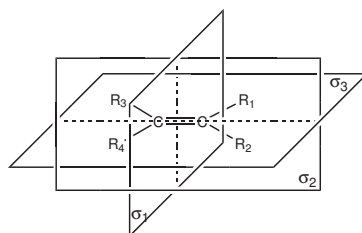


Prostorové uspořádání molekul organických sloučenin (řešení 3. série)

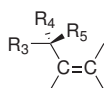
Jaromír Literák

1. Řešení: a) centrální chiralita R ; b) centrální chiralita R ; c) centrální chiralita S ; d) axiální chiralita R_a ; e) centrální chiralita S (**2,5 b.**).
2. Bystřejší organický chemik trochu znalý organické stereochemie v zadání tohoto úkolu okamžitě rozpozná deriváty allenu. Zkusme však dojít k řešení postupnými úvahami.

Přítomnost roviny symetrie vylučuje chiralitu molekuly. U alkenů může najít až tři roviny symetrie.

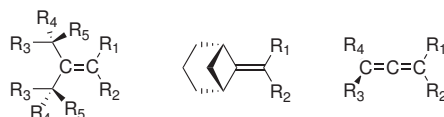


Rovina σ_1 jednoduše zanikne, pokud $R_1 \neq R_2$ nebo $R_3 \neq R_4$. Rovina σ_3 vzájemně odděluje jednu a druhou stranu dvojně vazby. Aby tato rovina zanikla, musí se strany dvojně vazby lišit a zrcadlení atomů z jedné strany v rovině σ_3 na druhou stranu nepovede k překryvu všech atomů. Rovina symetrie σ_3 jednoduše zanikne, pokud například bude alken v molekule obsahovat čtyřmi různými skupinami substituovaný atom uhlíku.

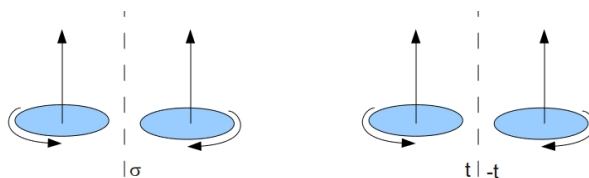


Pokud máme jeden enantiomer, můžeme druhý enantiomer odvodit zrcadlením molekuly. Pokud je v zadání specifikováno, že se enantiomery mají lišit pouze záměnou pozic R_1 a R_2 , musí toto zrcadlení vést pouze k výměně R_1 a R_2 a zbytek molekuly musí zůstat stejný, což znamená, že zbytek molekuly je symetrický vzhledem k rovině symetrie a tato rovina bude prvkem symetrie molekuly v případě, že $R_1 = R_2$. V případě

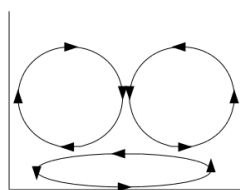
našeho alkenu je touto rovinou rovina σ_2 . Spojením požadavku na neekvivalenci stran a vzájemnou zaměnitelnost R_1 a R_2 rovinou symetrie můžeme odvodit například tyto molekuly (**2,0 b.**):



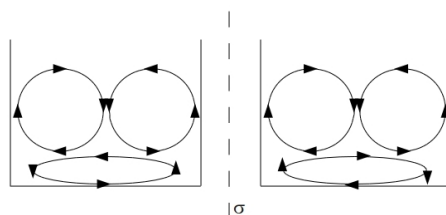
3. Samotná kombinace krouživého pohybu a gravitačního pole nepředstavuje pravou chiralitu, jak je možno se jednoduše přesvědčit:



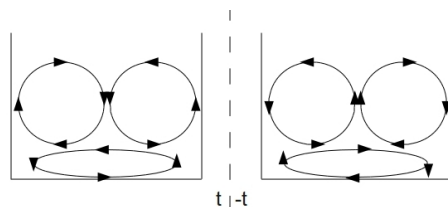
Pohyb kapaliny vyvolaný otáčením míchadla na dně nádoby však nebude probíhat jako jednoduchý krouživý pohyb. Kromě krouživého pohybu kapaliny ve směru otáčení míchadla bude také kapalina u dna odstředivou silou vypuzována ze středu k okrajům nádoby, kde vzroste tlak kapaliny a zvýší se zde výška sloupce kapaliny, naopak ve středu nádoby dojde k poklesu hladiny. Díky působení gravitační síly na kapalinu dojde ke kombinaci následujících pohybů, které v trojrozměrném prostoru dají vzniknout víru:



Zrcadlením (prostorovou inverzí a otočením) získáme dva enantiomorfní stavy:

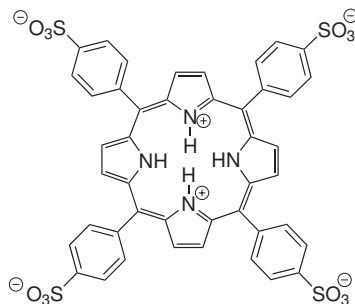


Tyto stavy jsou mezi sebou nepřevoditelné časovou inverzí:



Jedná se proto o systém vykazující pravou chiralitu. Z praktického hlediska je důležité, jakou silou je schopen tento chirální systém působit na reagující molekuly a zda jej lze na molekulární úrovni vůbec zaznamenat.

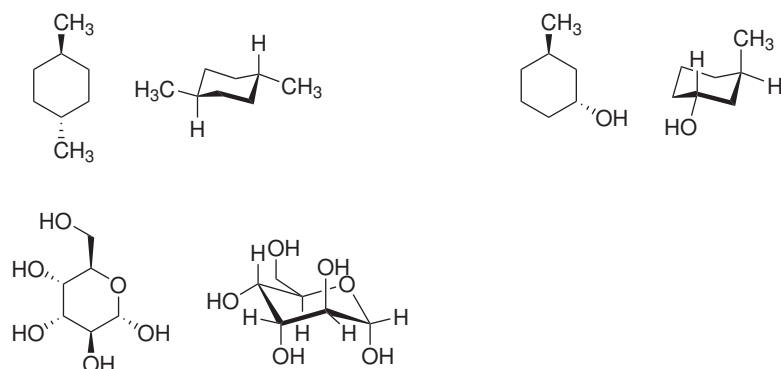
Experiment provedený před téměř deseti lety španělskými chemiky ukazuje, že absolutní asymetrická syntéza v tomto systému může být reálná. V práci byla využita schopnost molekul některých derivátů porfyrinů asociovat v koncentrovaných roztocích za vzniku velkých supramolekulárních útvarů, které díky způsobu, jakým se mezi sebou molekuly spojují, mají tvořit buď levotočivou nebo pravotočivou spirálu.



Zahušťování zředěného roztoku vede ke vzniku asociátů s převažujícím levotočivým nebo pravotočivým prostorovým uspořádáním, přičemž vznik jednoho i druhého je náhodný a stejně pravděpodobný. Situace se však změní, pokud je roztok během zahušťování míchán jedním nebo druhým směrem – směr míchání s 85% pravděpodobností určí chiralitu produktu¹ (**2,0 b.**).

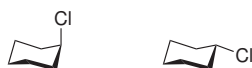
¹J. M. Ribó, J. Crusats, F. Sagués, J. Claret, R. Rubires: Chiral Sign Induction by Vortices During the Formation of Mesophases in Stirred Solutions, *Science*, Vol. 292, 2063-2066, **2001**. doi: 10.1126/science.1060835

4. Řešení (3,0 b.):

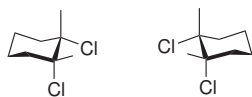


5. Molekuly cyklohexanu z naprosté většiny existují ve formě dvou židličkových konformací, které však za *laboratorní teploty* mezi sebou rychle přecházejí, díky tomuto rychlému pohybu nejsme schopni tyto dva konformery ani neekvivalentní atomy vodíku v nich chemicky ani fyzikálně-chemickými metodami odlišit. Prakticky pozorujeme časově zprůměrované prostorové uspořádání molekuly, které můžeme reprezentovat planárním šestiúhelníkem, ve kterém jsou všechny atomy vodíku rovnocenné.

(a) Židličkové konformery chlorcyklohexanu s atomem chloru v axiální a ekvatoriální pozici jsou ve vztahu diastereomerů.



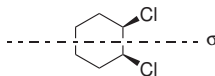
Dva židličkové konformery *cis*-1,2-dichlorcyklohexanu jsou ve vztahu enantiomerů (1,0 b.).



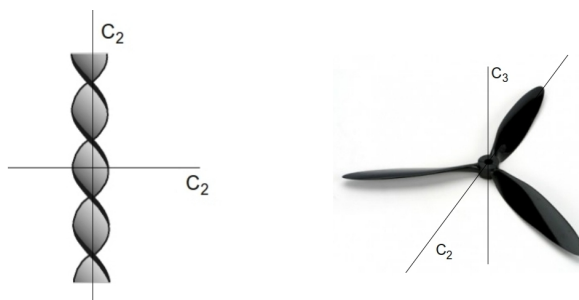
(b) Cyklohexan a sloučeniny od něj odvozené mohou být reprezentovány pravidelným šestiúhelníkem pouze za podmínky rychlého konformačního pohybu molekuly a rychlé vzájemné přeměny židličkových konformací. Pokud omezíme konformační pohyb molekuly, například snížením teploty, můžeme získat konformery dostatečně stabilní na to, abychom je mohli oddělit nebo charakterizovat jako samostatné sloučeniny.

Je nutné si uvědomit, že závisí na konkrétním typu experimentu nebo použité metodě. Infračervené spektrum chlorcyklohexanu ukáže přítomnost dvou typů vazeb C–Cl dokonce i za laboratorní teploty, protože infračervená spektroskopie má velice krátké časové okno, ve kterém může pořídit „snímek“ molekuly, takže tato metoda zachytí i krátce žijící konformery. Na druhou stranu NMR spektroskopie rozliší dva konformery chlorcyklohexanu až kolem teploty $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$. Izolace axiálního a ekvatoriálního konformeru chlorcyklohexanu byla uskutečněna v roce 1966, experiment vyžadoval teplotu $-150\text{ }^{\circ}\text{C}$ (**1,0 b.**).

- (c) Ani v jedné z židličkových konformací *cis*-1,2-dichlorcyklohexanu nejsme schopni identifikovat naznačenou rovinu symetrie, která naznačuje, že sloučenina není chirální. Planární šestiúhelník je jen reprezentací časově zprůměrovaného prostorového uspořádání, ve skutečnosti achirálnost sloučeniny nevyplývá z přítomnosti roviny symetrie molekuly (kterou vlastně reálná židličková konformace ani nemá), ale z rychlého přechodu mezi enantiomerními konformacemi molekuly (**1,0 b.**).



6. Zmíněný požadavek splňují molekuly nebo objekty, které mají jako prvek symetrie kromě identity také rotační osu symetrie C_n . Makroskopickým objektem toto splňujícím je například vrtule nebo šroubovice.



U molekul najdeme stejnou symetrii například u symetricky substituovaných derivátů allenu, molekuly peroxidu vodíku nebo molekul se šroubovicovou stavbou molekuly (**1,5 b.**).

