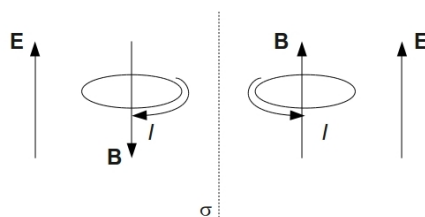


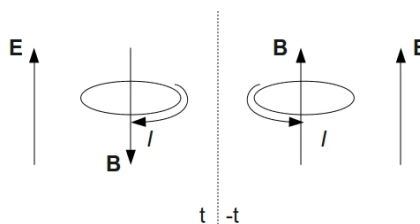
Prostorové uspořádání molekul organických sloučenin (řešení 4. série)

Jaromír Literák

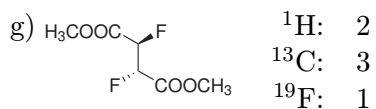
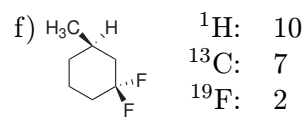
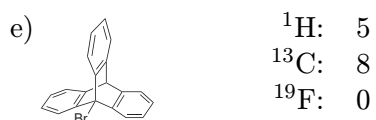
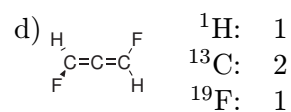
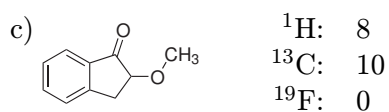
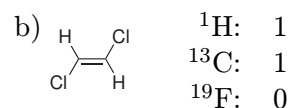
1. Paralelní a aniparalelní uspořádání magnetického a elektrického pole prezentuje dva enantiomorfní systémy:



Provedení časové inverze však poskytne stejné enantiomorfní systémy, jedná se proto o falešnou chiralitu (1 b.).



2. Řešení (5 b.):



Sloučeniny c), d) a f) jsou chirální, molekula sloučeniny d) však má rotační osu symetrie C_2 , která zaměňuje atomy vodíku, fluoru a první a třetí atom uhlíku. Molekuly sloučenin c) a f) mají jediný prvek symetrie – identitu, proto jsou všechny atomy nebo skupiny atomů chemicky neekvivalentní a nebo diastereotopické. Molekula g) má rovinu symetrie.

3. V toluenu jsou tři pozice, jejichž napadení elektrofilem povede ke vzniku *o*- nebo *p*-nitrotoluenu – dvě *ortho* a jedna *para*. Pokud chceme z množství isomerních produktů vypočítat poměr rychlostních konstant reakce v jedné a druhé pozici, musíme při výpočtu vzít v úvahu počet pozic:

$$\frac{k_p}{k_o} = \frac{2 \cdot 39}{61} = \frac{78}{61} \approx 1,28$$

Pozice *para* v toluenu je při nitraci reaktivnější než pozice *ortho*, přestože *o*-nitrotoluen je hlavním produktem reakce (**1,5 b.**).

4. Mléko je produktem živého organismu a obsahuje mnoho chirálních látek, například D-cukry a bílkoviny složené z L-aminokyselin. Pokud bychom zrcadlení neomezili jen na makroskopickou úroveň, muselo by mléko v zrcadlovém světě obsahovat opačné enantiomery zmíněných látek, které by byly nekompatibilní s enzymy z našeho světa. Mléko ze světa za zrcadlem by bylo nestravitelné a minimálně by vyvolalo zažívací potíže.

Kniha Lewis Carrola *Za zrcadlem a co tam Alenka našla* vyšla poprvé v roce 1871, práce Le Bela a van't Hoffa, které přinesly průlom ve stereochemii, vyšly tiskem až v roce 1874. Přesto v době, kdy Carroll knihu psal, byly známy jednotlivé poznatky, které jej mohly inspirovat k podobné myšlence, zvláště pokud se jednalo o knihu pro děti založenou na fantazii, nikoliv o rigorózní formulaci vědecké představy.

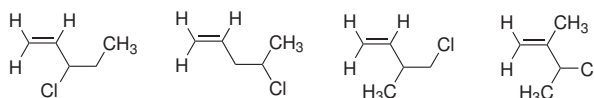
Již Louis Pasteur postuloval spojitost mezi optickou aktivitou a molekulární dissymetrií, tedy nedostatkem symetrie molekul, a upozornil také, že látky opticky aktivní jsou nezbytnou součástí živých organismů. Fakt, že optické antipody kyseliny vinné poskytují enantiomorfní krystaly, které jsou vzájemně ve vztahu neztotožnitelných zrcadlových obrazů, mohlo poukazovat na důležitou roli zrcadlení.

Lewis Carroll byl matematik a pravděpodobně sám aktivně nesledoval vývoj tehdejší chemie. Mohl však být inspirován, zdrojem inspirace mohl být Carrollův kolega z oxfordské koleje Christ Church, chemik Augustus George Vernon Harcourt. V této době bylo známo několik isomerů kyseliny mléčné (2-hydroxypropanové) – v roce 1780 izoloval

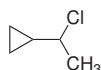
švédský chemik Carl W. Sheele racemickou kyselinu mléčnou z kyselého mléka, v roce 1808 izoloval Jöns Jacob Berzelius z masa levočivou (-)-kyselinu mléčnou. Byla také známa 3-hydroxypropanová kyselina. Soudobá strukturní teorie nedokázala poskytnout vysvětlení pro existenci takového počtu isomerních forem. Problematikou kyseliny mléčné se od konce šedesátých let 19. století intenzivně zabýval německý chemik Johannes Wislicenus, který o výsledcích své práce informoval mj. také Vernon Harcourta. Wislicenus si uvědomoval nemožnost vysvětlit na základě tehdejších představ o struktuře organických sloučenin existenci těchto isomerů kyseliny mléčné. Wislicenus ještě před rokem 1871 spekoval ve svých přednáškách, že existence více isomerů kyseliny mléčné o stejné konstituci lze vysvětlit rozdílným prostorovým uspořádáním molekul. Své představy však nerozvinul do ucelené teorie, jak to později učinili Le Bel a van't Hoff.

Přestože můžeme připustit možnost inspirace, podle názoru autora je obsah uvedeného citátu s největší pravděpodobností náhodný. (**2 b.**).

5. Zadání vyhovují následující sloučeniny: (**1 b.**):

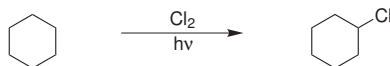


V zadání bylo specifikováno, že látka je nenasycená, proto mu nevyhovuje následující látka, která má stejný sumární vzorec, netvoří *cis-trans* isomery a je chirální.

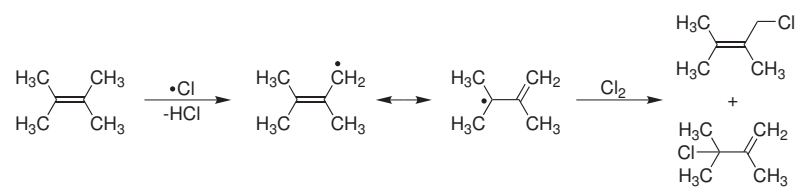


6. Řešení:

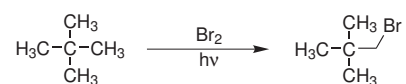
(a) Zadání vyhovuje následující sloučenina (**0,5 b.**):



Zadání by na první pohled vyhovoval i 2,3-dimethylbut-2-en, ten však při radikálové chloraci poskytne dva produkty, což vyplývá z povahy radikálu, který je meziproduktem reakce. Díky konjugaci p orbitalu nesoucího nepárový elektron s π vazbou dojde k rozložení výskytu tohoto nepárového elektronu mezi dva atomy uhlíku:



(b) Zadání vyhovuje jediný uhlovodík (0,5 b.):



(c) Zadání vyhovuje jediný uhlovodík (0,5 b.):

