

12. CHIRÁLNÍ SLOUČENINY

Mnohé přírodní látky mají schopnost otáčet rovinu polarizovaného světla jedním nebo opačným směrem (jsou opticky aktivní). Tato schopnost je fyzikálním projevem **chirality** jejich molekul.

Model molekuly chirální látky není možné otáčením, převrácením nebo posouváním převést na jeho zrcadlový obraz (pozn. 1).

Příčinou chirality přírodních látek je zpravidla přítomnost jednoho nebo více chirálních atomů uhlíku v molekule. Jsou to atomy uhlíku, které nejsou vázány násobnými vazbami a na každé ze čtyř vazeb nesou jiný substituent. Přítomnost takového asymetrického atomu uhlíku v molekule způsobuje její chiralitu spojenou se schopností otáčet rovinu polarizovaného světla při průchodu např. roztokem takové látky (pozn. 2).

Přítomnost asymetrického atomu uhlíku v molekule je nutnou podmínkou chirality, nikoliv však podmínkou postačující. Aby byla molekula chirální, nesmí mít rovinu souměrnosti ani střed symetrie.

Chirální látky mohou tedy obecně existovat ve dvou neztotožnitelných zrcadlových formách nazývaných enantiomery (pozn. 3), které mají stejné fyzikální vlastnosti (s výjimkou směru otáčení roviny polarizovaného světla) a které se chovají stejně i při chemických reakcích (pozn. 4).

Kromě jmenovaných dvou opticky aktivních forem jsou u chirálních látek známy též racemické směsi nebo racemické sloučeniny (racemáty) (pozn. 5), získávané často jako produkty chemické syntézy. Oba enantiomery jsou v nich zastoupeny v ekvimolárním poměru, takže racemáty neprojevují optickou aktivitu. Od enantiomerních forem se liší i některými fyzikálními vlastnostmi (např. teplotou tání).

Pro odlišení opticky aktivních enantiomerů a racemické směsi se v názvosloví používá symbolů (+)-, (-)-, (±)- umístěných před název látky, např. (+)-vinná kyselina, (±)-butan-2-ol. Je nutné zdůraznit, že tato označení se vztahují výhradně ke směru otáčení roviny polarizovaného světla, nevypovídají však nic o skutečném prostorovém uspořádání na chirálním atomu, tj. o jejich konfiguraci (lat. *configere* skládat).

Poznámky:

1. Podobně pravou ruku není možné ztotožnit s levou rukou. Pravá ruka je zrcadlovým obrazem levé ruky (a naopak). Pojem ‚chiralita‘, ‚chirální‘ apod. byl odvozen z řeckého slova *χειρ* (*cheir* ruka) a pro geometrické útvary v takovémto vztahu byl použit v roce 1894 lordem Williamem Kelvinem.
2. Jinými zdroji chirality může být např. spirálové uspořádání velkých molekul, znemožněná rotace kolem určité vazby aj.

12.1 Konfigurace

Čtyři σ -vazby atomu uhlíku směřují k vrcholům pravidelného čtyřstěnu. Jde-li o „asymetrický“ uhlík nesoucí čtyři rozdílné substituenty, pak prostorové uspořádání těchto substituentů určuje absolutní konfiguraci tohoto chirálního atomu. Chirální atom má dvě konfigurace, které jsou v zrcadlovém vztahu (tab. 190).

Chemické názvosloví hledá vhodný způsob jejich rozlišení označením, které je zpravidla spojeno se zobrazením trojrozměrné molekuly v rovině. Určitým způsobem získaný průmět je pak vyhodnocen podle stanovených pravidel.

V praxi se používají zejména dva systémy. Cahnův-Ingoldův-Prelogův systém označuje absolutní konfiguraci chirálního atomu symboly *R* a *S*, Fischerova projekce používá pro vyjádření relativní konfigurace symboly *D* a *L*.

12.2 Konvence R/S

Obecně používaný systém podle [Cahna](#), [Ingolda](#) a [Preloga](#) (pozn. 1) se nazývá krátce CIP-systém nebo R/S-systém. S použitím pravidel (pozn. 2) se stanoví pořadí substituentů na chirálním uhlíku podle jejich nadřazenosti (priority). Hlavním kritériem je atomové číslo prvků bezprostředně vázaných k chirálnímu uhlíku (např. OH > CH₃ > H).

Na model nebo perspektivní vzorec se hledí ve směru vazby nesoucí atom, který je v pořadí nadřazenosti poslední (v níže uvedeném příkladu je to vodík), přičemž tento atom je nejvzdálenější od pozorovatele (atom vodíku je vzadu).

V získaném průmětu tří zbývajících vazeb se určí směr otáčení při přechodu od substituentu s nejvyšší prioritou (1) k substituentům s postupně nižší prioritou (2 a 3). Je-li tato posloupnost substituentů 1, 2, 3 spojena s pohybem ve směru hodinových ručiček, tj. doprava, použijeme označení *R* (lat. *rectus* rovný, přímý, pravý). Opačný směr – vlevo označíme *S* (lat. *sinister* levý).

Uspořádání substituentů je možno přirovnat k volantu. V průsečíku hřídele volantu s rovinou volantu je asymetrický atom uhlíku C*. Substituent 4 (např. atom vodíku H) je na hřídelti směrem dozadu. Substituenty 1, 2 a 3 (např. OH, CH₂CH₃, CH₃) se pak nachází na obvodu volantu. Chirální látka může mít dvě neztotožnitelné formy neboli enantiomery. Jeden enantiomer má pořadí substituentů 1 → 2 → 3 na volantu naznačující otáčení volantem doprava, ten druhý doleva.

Stereodeskriptory *R* a *S* psané kurzivou se umísťují v závorce před názvem sloučeniny. Je-li chirálních atomů více než jeden, jsou k nim připojeny příslušné lokanty.

Z názvů uvedených v příkladu, ve kterých je také ukázán směr otáčení roviny polarizovaného světla, je zároveň zřejmá nesouvislost směru optické rotace [(+)-, (-)-] a absolutní konfigurace [(*R*), (*S*)].

Klíčový problém – stanovení pořadí substituentů – není ovšem vždy tak jednoduchý jako v uvedeném příkladě. Pro složitější struktury je třeba znát další pravidla pro určení posloupnosti substituentů (pozn. 2).

Poznámka:

1. Robert Sydney [Cahn](#) (1899 – 1981), britský chemik.
2. Christopher Kelk [Ingold](#) (1892 – 1970), britský chemik, profesor organické chemie na universitě v Londýně. Autor základní učebnice ‚Structure and Mechanism in Organic Chemistry‘.
3. Vladimír [Prelog](#) (1906 – 1999), švýcarský chemik chorvatského původu, absolvent Vysoké školy chemického inženýrství ČVUT Praha, profesor na Eidgenössische Technische Hochschule. Nositel Nobelovy ceny (1975) za výzkum v oblasti stereochemie enzymových reakcí.

12.3 Konvence D/L

Pro rozlišení konfigurace na chirálních centrech aminokyselin a sacharidů byla již dříve vypracována [Fischerova projekce](#) (pozn. 1).

Uhlíkový řetězec musí být při projekci orientován vertikálně s nejnižše číslovaným atomem uhlíku nahoře. Každý chirální atom uhlíku při určování konfigurace je postupně umístěn do nákresny. Sousední atomy uhlíku jsou pod rovinou a skupina H a OH (NH₂) pak nad rovinou nákresny.

Hodnotí se projekce vazeb na chirálním uhlíku při pohledu směrem k vrcholu tupého úhlu tvořeného základním uhlíkovým řetězcem sloučeniny. Jestliže vidíme při pohledu na model hydroxyskupinu OH vpravo (řec. *dexter* pravý), pak konfiguraci na chirálním atomu uhlíku označíme *D*. Jestliže OH skupinu vidíme vlevo (lat. *laevus* levý), pak konfiguraci označíme *L* (tab. 190).