

Prostorové uspořádání molekul organických sloučenin

Jaromír Literák

Několik poznámek ke vzniku homochiralita života

Čím více pronikáme do tajemství pozemského života, tím více přibývají otázky dotýkající se jeho vzniku. Vnitřní uspořádání a fungování živých organismů je založeno na složité kombinaci chemických struktur a vzájemně propojených chemických přeměn, v jejichž poznávání jsme značně pokročili, ale stále nejsme a velmi dlouho nebudeme schopni díky složitosti vztahů stvořit *de novo* živý organismus, který by byl skutečně životaschopný. Existuje zde pro lidský rozum těžko překlenutelná propast mezi strukturami a vztahy známými z neživé přírody a i těmi nejjednoduššími formami života. Mnoho lidí považuje složitost živých forem za důkaz tvůrčího působení vyšší inteligence. Pokud by autor těchto řádků připustil zásah podobné inteligence do vzniku života, musel by tuto osobu vidět jako velice zručného kutila, který měl jen mlhavou představu, co chce vytvořit a kterému se až příliš často nedostávalo materiálu a nástrojů, proto musel velmi často experimentovat s improvizovanými řešeními, přičemž cenu těchto experimentů vždy nesly pouze jeho výtvoři.

Jednou z nevyřešených otázek spojených se životem je jeho těsné spojení s chiralitou. Již na molekulární úrovni zjišťujeme, že naprostá většina sloučenin podílejících se na stavbě živých organismů je chirální. Podobně na makroskopické úrovni můžeme rozlišovat enantiomorfní části živých organismů, např. levou a pravou končetinu, levotočivou či pravotočivou ulitu nebo smysl otáčení stonku popínavé rostliny kolem opory. Navíc se základní stavební jednotky živých organismů (především aminokyseliny a sacharidy) vyznačují přes svou strukturní variabilitu stejným prostorovým uspořádáním určitých částí svých molekul. Například biogenní aminokyseliny mají stejné uspořádání skupin na α -atomu uhlíku (řada L-aminokyselin). Většina monosacharidů pak má stejné prostorové uspořádání na předposledním atomu uhlíku řetězce (D-sacharidy). Proto mluvíme o homochiralitě života.

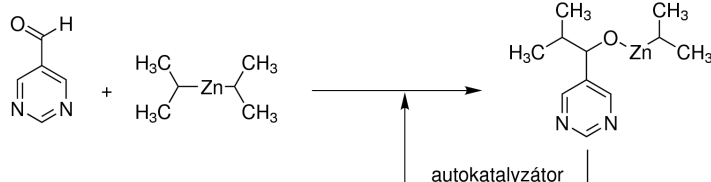
Hypotézy, které se snaží vysvětlit původ homochiralita života, můžeme rozdělit na teorie biotické a abiotické. Biotické teorie předpokládají, že život vznikl původně z racemických stavebních kamenů a teprve později došlo k selekci a odchýlení živých organismů od racemického stavu. Co do počtu stoupců jsou tyto teorie podporovány jen menšinou vědců, jsou navíc obtížně doložitelné nebo vyvrátitelné experimenty. Vyšší zastoupení D-aminokyselin v nižších organismech by však mohlo potvrzovat tento scénář. Naopak, abiotické teorie předpokládají, že k odchýlení od racemického stavu nastalo ještě před vznikem života a první organismy vznikaly z neracemických stavebních kamenů. Abiotické scénáře obvykle zahrnují proces, který vede k malé odchylce od racemického složení následovaný procesem amplifikačním, který vede ke zvýšení odchylky od racemického zastoupení enantiomerů ve směsi.

Předpokládá se, že významným krokem v chemické evoluci života byl vznik polymerních molekul schopných sebepublikace a katalýzy chemických reakcí. V současné době se zdá pravděpodobné, že tyto molekuly byly nejspíše podobny molekulám RNA, jak je známe z dnešních živých organismů. RNA se zdá být univerzální molekulou, která je schopna uchovávat informaci, katalyzovat chemické reakce, například vznik peptidické vazby, nebo dokonce může katalyzovat vlastní duplikaci nebo duplikaci jiné molekuly RNA. Pravděpodobně až v pozdější době došlo ke vzniku a uplatnění DNA a peptidů. Zdá se, že pro správnou funkci prvních abioticky vzniklých biomolekul bylo nutné, aby vznikaly z neracemických stavebních jednotek.

Při počáteční deracemizaci se může uplatnit absolutní asymetrická syntéza v chirálním fyzikálním poli. Jak si ukážeme v následujícím textu, mohlo se jednat o náhodný vývoj systému, který má schopnost se odchýlit od racemického stavu. I když může být směr vývoje těchto systémů ve vzorku mnoha pokusů náhodný, v každém jednotlivém pokusu dojde k odchýlení. Při deracemizaci mohla hrát roli paritu porušující slabá jaderná interakce – byly provedeny kvantově-chemické výpočty, které ukázaly, že L-aminokyseliny mají díky porušení parity slabé jaderné síly skutečně nižší energii, a jsou stabilnější než D-aminokyseliny, jiné studie však tyto výsledky popírají.

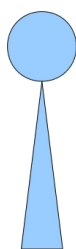
Amplifikaci chiralitity mohou poskytnout systémy mimo rovnováhu, například disipativní systémy či autokatalytické reakce, které nedosáhnou rovnováhy, nebo systémy v rovnováze, v nichž existuje několik procesů, jejichž rovnováha je narušována dodáváním energie do systému.

Příkladem prvního systému může být autokatalytická adice diisopropylzinku na pyrimidin-5-karbaldehyd, která poskytuje chirální produkt. Reakce je urychlována (katalyzována) produktem reakce. Pokud do reakční směsi vneseme před započítím reakce malé množství neracemického produktu reakce, bude katalyzovanou reakcí také vznikat neracemický produkt, přičemž bude v produktu převažovat stejný enantiomer jako převažoval v katalyzátoru.



Navíc zastoupení převažujícího enantiomeru v produktu není přímo úměrné jeho zastoupení ve vneseném katalyzátoru. Reakce vykazuje pozitivní odchylku od lineární závislosti, což znamená, že převažující enantiomer tvoří katalyzátor pro svou tvorbu, kdežto vznik opačného enantiomeru je v reakční směsi potlačen. Výsledkem je vyšší zastoupení převažujícího enantiomeru v produktu oproti katalyzátoru. V reakční směsi tak dochází k amplifikaci chiralitity. Reakci můžeme opakovat, přičemž část produktu jedné adice může sloužit jako katalyzátor v následující reakci. Po několika opakováních lze pak získat z látky s nízkým přebytkem jednoho enantiomeru oproti druhému produkt obsahující téměř výhradně jeden enantiomer.

Byly provedeny experimenty, kdy první reakce nebyla katalyzována. I v tomto případě došlo po několika krocích k vychýlení enantiomerního složení produktu adice jedním nebo druhým směrem. Vznik enantiomerů však nebyl náhodný. Reakce může připomínat situaci, kdy položíme míček na čepel nože. Vznikne metastabilní situace, kdy i malá síla působící v horizontálním směru může vychýlit těžiště mimo hranu a díky své potenciální energii míček dříve nebo později spadne na jednu nebo druhou stranu. Směr pádu nemusí být náhodný, pak tato dobře patrná makroskopická událost může poukázat na přítomnost a směr působení slabých sil, které by bylo přímo obtížné zaznamenat. Podobně asymetrická adice diisopropylzinku vykazovala i při pečlivém vyloučení všech možných chirálních vlivů nenáhodný výsledek. Ukázalo se, že stopová jinak nezachytitelná množství neracemických nečistot neznámého původu v rozpouštědlech a na stěnách nádoby mohla ovlivnit výsledek reakce.



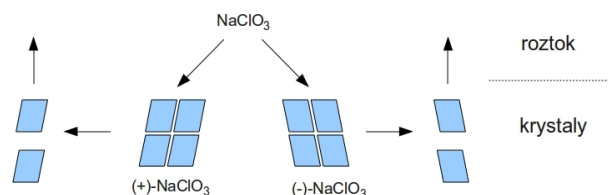
Organokovová činidla jsou málo stálá a velice reaktivní sloučeniny. S vysokou pravděpodobností se na vzniku života nepodílely. Uvedená reakce je však zajímavá z principiálního hlediska, protože prokazuje možnost amplifikace nepatrných enantiomerních přebytků.

Rada chemických látek, které jsou achirální, krystalizuje ve formě chirálních krystalů. Jako příklad si můžeme uvést křemen (SiO_2) nebo chlorečnan sodný. Odpařováním roztoku chlorečnanu sodného ve vodě získáme racemickou směs enantiomorfních krystalů, situace se však změní pokud je roztok během krystalizace míchan, v tomto případě začne mezi krystaly výrazně převažovat jeden enantiomorf. V míchaném roztoku je první vzniklý zárodek krystalizace rozdělen a rozšířen do celého objemu roztoku, přičemž všechny sekundární zárodky poskytují stejný enantiomorf jako původní zárodek, jedná se tedy opět ve své podstatě o autokatalytický systém. Za nepřítomnosti

vnějšího chirálního vlivu je vznik jednoho nebo druhého enantiomorfu náhodný, stačí však do roztoku vnést malý zárodek jednoho enantiomorfu, vykrystaluje z roztoku NaClO_3 převážně ve formě toho enantiomorfu, který byl do roztoku naočkován. Krystalizace NaClO_3 vykazuje opět překvapivou citlivost na přítomnost vnějších chirálních vlivů. Přednostní tvorbu jednoho enantiomorfu lze například vyvolat ozařováním krystalizujícího roztoku polarizovaným β -zářením. Částice β -záření (elektrony) mohou být levotočivě nebo pravotočivě polarizovány, v závislosti na orientaci spinu elektronu ke směru pohybu částice (vzpomeňte na předcházející sérii a na rotující kužel, který se pohybuje v ose rotace), β -částice emitované jádru některých izotopů mohou vykazovat přednostní polarizaci, například ^{90}Sr emituje elektrony, které jsou z 80 % polarizovány levotočivě. Vystavení roztoku β -záření jader ^{90}Sr způsobí přednostní tvorbu (+)-enantiomorfů krystalů NaClO_3 . Na druhou stranu, pokud vystavíme roztok za stejných podmínek proudem pravotočivě polarizovaných pozitronů emitovaných ^{22}Na , získáme přednostně (-)- NaClO_3 ¹.

Popsaná krystalizace achirální látky ve formě enantiomorfů krystalů se může na první pohled zdát bez souvislosti s diskutovaným tématem původu chiralit biogenních molekul. Je dobré si uvědomit, že chemické reakce nemusejí probíhat jen v roztoku, mohou také probíhat mezi koncentrovanými látkami na povrchu pevné látky. Pokud se povrch chirální látky může účastnit reakce jako katalyzátor, může také reakce probíhat za přednostní tvorby jednoho enantiomeru. K přeměně molekul může také docházet přímo v krystalové mřížce pevné látky. Pokud je krystal chirální, je každá molekula v krystalové mřížce obklopena chirálním prostředím vzniklým chirálním uspořádáním ostatních molekul v prostoru. Známe několik (fotochemických) reakcí achirálních látek, při kterých dochází k přenosu chiralit z enantiomorfů krystalu na chirální produkty reakce.

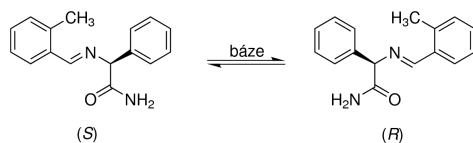
Dosud zmiňované systémy byly nerovnovážné. V jejich vývoji vždy nastal okamžik, kdy se systém mohl vydat směrem k jednomu nebo druhému enantiomorfnímu stavu. Můžeme si však ukázat i systémy rovnovážné, které díky porušování rovnováhy systémem dodáváním energie jsou schopny výrazné amplifikace chiralit. Můžeme opět začít chlorečnanem sodným. Pokud budeme krystaly chlorečnanu sodného v rovnováze s jeho nasyceným vodným roztokem míchat a současně krystaly drtit, budou probíhat tyto děje: malé krystaly vzniklé drcením se budou rozpouštět rychleji než větší krystaly, což znamená, že větší krystaly budou růst na úkor menších krystalů, a rostoucí krystaly si budou zachovávat svou chiralitu. Malá nerovnováha v zastoupení enantiomorfů v počátečním stavu dá vzniknout na konci jednomu enantiomorfu. V tomto systému je zdrojem energie mechanický pohyb, který neustále porušuje rovnováhu v systému.



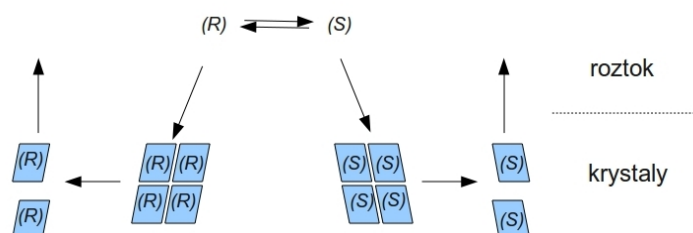
Chlorečnan sodný je látka poměrně vzdálená organickým látkám, které se podílejí na stavbě živých organismů. Na stejném principu však fungují systémy, které poskytují enantiomerně čisté deriváty α -aminokyselin. Podobně fungující systém můžeme založit na iminu 2-methylbenzaldehydu a fenylglycinamidu, který je chirální a jehož enantiomery krystalizují z roztoku odděleně jako samostatné krystaly a lze je například mechanicky oddělit² (látka tedy vykazuje stejné chování jako sůl kyseliny vinné, kterou Pasteur rozdělil na enantiomery). Krystaly jsou v rovnováze s roztokem

- 1 Více najdete v S. Mahurin, M. McGinnis, J.S. Bogard, L. D. Hulett, R. M. Pagni, R. N. Compton: Effect of beta radiation on the crystallization of sodium chlorate from water: A new type of asymmetric synthesis, *Chirality*, 13:636–640, 2001. doi: [10.1002/chir.10007](https://doi.org/10.1002/chir.10007)
- 2 Racemát chirální látky může krystalizovat ve třech formách, jako *racemický konglomerát*, kdy jeden i druhý enantiomer tvoří oddělené krystaly, jako *racemická sloučenina*, kdy vznikají přednostně krystaly složené z přesně ekvimolárních množství jednoho i druhého enantiomeru, a nebo jako *pseudoracemát (racemický tuhý roztok)*, kdy složení krystalů odpovídá přesně enantiomernímu složení roztoku.

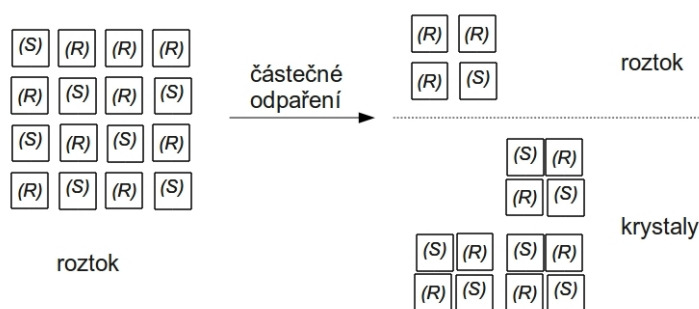
zmíněné sloučeniny. Sloučenina je na rozdíl od chlorečnanu sodného chirální. Aby systém fungoval, je potřeba zajistit, aby se mohly enantiomery mezi sebou v roztoku přeměňovat. To lze zajistit přidávkem bazického katalyzátoru do roztoku.



Podrobením směsi obsahující racemickou směs krystalů podobně jako v případě chlorečnanu sodného míchání a drcení krystalů, získáme systém, který dříve nebo později vede ke vzniku krystalů jednoho enantiomeru. Bez počáteční nerovnováhy ve složení krystalů nebo bez vnějšího chirálního působení je volba preferovaného enantiomeru náhodná, stačí však například směs před započítím míchání ozářit pomocí cirkulárně polarizovaného UV záření a v reakční směsi začne převládat jen jeden enantiomer v krystalické fázi.



Amplifikace obsahu jednoho enantiomeru aminokyseliny může nastat během tak jednoduchého procesu jakým je odpařování roztoku a krystalizace obsažené látky. Fenylalanin je chirální aminokyselina, která z roztoku krystalizuje ve formě krystalů, které obsahují stejná množství jednoho i druhého enantiomeru, tedy jako racemická sloučenina. Pokud budeme zahušťovat roztok, který bude obsahovat neracemický fenylalanin, z roztoku se začnou vylučovat krystaly obsahující oba enantiomery ve stejném množství, což znamená, že ve zbývajícím roztoku se bude hromadit enantiomer a bude růst jeho relativní zastoupení. Situaci ilustruje následující obrázek. Dvakrát opakovaným zahuštěním roztoku tak lze například dosáhnout zvýšení obsahu jednoho enantiomeru fenylalaninu v tomto roztoku z 52 % na 95 %.

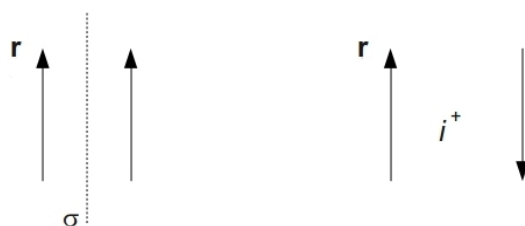


Podobná amplifikace nerovnovážného zastoupení enantiomerů založená na rozpustnosti byla úspěšně aplikována na nukleosidy, které jsou základními stavebními kameny nukleových kyselin. Procedura vede k úspěchu u nukleosidů adenosinu, cytidinu a uridinu, selhává však v případě guanosinu, který krystalizuje ve formě oddělených krystalů jednotlivých enantiomerů (jako konglomerát).

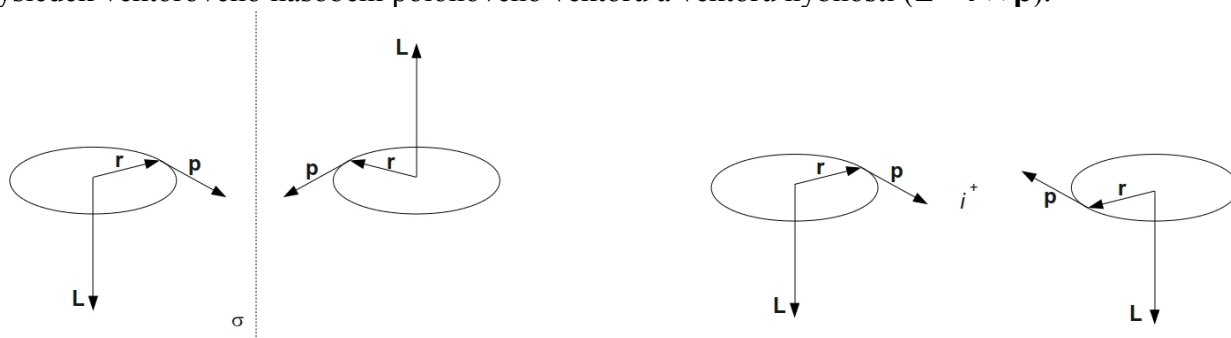
Z hlediska vzniku prvotní nerovnováhy mezi enantiomery molekul, které se podílely na vzniku živých organismů, se zdá být velice atraktivní možnost absolutní asymetrické syntézy těchto látek v chirálním fyzikálním poli. Tato varianta je dokonce velice pravděpodobná, ve Vesmíru se

vyskytují různé zdroje cirkulárně polarizovaného elektromagnetického záření o různých vlnových délkách, například UV záření, které může vyvolávat fotochemické reakce. V meteoritech byly nalezeny α -aminokyseliny, které nejsou využívány pozemskými organismy, zajímavé je, že vzorky nebyly racemické, obsahovaly přebytek L-aminokyselin. Tento posun ve složení je s velkou pravděpodobností výsledkem působení chirálního fyzikálního vlivu, nikoliv projevem mimozemského života.

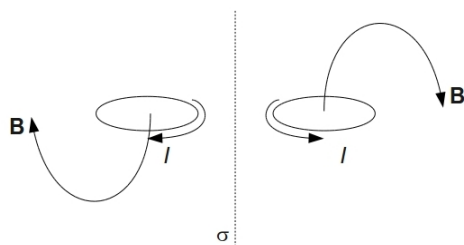
Pro posouzení, zda daná kombinace fyzikálních polí představuje pravý nebo falešně chirální vliv, bychom měli znát chování fyzikálních veličin vzhledem k operacím symetrie. Skalární veličiny mají velikost a nemají směrové vlastnosti. Pseudoskalár je veličina, která má velikost, nemá směrový rozměr, ale dochází ke změně znaménka této veličiny po provedení prostorové inverze. Příkladem může být specifická rotace (úhel stočení roviny polarizovaného světla). Vektor je veličina charakterizovaná velikostí a orientací. Tenzor je veličina, která je charakterizována velikostí spojenou s dvěma nebo více směry. Vektor, jehož znaménko se obrátí provedením operace parity (a nezmění operací zrcadlení), se nazývá *pravý* nebo *polární* vektor, příkladem může být polohový vektor \mathbf{r} .



Vektor, jehož orientace se neobrátil provedením operace parity (a obrátí provedením operace zrcadlení), se nazývá *pseudovektor* nebo *axiální* vektor. V trojrozměrném prostoru jsou axiální vektory výsledkem vektorového násobení dvou polárních vektorů. Příkladem je moment hybnosti, výsledek vektorového násobení polohového vektoru a vektoru hybnosti ($\mathbf{L} = \mathbf{r} \times \mathbf{p}$).



Podobně je pseudovektorem vektor magnetické indukce \mathbf{B} (magnetické pole je spojeno s pohybem náboje, například po smyčce).



Vzhledem k operaci časové inverze může vektor zachovávat svou orientaci (*sudý*, například polohový vektor \mathbf{r}). Pokud se orientace vektoru obrátí při provedení časové inverze, vektor je *lichý* (například vektory \mathbf{p} , \mathbf{L} , \mathbf{B}).

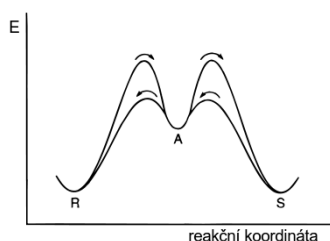
Připomeňme si, že energetická degenerace enantiomerů zaniká pouze v prostředí, které vykazuje pravou chiralitu, což znamená, že systém *může existovat ve dvou enantiomerních stavech, které jsou převoditelné prostorovou inverzí, ale ne kombinací časové inverze a otočení*. Jako příklad pravého chirálního vlivu můžeme uvést kombinaci magnetického pole a elektromagnetického záření

libovolné polarizace, jehož vlnový vektor \mathbf{k} je rovnoběžný s \mathbf{B} . Prostorová inverze (zrcadlení spojené s otočením o úhel π) vede ke dvěma neztotožnitelným stavům, které nejsou převoditelné časovou inverzí.



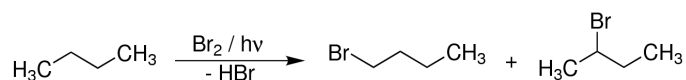
Absolutní asymetrická syntéza s využitím tohoto systému byla poprvé popsána v roce 2000. Při experimentu byl roztok racemického trisoxalátchromitanu umístěn do silného magnetického pole ($B = 7,5$ T) a vzorek byl ozářen nepolarizovaným světlem rovnoběžně s \mathbf{B} v jednom i druhém směru. V obou případech byl pozorován malý přebytek jednoho enantiomeru komplexu, daný směr šíření světla poskytl vždy přebytek stejného enantiomeru, druhý enantiomer byl preferován při opačném směru šíření světla.

V systému vykazujícím falešnou chiralitu jsou nadále enantiomery energeticky degenerované, pozoruhodné je, že za těchto okolností může dojít k zániku energetické degenerace aktivačních energií pro vznik jednoho a druhého enantiomeru a v souvislosti s tím k opačné změně rychlostí zpětných reakcí. Protože však nezaniká energetická degenerace samotných enantiomerů, mohl by se tento jev uplatnit pouze v systémech, kdy se mezi výchozí látkou a produkty neustaví rovnováha, protože snížení aktivační energie reakce usnadní jak přímou tak zpětnou reakci beze změny rovnovážné konstanty (vzpomeňte na funkci katalyzátoru, který reakci urychluje, ale nemění pozici rovnováhy). Dosud není znám ani jeden případ úspěšné aplikace tohoto přístupu.



Klasifikace skupin a atomů v molekule

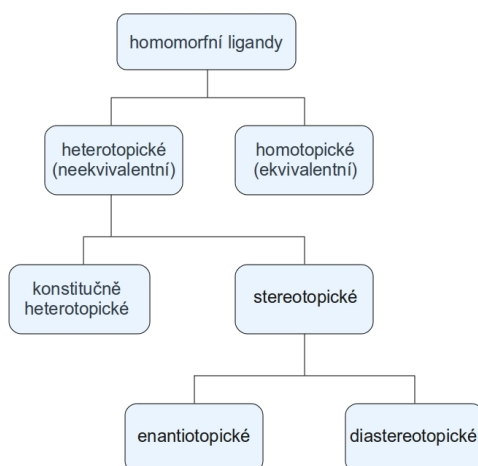
Molekula butanu obsahuje čtyři atomy uhlíku a deset atomů vodíku. Typickou reakcí alkanů je radikálová halogenace, kdy dochází k náhradě atomu vodíku halogenem. Bromace dosáhneme například působením Br_2 na uhlovodík v přítomnosti radikálového iniciátoru nebo iniciací reakce světlem. V případě butanu může být během reakce v molekule nahrazen kterýkoliv z deseti atomů vodíku, přesto bromací do prvního stupně vznikají pouze dva produkty – 1-brombutan nebo 2-brombutan.



Vysvětlení je v tomto případě značně intuitivní, v molekule butanu máme jen dva druhy atomů vodíku, náhradou kteréhokoliv atomu vodíku z jedné nebo druhé CH_3 skupiny získáme stejný produkt, stejně tak v případě vodíků CH_2 skupin. Atomy v těchto dvou skupinách mají stejné chemické okolí, jsou **chemicky ekvivalentní** a vykazují proto stejné chemické vlastnosti a stejnou reaktivitu. Situace se však trochu komplikuje, pokud si uvědomíme, že 2-brombutan je chirální sloučenina existující ve formě dvou enantiomerů, což ovšem znamená, že náhradou jednoho atomu vodíku CH_2 skupiny získáme jeden enantiomer a náhradou druhého atomu získáme enantiomer opačný, atomy tedy jsou z tohoto hlediska odlišné, přestože jsou chemicky nerozlišitelné.

Obecně můžeme rozdělit a klasifikovat stejné atomy nebo skupiny atomů v molekule podle

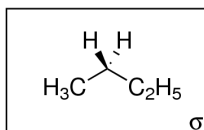
následujícího schématu. Atomy nebo skupiny atomů, které jsou stejné, se označují jako homomorfní ligandy. Dělení se v mnohém podobá dělení molekulárních isomerů.



Homotopické ligandy jsou vzájemně zaměnitelné rotací kolem osy C_n . Homotopické jsou atomy vodíku v CH_3 skupinách butanu, protože je můžeme vzájemně vyměnit rotací kolem trojčetné osy C_3 (předpokládáme, že zbytek molekuly má díky rychlému konformačnímu pohybu rovnoměrně rozložení v prostoru).

Pokud v molekule existují homotopické ligandy, náhrada kteréhokoliv z těchto ligandů poskytne stejný produkt.

Enantiotopické ligandy jsou stereotopické ligandy, které nelze vzájemně zaměnit rotací kolem osy C_n , ale lze je zaměnit zrcadlením v rovině symetrie σ , prostorovou inverzí podle i nebo složenou operací rotace a zrcadlení podle S_n . Uvažme situaci atomů vodíku CH_2 skupiny butanu. Pokud opět předpokládáme časově zprůměrovanou symetrii ethylové a methylové skupiny, můžeme skupinou a celou molekulou proložit rovinu symetrie σ , která umožní záměnu zmíněných atomů vodíku.

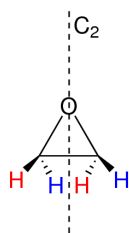


Záměnou jednoho nebo druhého enantiotopického ligandu dostaneme jeden nebo druhý enantiomer produktu.

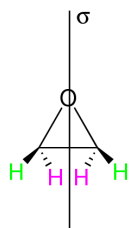
Diastereotopické ligandy jsou stereotopické ligandy, které nelze zaměnit žádnou operací symetrie. Záměnou diastereotopických ligandů za jiné skupiny získáme diastereomery produktu.

Nakonec se vrátíme k pojmu, kterým jsme začali. Jako *chemicky ekvivalentní* nazveme všechny atomy nebo skupiny atomů v molekule, které jsou vzájemně zaměnitelné jakoukoliv operací symetrie.

Aplikaci těchto pojmů si můžeme ukázat ještě na molekule oxiranu. V molekule oxiranu existují dvě skupiny homotopických ligandů zaměnitelných rotací kolem C_2 , na obrázku jsou tyto skupiny odlišeny barevně.



Dále v molekule oxiranu existují dvě skupiny enantiotopických atomů vodíku, skupiny jsou opět odlišeny barevně.

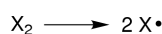


Všechny atomy vodíku v molekule oxiranu jsou chemicky ekvivalentní, protože je lze mezi sebou zaměnit alespoň jednou operací symetrie. Čtenář si také může zkusit sám odvodit, jaký bude vzájemný vztah atomů vodíku jedné a druhé CH_2 nebo CH_3 skupiny butanu.

Jak bylo naznačeno v úvodu, rozlišování atomů nebo jejich skupin v molekule na základě symetrie není samoúčelné, má hlubokou souvislost s fyzikálně-chemickými vlastnostmi molekul a jejich reaktivitou.

V molekule butanu jsme identifikovali dvě skupiny atomů vodíku, které se liší svým chemickým okolím. Radikálová halogenace uhlovodíků probíhá řetězovým radikálovým mechanismem, který je zachycen na následujícím obrázku. Reakce je iniciována vznikem atomárního halogenu, který v prvním kroku propagace odštěpuje atom vodíku z molekuly uhlovodíku za vzniku radikálu a HX . V druhém kroku propagace uhlovodíkový radikál reaguje s molekulou X_2 za vzniku produktu a regenerace atomárního halogenu, který může znovu vstoupit do první reakce propagace. Jeden atom halogenu vzniklý v iniciační fázi tak může dát vzniknout mnoha molekulám produktům díky mnohonásobnému opakování reakcí propagace, reakce je ukončena zánikem (například vzájemnou rekombinací) radikálů v reakční směsi.

Iniciace:



Propagace:



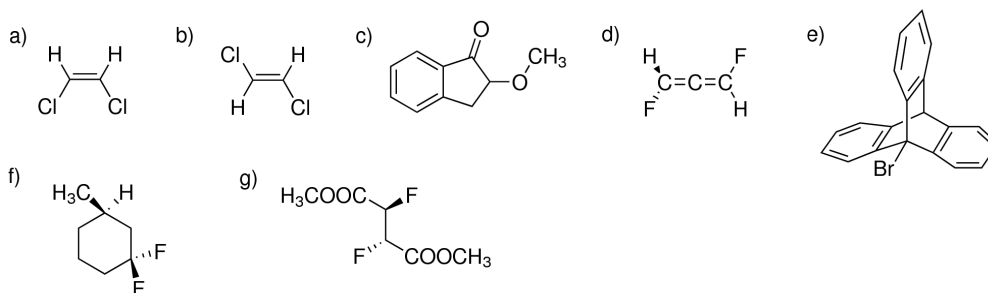
V molekule butanu máme šest atomů vodíku CH_3 skupin, což znamená, že při reakci vedoucí k 1-brombutanu může radikál poskytující tento produkt vzniknout šesti cestami, pro vznik 2-brombutanu je na druhou stranu potřeba odštěpit jeden ze čtyř atomů vodíku CH_2 skupin. Čistě na základě statistiky by měly tyto produkty proto vznikat v poměru 3:2 (60 % 1-brombutanu a 40 % 2-brombutanu). Ve skutečnosti ovlivní zastoupení produktů i jiné faktory, jako například disociační energie vazeb C-H , nicméně bychom si vždy měli být vědomi při interpretaci výsledků experimentů role statistiky a počtu ekvivalentních atomů.

V tomto povídání jsme použili symetrie molekuly k určení počtu chemicky ekvivalentních atomů v molekule a na základě této znalosti jsme odvodili počet možných produktů reakce. V době, kdy nebyly ještě rozvinuty metody pro spektrální charakterizaci a analýzu chemických látek, byl často užíván opačný postup, z počtu produktů byla určována symetrie a struktura molekuly zkoumané látky. Počty produktů chemických přeměn benzenu a jeho derivátů byly použity jako důkaz jeho struktury. Podobně Emil Fischer použil symetrie k odvození prostorového uspořádání cukrů z řady experimentů, které s těmito látkami provedl.

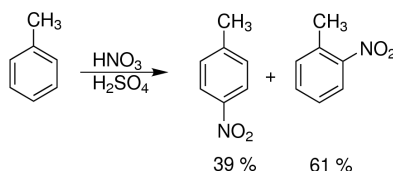
Jako příklad spojitosti molekulární symetrie a fyzikálně-chemických vlastností si můžeme uvést NMR spektroskopii. Zjednodušeně řečeno v NMR spektroskopii sledujeme rezonanční frekvence NMR aktivních jader atomů, přičemž rezonanční frekvence daného jádra závisí na síle stínění vnějšího magnetického pole elektronovým oblakem molekuly, je tedy závislá na chemickém okolí jádra sledovaného atomu. Počet signálů (pásů) ve spektru příslušné molekuly tedy odpovídá počtu skupin chemicky ekvivalentních atomů, jehož NMR spektrum zaznamenáváme.

Příklady:

1. Francouzský fyzik Pierre Curie si v roce 1894 všiml, že paralelní a aniparalelní uspořádání magnetického a elektrického pole prezentuje dva enantiomorfní systémy. Vykazuje však tato kombinace **E** a **B** pravou chiralitu?
2. Určete, kolik signálů budeme pozorovat v ^1H , ^{13}C a ^{19}F NMR spektrech následujících molekul. Uvažujte, že dochází k volné rotaci skupin kolem jednoduchých s vazeb (pokud tomu nebrání cyklická struktura) a v NMR spektru vidíme časově zprůměrovaný signál těchto skupin.



3. Charakteristickou reakcí pro aromatické uhlovodíky a jejich deriváty je elektrofilní aromatická substituce vedoucí k náhradě nejčastěji H^+ za přistupující elektrofil. Působením směsi kyseliny dusičné a sírové (nitrační směsi) dochází k nitraci, náhradě atomu vodíku skupinou NO_2 . Působením nitrační směsi na toluen jsme získali směs 61 % *o*-nitrotoluenu a 39 % *p*-nitrotoluenu. Která z pozicí v molekule toluenu je reaktivnější? Za předpokladu, že reakce je nevratná a distribuce produktů je dána rychlostí reakce elektrofilu s toluenem v *ortho* a *para* pozici, určete poměr rychlostních konstant reakce elektrofilu ve zmíněných pozicích.



4. Charles Lutwidge Dodgson byl anglickým matematikem, který celý život působil na univerzitě v Oxfordu. Veřejnosti je však mnohem lépe znám pod svým uměleckým pseudonymem jako Lewis Carroll, autor knih pro děti, například knihy Alenka v říši divů. V jeho knihách najdeme odkazy na skutečná místa v Oxfordu, známou je souvislost postav v knize vystupujících se skutečnými lidmi v okolí Lewise Carrola. Carrollovy knihy také obsahují mnoho alegorických odkazů na matematické problémy a fenomény, proto byly také důkladně studovány a interpretovány matematiky. Ve volném pokračování Alenky v říši divů, v knize Za zrcadlem a co tam Alenka našla (*Through the Looking Glass and What Alice Found There*), která vyšla v roce 1871, najdeme pasáž zajímavou z pohledu chemika, Alenka se ptá kočky:

„How would you like to live in a looking-glass house, kitty? I wonder if they'd give you milk, there? Perhaps looking-glass milk isn't good to drink...“

Co si myslíte vy, jak vhodné k pití by bylo mléko pocházející ze světa, který by byl zrcadlovým obrazem našeho světa?

Lewis Carroll působil na přední univerzitě a byl jistě ve styku se svými kolegy působících v jiných oborech. Pokuste se odhadnout na základě poznatků, které byly v době vydání

knihy známy, zda je obsah uvedené pasáže jen náhodou nebo podobně jako jiné pasáže v Carrollových knihách obsahuje odkaz na skutečný vědecký problém známý tehdejší vědě.

5. Nakreslete struktury isomerních nenasycených chloridů C_3H_5Cl , které neposkytují *cis-trans* isomery ale tvoří enantiomery.
6. Napište strukturní vzorce následujících uhlovodíků a produktů jejich reakce:
 - a. Radikálová chlorace uhlovodíku C_6H_{12} poskytuje pouze jediný produkt o sumárním vzorci $C_6H_{11}Cl$.
 - b. Radikálová bromace uhlovodíku C_5H_{12} poskytuje jeden produkt o složení $C_5H_{11}Br$.
 - c. Radikálová bromace uhlovodíku C_5H_{12} poskytuje čtyři produkty o složení $C_5H_{11}Br$, přičemž dva z těchto produktů tvoří enantiomery.