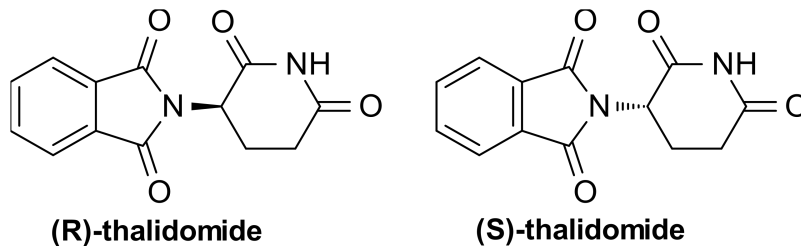


4.1 Isomeria

Jos kahdella aineella on eri sidosrakenne, mutta sama molekyylikaava, kutsutaan niitä *isomeereiksi*.

Eri isomeereillä on siis aina sama moolimassa, mutta usein erilaiset kemialliset ominaisuudet.

Esim. Talidomi ($C_{13}H_{10}N_2O_4$) kehitettiin rauhoittavaksi unilääkkeeksi vuonna 1953.



Normaalissa lääkkeenvalmistuksessa syntyy molempia yllä olevia isomeerejä. Näistä toinen

kuitenkin vaurioittaa merkittävästi sikiönkehitystä 3.-8. raskausviikolla, aiheuttaen epämuodostumia lapsille (talidomidilapset). Arvioiden mukaan yli 10 000 lasta sai vaikeita vaurioita ennenkuin lääke vedettiin markkinoilta. Nykyään lääkeviranomaiset vaativat huomattavasti tarkempia selvityksiä lääkkeen turvallisuudesta ennen sen sallimista.

Isomeriaa on kahdenlaista:

- rakenneisomeria* (atomeilla eri järjestys)
- stereoisomeria* (atomit suuntautuneet eri lailla)

4.2 Rakenneisomeria

Mikä ero seuraavilla molekyyileillä?



pentaani



metyylibutaani (=isopentaani)

Näitä kutsutaan *runkoisomeereiksi*.

-erittäin paljon haarautuneet hiilivedyt palavat tasaisemmin bensiinimoottorissa

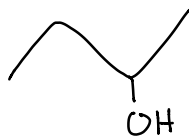
-oktaaniluku kuvaa haarautuneisuutta, vrt. 95/98-oktaaninen bensiini

-vähän haarautuneet (suorat) hiiliketjut hajoavat luonnossa paremmin

Mikä ero on seuraavilla molekyyileillä?



butanoli
(=1-butanol)



2-butanol

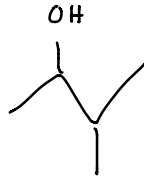
(entäs 3-butanol ja 4-butanol?)

Näitä kutsutaan *paikkaisomeereiksi*, eli funktionaalisen ryhmän paikka vaihtuu.

Voi olla sekä paikka- että runkoisomeeri:

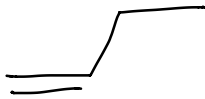


pentanoli

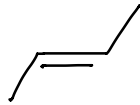


3-metyyli-2-butanoli

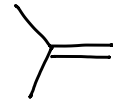
Esim.



buteeni



2-buteeni



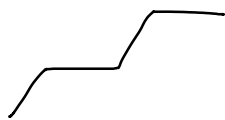
metyylipropeeni

paikkaisomeerejä

runkoisomeerejä

4.3 Stereoisomeria

Miksi alla olevat molekyylit eivät ole isomeerejä

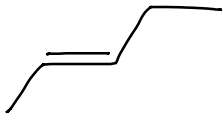


pentaani



pentaani

mutta nämä ovat?



2-penteeni



2-penteeni

Kaksoisidoksessa on π -sidos, joka estää sidoksen pyörimisen. Tämän vuoksi 2-hepteenit ovat isomeerejä keskenään.

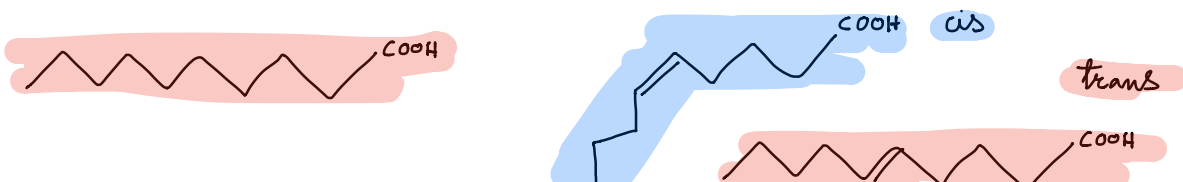
trans = vastakkaisilla puolilla = (E) *entgegen*

cis = samalla puolella = (Z) *zusammen*

cis-trans-isomeerit eivät voi muuttua toisikseen ilman kaksoisidoksen rikkoutumista (esim. valo voi tuoda riittävästi energiaa sidoksen hetkelliseen rikkoutumiseen)

-tyydyttyneissä rasvahapoissa (epäterveellisiä eläinrasvoja) ei ole kaksoissidoksia

-siksi menevät hyvin toistensa lomaan = jäykkiä

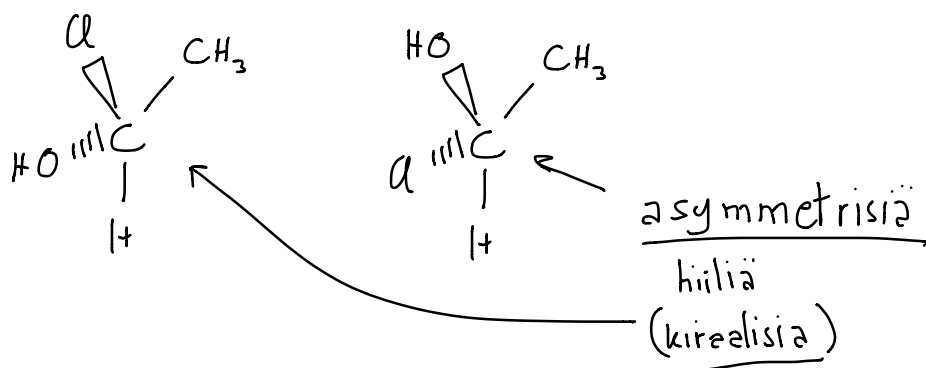


-tyydyttymättömissä rasvahapoissa
(terveellisempiä kasvirasvoja) on ainakin yksi
kaksoissidos, yleensä vain cis-isomeerejä

-cis-rasvoissa molekyyli tekee selvän mutkan
-eivät mene lomittain = juoksevia

Peilikuvaisomeria eli enantiomeria

Mikä ero on näillä molekyyleillä?



Pelkällä pyörittelyllä niitä ei saa muutettua
toisikseen. Nämä ovat toistensa
peilikuvaisomeerejä.

Peilikuvaisomeerit eli enantiomeerit voivat olla ns. *optisesti aktiivisia*.

Muista (FY3) polarisaatio: Tietynsuuntainen valo, voidaan estää polarisaattoreilla (esim aurinkolasit).

- optisesti aktiivinen aine sisältää enemmän toista peilikuvaisomeeriä kuin toista
- tällainen aine toimii (osittain) polarisaattorina
- toinen peilikuvaisomeeri kääntää valoa vasemmalle, toinen oikealle

- eri enantiomeerejä voidaan merkitä R- ja S-kirjaimin, esim. talidomissa
- jos molempia yhtä paljon, kumoutuu vaikutukset (1:1 *raseeminen* seos)

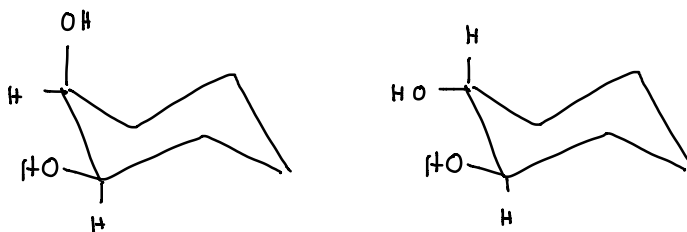
- joissain lääkkeissä vain toinen enantiomeeri tehokas, joten valmistetaan vain sitä esim. katalyytin tai reaganssin avustuksella tai erotetaan tarvittavaa isomeeriä raseemisesta seoksesta

-yleensä rasemisoituminen eli optisen aktiivisuuden rappio seuraa ajan myötä
-esim. talidomin peilikuvaisomeerit muuttuvat toisikseen ajan myötä, joten edes turvallista isomeeriä ei tule antaa raskaana oleville

-yleensä peilikuvaisomeereilla on hyvin samankaltaiset ominaisuudet, esim. kiehumis- ja sulamispisteet sekä liukoisuus
-ero näkyy vasta monimutkaisissa reaktioissa, missä avaruudellisella sijoittumisella on merkitystä

Stereoisomeriaa esiintyy myös muina kuin cis/trans tai peilikuvaisomeereina. s.130

Esim.



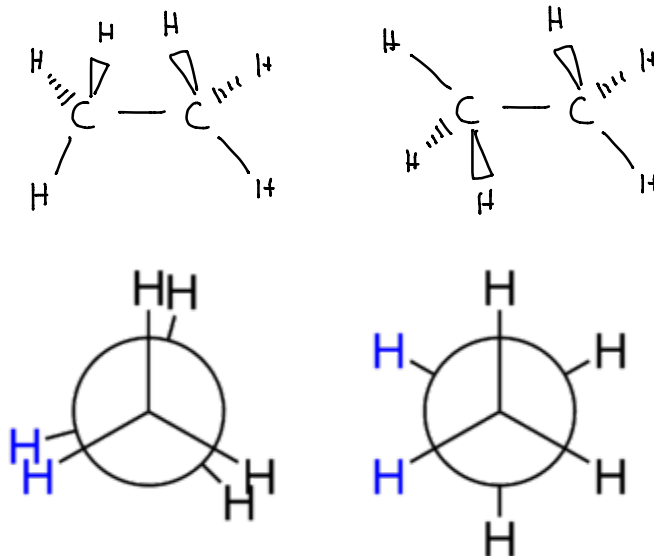
4.4 Molekyylien eri asennot: konformaatiot

-sigmasidoksen kiertyminen mahdollistaa erilaiset asennot molekyyleille, näitä kutsutaan konformaatioiksi

-konformaatiot voivat vapaasti siirtyä toisikseen

-sidoksia ei siis rikkoudu, mutta kemialliset ominaisuudet voivat olla hieman erilaiset

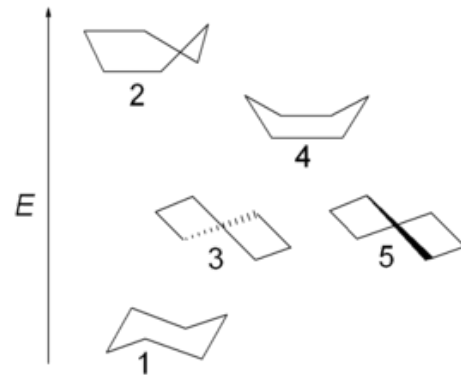
Esim. Etaanin



Newman-projektio etaanista

-yleensä molekyyli haluaa olla levällään, siksi etaanin vasen rakenne ei ole suotuisa

Esim. Sykloheksaanilla on olemassa eri konformaatioita, näistä tunnetuimmat ovat tuoli- ja venekonformaatiot (kuvassa 1 ja 4)



Pääasiassa sykloheksaani on tuloikonformaatioissa, koska sillä on alin energia (atomit eivät ole toistensa tiellä, vaan mahdollisimman levällään, vrt molekyylihallit)