



Orgaanisten aineiden isomeria

ORGAANISTEN YHDISTEIDEN ISOMERIA

Orgaanisten yhdisteiden isomeria

Rakennesisomeria

Runko- eli ketjuisomeria

hiiliketju joko suora tai haarautunut

Paikkasomeria

funktionaalinen ryhmä tai substituentti eri kohdassa

Funktioisomeria

eri toiminnallinen eli funktionaalinen ryhmä

Stereoisomeria

Konformaatioisomeria

edellytys: yksinkertainen sidos, joka pyörii tai taipuu

Konfiguraatioisomeria

Cis-trans- (*E/Z*-)isomeria

edellytys: syklinen rakenne tai C=C-sidos

Optinen isomeria

edellytys: asymmetrinen hiiliatomi

Stereoisomeereiksi eli avaruusisomeereiksi kutsutaan yhdisteitä, joissa atomeilla on sama sitoutumisjärjestys, mutta joissa sidokset ovat suuntautuneet avaruudellisesti eri tavoin.

Stereoisomeriaa on kahta eri lajia:

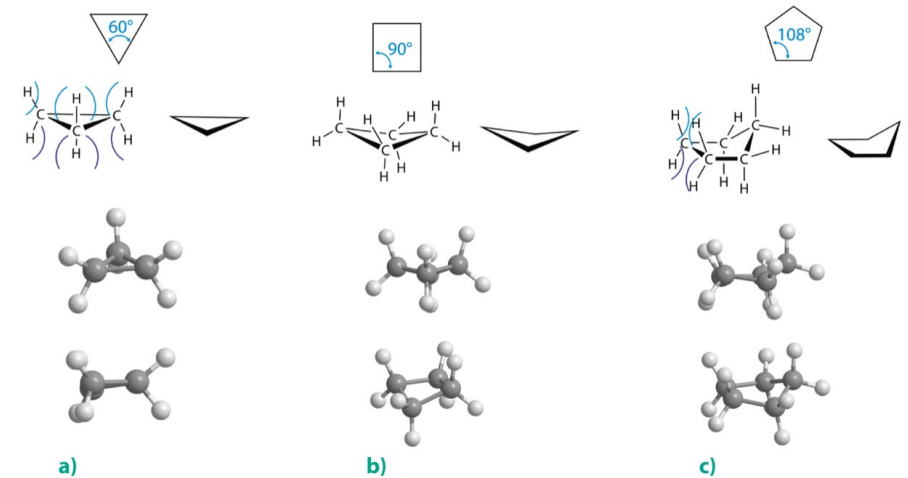
- 1) konformaatioisomeria
- 2) konfiguraatioisomeria.

Konformaatioisomeria perustuu yksinkertaisten sidosten kiertymiseen sidosakselin ympäri. Konformaatiot muuttuvat jatkuvasti toisikseen lämpöliikkeen takia.

Konfiguraatioisomeerit sen sijaan ovat pysyviä stereoisomeerejä. Ne voivat muuttua toisikseen vain, jos kovalenttisia sidoksia katkaistaan ja sidokset muodostuvat uudestaan.

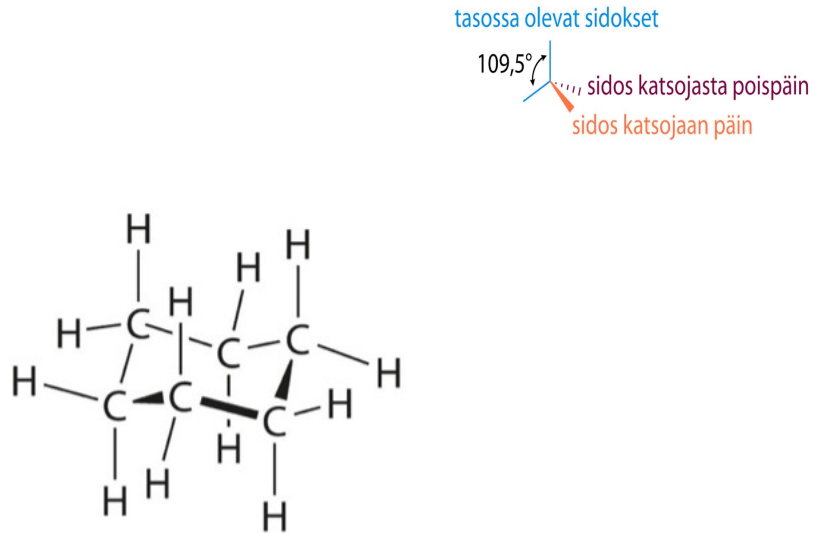
Konformaatioisomeriaa voi esiintyä molekyyleillä, joissa atomien välillä on yksinkertaisia kovalenttisia sidoksia eli σ -sidoksia.

Yksinkertaiset sidokset kiertyvät vapaasti sidosakselinsa ympäri lämmön vaikutuksesta. Näin muodostuvia erilaisia kolmiulotteisia rakenteita sanotaan molekyylin **konformaatioiksi**

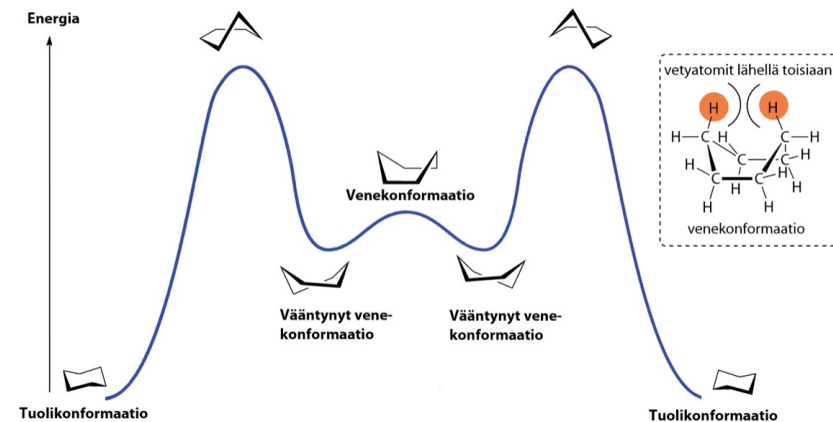


Kuva 81. Syklopropanilla a) ja syklobutaanilla b) on voimakas rengasjännitys, johon vaikuttavat muun muassa epäedulliset sidoskulmat. Syklopentaanin c) sidoskulmat ovat lähellä ideaalia ($109,5^\circ$), jolloin rengasjännitys on edellisiä renkaita pienempi. Epäedullisten sidoskulmien lisäksi myös C–H-sidosten kohdakkaisuus kasvattaa rengasjännitystä. Kohdakkain olevat C–H-sidokset on merkitty sinisellä kaariviivalla.

1. Video:
 - Etäänin konformaatioissa pysyvin on lomittaismuoto)
 - Nähdään miten
2. konformaatioissa näkyy energiatasosta pysyvyys:



sykloheksaanin tuolikonformaatio täydellisenä rakennekaavana



Kuva 83. Sykloheksaanin erilaisten konformaatioiden pysyvyyttä kuvataan usein energiadiagrammilla. Mitä alhaisempi energia tietyllä konformaatiolla on, sitä pysyvämpi se on. Sykloheksaanimolekyyleistä 99 % on huoneenlämpötilassa tuolim muodossa.

Stereoisomeereiksi eli avaruuisomeereiksi kutsutaan yhdisteitä, joissa atomeilla on sama sitoutumisjärjestys, mutta joissa sidokset ovat suuntautuneet avaruudellisesti eri tavoin.

Stereoisomeriaa on kahta eri lajia:

- 1) konformaatioisomeria
- 2) konfiguraatioisomeria.

Konformaatioisomeria perustuu yksinkertaisten sidosten kiertymiseen sidosakselin ympäri. Konformaatiot muuttuvat jatkuvasti toisikseen lämpöliikkeen takia.

Konfiguraatioisomeerit sen sijaan ovat pysyviä stereoisomeerejä. Ne voivat muuttua toisikseen vain, jos kovalenttisia sidoksia katkaistaan ja sidokset muodostuvat uudestaan.

Konfiguraatio

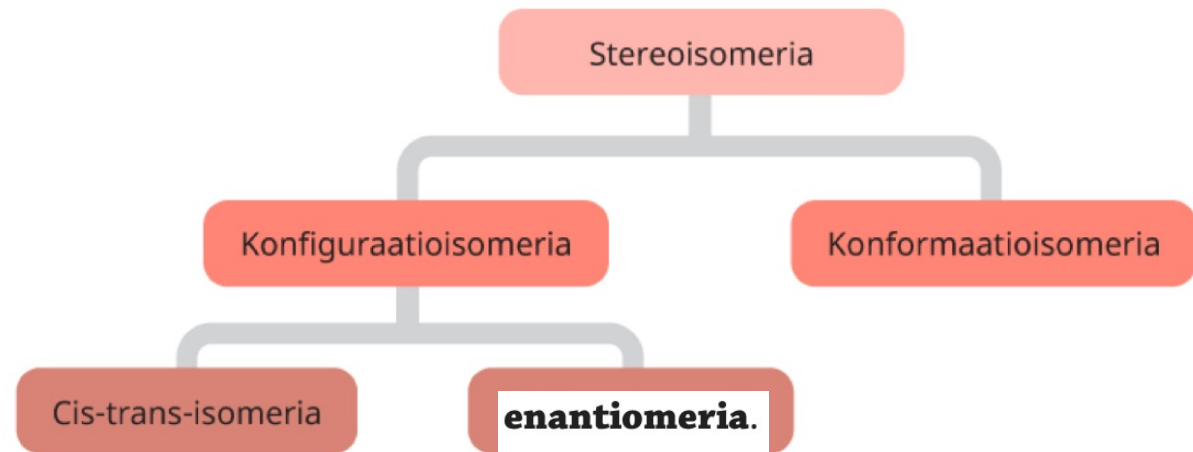
OPISKELTUASI TÄMÄN LUVUN TIEDÄT, ETTÄ

- konfiguraatioisomeerit voivat muuttua toisikseen vain, jos kovalenttisia sidoksia katkaistaan ja sidokset muodostuvat uudestaan.
- *cis-trans*-isomeerit eroavat toisistaan sen suhteen, ovatko kaksi atomia tai atomiryhmää renkaan tason tai C=C-sidoksen tason samalla tai vastakkaisella puolella.
- *cis*- ja *trans*-isomeereillä on erilaiset fysikaaliset ja kemialliset ominaisuudet.
- enantiomeerit ovat toistensa peilikuvat.
- enantiomeerien olemassaolon mahdollistaa atomi, johon on sitoutunut neljä erilaista atomia tai atomiryhmää. Tämä atomi on useimmiten hiili.
- sellaista hiiliatomia, johon on sitoutunut neljä erilaista atomia tai atomiryhmää, kutsutaan asymmetria- eli kiraliakeskukseksi.
- kiraalisuus tarkoittaa molekyylin kykyä esiintyä enantiomeeriparina.
- konfiguraatiolla tarkoitetaan sitä molekyylin osaa, joka erottaa pysyvät stereoisomeerit toisistaan.

OSAAT

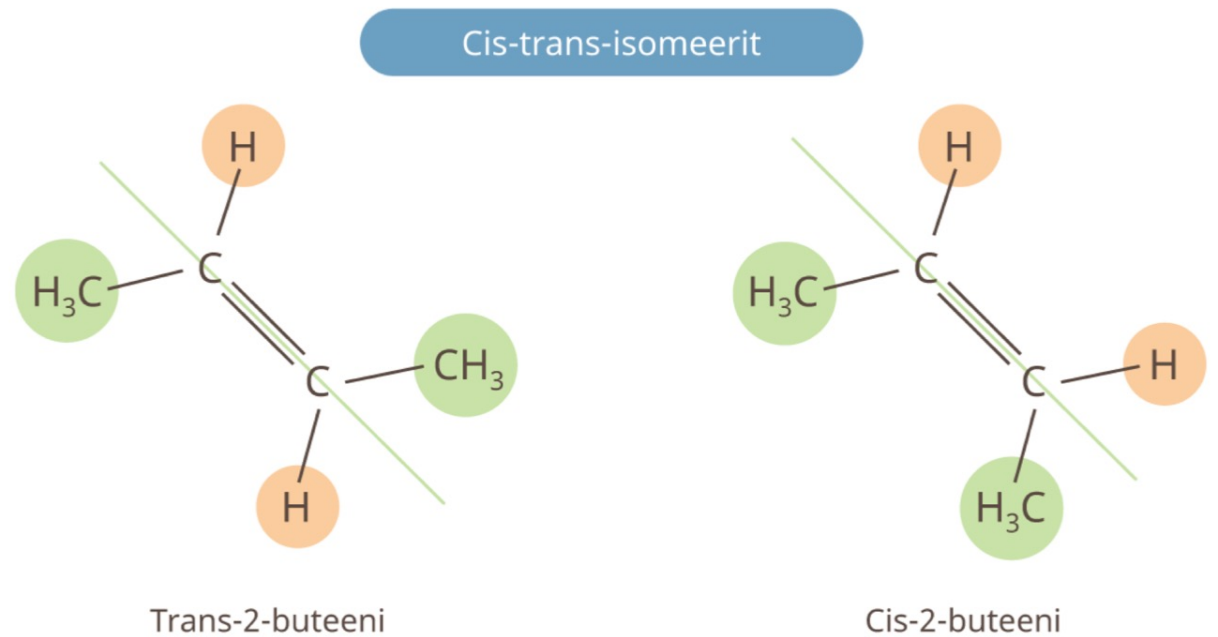
- selittää, mitä tarkoitetaan konfiguraatioisomerialla.
- luetella konfiguraatioisomerian lajit.
- tunnistaa, onko molekyylillä *cis-trans*-isomeriaa.
- merkitä C=C-kaksoissidoksen konfiguraation tunnuksilla *cis/trans* tai Z/E.
- tunnistaa orgaanisesta molekyylistä asymmetriakeskukset.
- mallintaa enantiomeeriparin kolmiulotteisesti eli piirtää yhdisteen enantiomeerit avaruusrakenteen kuvaamiseen käytetyillä sidosviivoilla.
- selittää, mikä ero on käsitteillä konformaatio ja konfiguraatio.

Cis-trans- isomeria



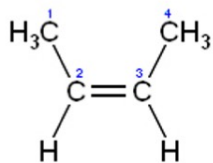
- **Kahden hiiliatomin välinen kaksoissidos on jäykkä.** Kaksoissidoksen muodostuessa hiiliatomeihin liittyneet atomit tai atomiryhmät suuntautuvat pysyvästi kaksoissidoksen jommalle kummalle puolelle. Puolen vaihtaminen vaatisi sidosten katkeamisen ja uuden sidoksen uudelleen muodostumisen.
- **Cis-trans-isomeerejä** ovat yhdisteet, joissa on hiili-hiili-kaksoissidos sekä kaksi erilaista atomia tai atomiryhmää kiinnittyneenä kaksoissidoksen muodostaviin hiiliatomeihin.

Esimerkki

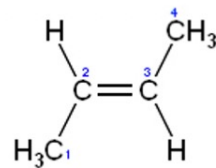


Yllä on esitettynä 2-buteenin kaksi isomeeriä. Buteenissa on yksi hiili-hiili-kaksoissidos (C=C), jonka molemmista hiilistä lähtee vetyatomi (H-) sekä metyyli-ryhmää (CH₃-). Eli kaksi erilaista atomia tai atomiryhmää. Trans-muodossa hiilistälähtevät metyyli-ryhmät ovat kaksoissidoksen eri puolilla ja cis-muodossa ne ovat kaksoissidoksen samalla puolella.

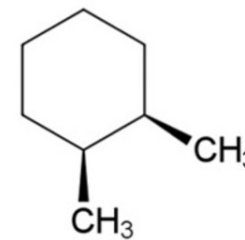
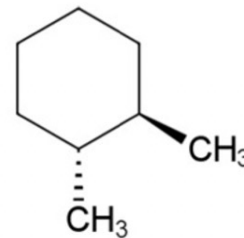
cis-trans-isomeria



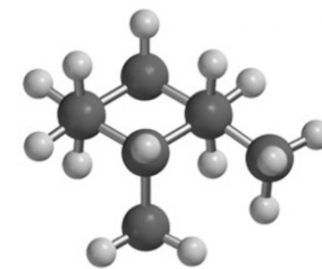
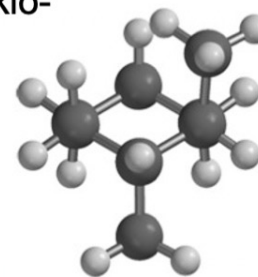
cis-2-buteeni



trans-2-buteeni

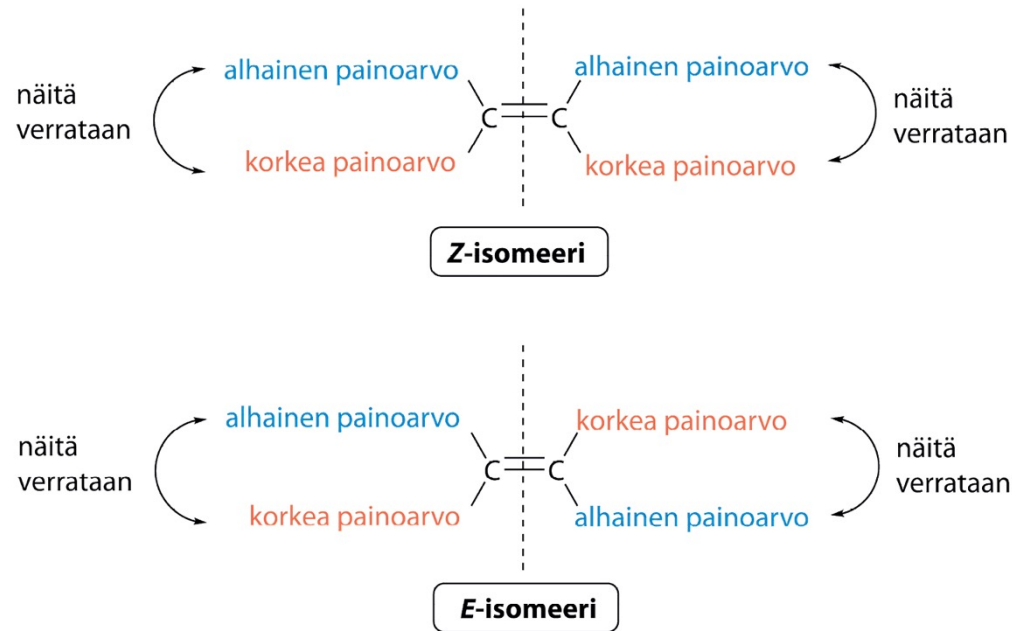


trans- ja cis-1,2,-dimetyylisyklo-
heksaani



Etuliitteitä *cis* ja *trans* ei voi käyttää, mikäli kaksoissidoksen muodostaviin hiiliatomeihin liittyneistä substituenteista kaikki neljä ovat keskenään erilaisia. Tällöin isomeerien nimeämisessä noudatetaan IUPAC:in suosittamaa **E/Z-merkintää**.

Kirjaimet *E* ja *Z* tulevat saksankielisistä sanoista *entgegen* (vastakkain) ja *zusammen* (yhdessä). Oikean kirjaimen valitsemista varten on sovittu säännöt, joilla kaksoissidoksen muodostaviin hiiliatomeihin liittyneet atomit tai atomiryhmät saavat tärkeysjärjestyksen eli painoarvon.

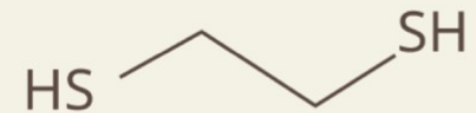


Kuva 86. Periaate, kuinka C=C-sidoksen Z- tai E-konfiguraatio päätellään.

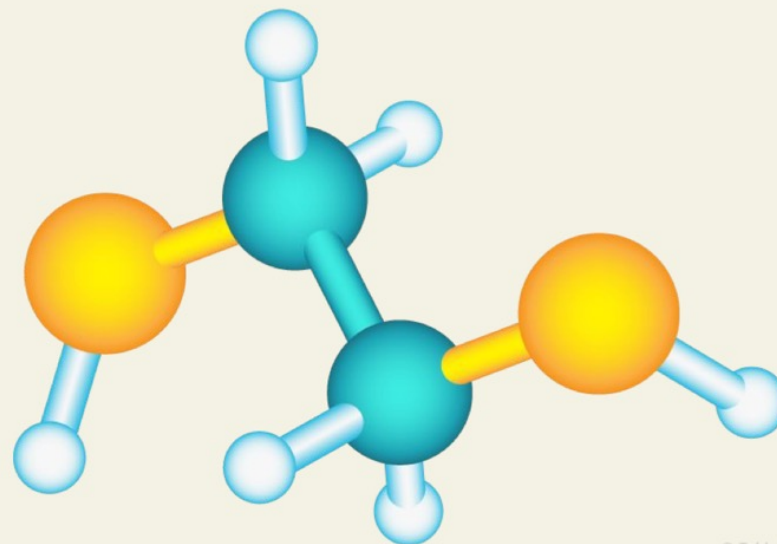
Katso alla olevia
molekyylejä. Mitä
eroja ja mitä
samankaltaisuuksia
niissä näet?



glykoli



1,2-etaaniditioli



© Tabletkoulu

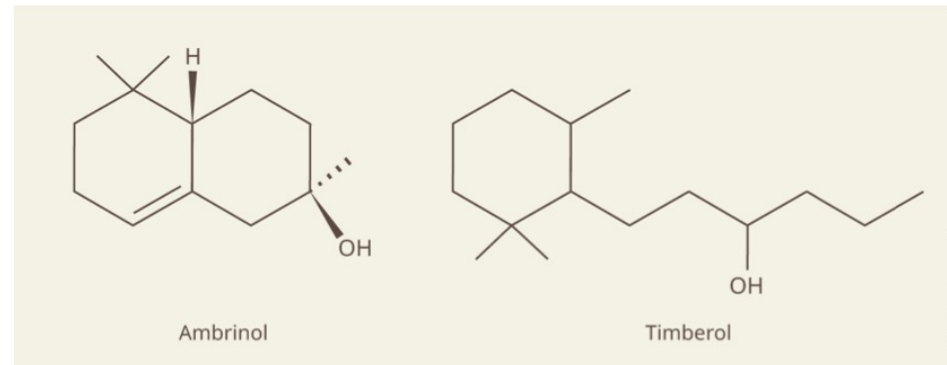
Kuva: 1,2-etaaniditioli

Ei eroa
rakenteessa vrs.
Eroa rakenteessa

- Näissä kahdessa molekyyllissä ei ole suurta eroa. Molekyylit ovat saman kokoiset ja muotoiset, mutta me aistimme ne täysin erilaisina. Glykoli eli 1,2-etaanidiolia on esimerkiksi jäähdytysnesteessä. Se haisee liuottimelle, kun taas 1,2-etaaniditiolia on luonnehdittu maailman kamalimmaksi hajuksi.

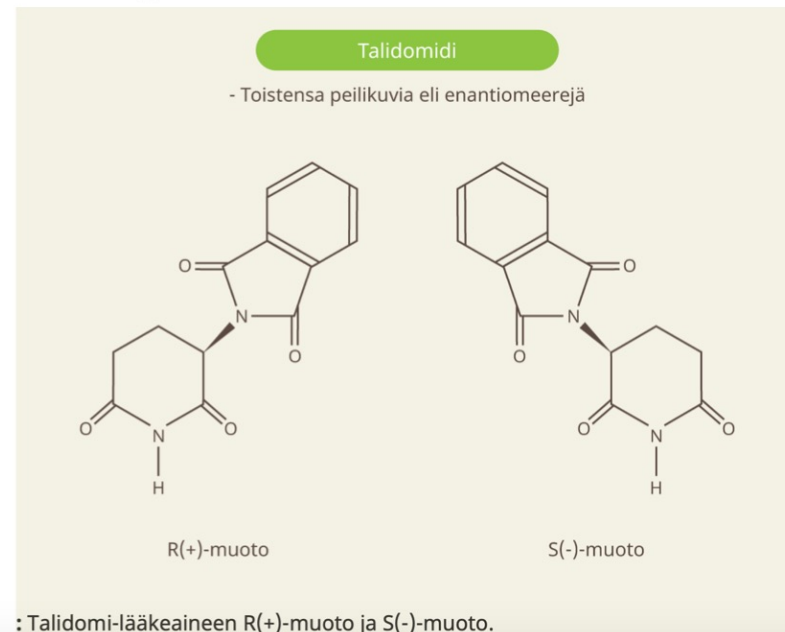
1. Lukko-avain -teoria

- Tietyn muotoiset molekyylit sopivat tietyn muotoisiin hajureseptoreihin. Molekyylit toimivat ikään kuin avaimina hajureseptorilukkoon. Näin ollen samanmuotoisten molekyylien olettaisi "avaavan samat lukot". Mutta näin ei aina kuitenkaan ole. Rakenteeltaan hyvin samanlaiset molekyylit voivat haista aivan erilaiselta (kuten glykoli ja ditioli) ja toisaalta rakenteeltaan hyvin erilaiset molekyylit voivat haista myös hyvin samanlaiselta (kuten ambrinoli ja timberoli).



Stereoisomeerien ominaisuuksia

- Talidomidi-niminen lääke kehitettiin 1950-luvulla. Sillä oli rauhoittava ja unettava vaikutus ja sen todettiin auttavan raskaana olevien naisten raskauspahoinvointiin. Se oltiin todettu vaarattomaksi eläinkokeissa, mutta lääkkeen raskauden aikaisen käytön seurauksena syntyi lapsia, joilla oli erilaisia alajäsenien epämuodostumia sekä sokeutta tai kuuroutta. Joillain saattoi olla myös epämuodostumia sisäelimissä kuten sydämessä tai munuaisissa.



enantiomeria.

- Mikäli sp^3 -hybridisoituneeseen hiileen on liittynään neljä eri atomia tai atomiryhmää sanotaan hiilen olevan **asymmetrinen**. Asymmetrinen hiili merkitään yleensä rakennekaavaan tähdellä.
- Nämä neljä atomiryhmää voivat sijaita hiilen ympärillä kahdella eri tavalla, jotka ovat toisilleen peilikuvia. Näitä peilikuvamolekyylejä sanotaan toistensa **peilikuvaisomeereiksi eli enantiomeereiksi**.
- **Optista isomeriaa** (tai peilikuvaisomeriaa) esiintyy yhdisteillä, joilla on vähintään yksi **kiraliakeskus eli asymmetrinen hiili**
-

Jos hiiliatomiin sen sijaan on sitoutunut neljä erilaista ryhmää, peilikuvat ovat kaksi eri molekyyliä.

Näitä peilikuvia kutsutaan **enantiomeereiksi** tai **peilikuvaisomeereiksi** (kreikk. *enantio* = vastakkainen).

Enantiomeerit ovat eri yhdisteet. Kaksi enantiomeeriä muodostaa **enantiomeeriparin**.

Enantiomeerien synnyn mahdollistavaa atomia kutsutaan **asymmetriakeskukseksi** tai **kiraliakeskukseksi**.

Asymmetriakeskuksena toimivaa hiiliatomia kutsutaan usein asymmetriseksi hiiliatomiksi.

- Miksi isomeriaa sanotaan optiseksi isomeriaksi?

Yhdisteet, joissa on ainakin yksi kiraliakeskus (asymmetrinen hiili) ovat optisesti aktiivisia. Jos niiden läpi johdetaan tasopolarisoitua valoa, kääntävät eri isomeerit valon värähtelytasoa eri suuntiin. Toinen peilikuvaisomeereistä kääntää valon värähtelytasoa myötäpäivään ja toinen vastapäivään. Tämä merkitään yleensä yhdisteen nimen eteen joko kirjaimilla D (dextro (lat.) = oikea) tai L (levo (lat.) = vasen).

- Jos kumpaakin peilikuvaisomeeriä on näytteessä yhtä paljon, ei optista aktiivisuutta havaita. Tällaista seosta sanotaan **raseemiseksi seokseksi**.



Harjoitus 1

Isomeerien rakentaminen, optinen isomeria

Laadi rakennekaavat kaikille yhdisteen $C_4H_{10}O$ isomeereille. Nimeä piirtämäsi yhdisteet. Esiintyykö jollain niistä stereoisomeriaa?

- Voit piirtää rakennekaavat vihkoosi tai käyttää jotain molekyylien mallinnusohjelmaa.

Mallivastaus

- 1. 1-butanoli
 - 2. 2-butanoli
 - 3. 2-metyyli-2-propanoli
 - 4. 2-metyyli-1-propanoli
 - 5. dietyylieetteri
 - 6. metyylipropyylieetteri
 - 7. isopropyylimetyylieetteri
-
- Näistä ainoastaan 2-butanolilla esiintyy stereoisomeriaa. Siinä on optisesti aktiivinen hiili (2. hiili), josta lähtee nelä erilaista atomia tai atomiryhmää

Esimerkkejä lisää.....