobrazte strukturní vzorec cyklohexanu v židličkové a vaničkové konformaci.
2. Ve zvoleném molekulárním editoru zobrazte strukturní vzorec glukosy bez použití šablon v následujících projekcích:
 - Fisherova
 - Haworthova
3. Ve zvoleném molekulárním editoru zobrazte strukturní vzorec (-)-mentholu a (+)-mentholu. Určete jeho absolutní konfiguraci.



(-)-menthol