

Avaruus- eli stereoisomeria

IHMISEN JA ELINYMPÄ-
RISTÖN KEMIAA, KE2

Kolme alalajia: **1)** *cis-trans*-isomeria, **2)** optinen isomeria ja **3)** konformaatioisomeria,

Puhtaiden stereoisomeerien valmistaminen ja erottaminen toisistaan on huomattavasti haastavampaa kuin runko- tai paikkaisomeerien. Kuitenkin stereoisomeereillä on tärkeitä käyttökohteita mm. biologisissa tunnistustapahtumissa. Eri stereoisomeereillä voi olla eri maku tai haju.

Määritelmä, *cis-trans*-isomeria:

Cis-trans-isomeria on avaruusisomerian laji, joka on mahdollinen alkeeneille ja niiden johdannaisille sekä sykloalkaaneille. *Cis-trans*-isomeriaa esiintyy yhdisteillä, joissa kumpaankin kaksoissidoksen muodostavaan hiiliatomiin on liittynyt vähintään yksi sama atomi tai atomiryhmä.

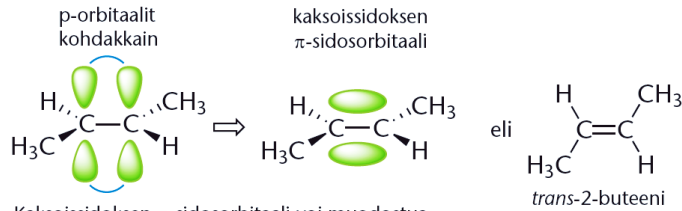
Cis-isomeerissä kaksoissidoksen päätyhiiliatomiin sitoutuneet samat atomit tai atomiryhmät ovat **samalla puolella** kaksoissidosta, kun taas **trans**-isomeerissa ne ovat **eri puolilla** kaksoissidosta. Sykloalkaaneilla samat atomit/atomiryhmät ovat joko samalla tai eri puolilla renkaan muodostamaa tasoa vasten.

Huomautus Lisäksi käytetään merkintöjä: *trans*-isomeereistä (*E*) (saksa *entgegen* "vastakkain") ja *cis*-isomeereistä (*Z*) (saksa *zusammen* "yhdessä").

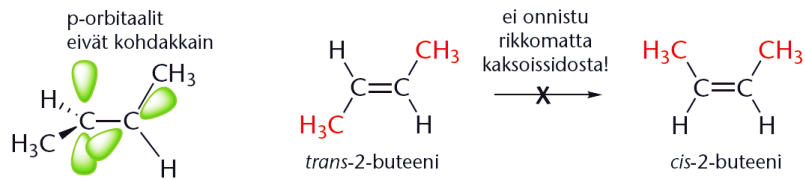
Huomautus Lisäksi käytetään merkintöjä: *trans*-isomeereistä (*E*) (saksa *entgegen* "vastakkain") ja *cis*-isomeereistä (*Z*) (saksa *zusammen* "yhdessä").

Tarkennetaan hieman! Jos kaksoissidoksen muodostaviin hiiliatomeihin on liittynyt kolme tai neljä erilaista atomia/atomiryhmää niin tällöin noudatetaan *E/Z* -merkintää. Katso kirjan esimerkki 1 sivulta 141.

Kaksoissidoksen rakenne on jäykkä, joten siihen kiinnittyneet atomit tai atomiryhmät eivät pääse vapaasti kiertymään sidoksen ympäri ilman, että hiiliä yhdistävä π -sidoks rikkoutuu. Niinpä kaksoissidoksen eri hiiliin kiinnittyneet ryhmät voivat olla joko vastakkaisilla puolilla (lat. *trans* "toisella puolella") tai samalla puolella (lat. *cis* "samalla puolella").



Kaksoissidoksen π -sidorsorbitaali voi muodostua vain kohdakkain olevista p-orbitaaleista.



Jos p-orbitaalit eivät ole kohdakkain, π -sidorsorbitaali ei muodostu.

Niinpä *trans*-isomeeriä ei voi muuttaa *cis*-isomeeriksi ilman, että kaksoissidoksen π -sidoks katkeaa.

Esimerkki: Dikloorieteenin ja dikloorisykloheksaanin *cis-trans*-isomeerit.



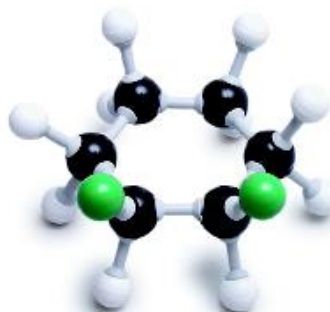
trans-1,2-dikloorieteeni
(*E*-1,2-dikloorieteeni)



cis-1,2-dikloorieteeni
(*Z*-1,2-dikloorieteeni)



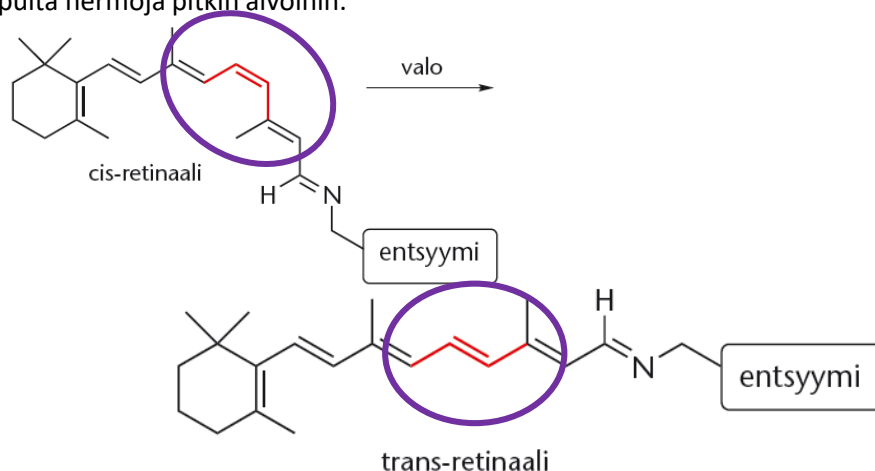
trans-1,2-dikloorisykloheksaani



cis-1,2-dikloorisykloheksaani

Valon tai katalyytin vaikutuksesta kaksoissidos voi kuitenkin hetkellisesti rikkoutua, ja silloin isomeerit voivat muuttua toisikseen.

Esimerkki Silmän toiminta perustuu siihen, että verkkokalvolla entsyymiin kiinnittynyt *cis*-retinaalimolekyylillä isomerisoituu valon vaikutuksesta *trans*-retinaaliksi. Molekyylin muodonmuutos saa aikaan signaalin, joka välittyy lopulta hermoja pitkin aivoihin.



Määritelmä, asymmetrinen hiiliatomi:

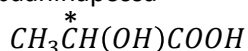
Asymmetriseen hiiliatomiin on sitoutunut neljä erilaista atomia tai atomiryhmää eli substituenttia.

Määritelmä, optisesti aktiivinen yhdiste = kiraalinen yhdiste:

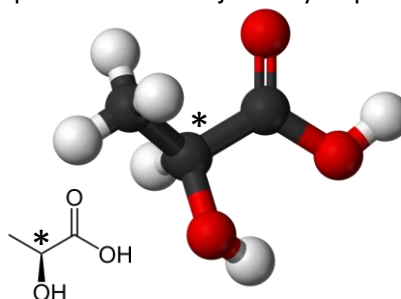
Orgaaninen yhdiste on *optisesti aktiivinen*, jos sen molekyylissä on vähintään yksi asymmetrinen hiiliatomi (saa olla useita). Jos on useita, niiden yhteisvaikutus voi kumota optisen aktiivisuuden. Optisesti aktiivista yhdistettä sanotaan myös *kiraaliseksi* ja asymmetristä hiiltä kiraaliseksi hiileksi (kiraliakeskus). Tämä hiili merkitään tähdellä *.

Optisesti aktiivinen yhdiste kääntää tasopolaroitua valoa joko myötäpäivään tai vastapäivään.

Esimerkki Maitohapossa eli 2-hydroksipropaanihapossa



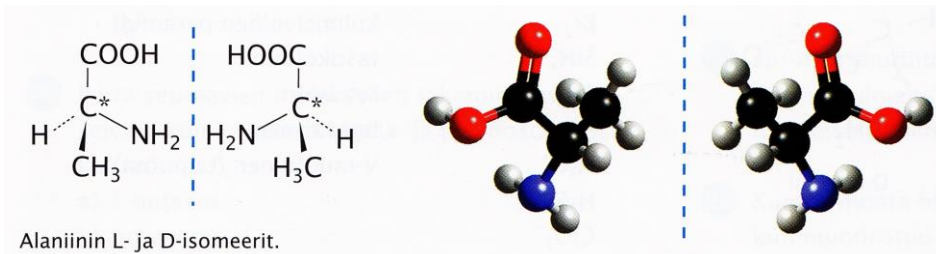
on hiileen liittynyt metyyliiryhmä, vetyatomi, hydroksyyliiryhmä ja karboksyyliihapporyhmä.



Määritelmä, optinen isomeria eli peilikuvaisomeria:

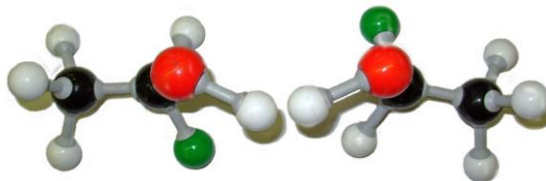
Optinen isomeria on avaruusisomerian laji, jota esiintyy orgaanisilla yhdisteillä, joilla on *asymmetrinen hiiliatomi*.

Optisesti aktiivisen yhdisteen molekyyliellä on kaksi erilaista avaruusrakennetta, jotka ovat **peilikuvia** keskenään, kuva alla. Toistensa kanssa peilikuvia olevia isomeerejä kutsutaan myös *enantiomeereiksi*.

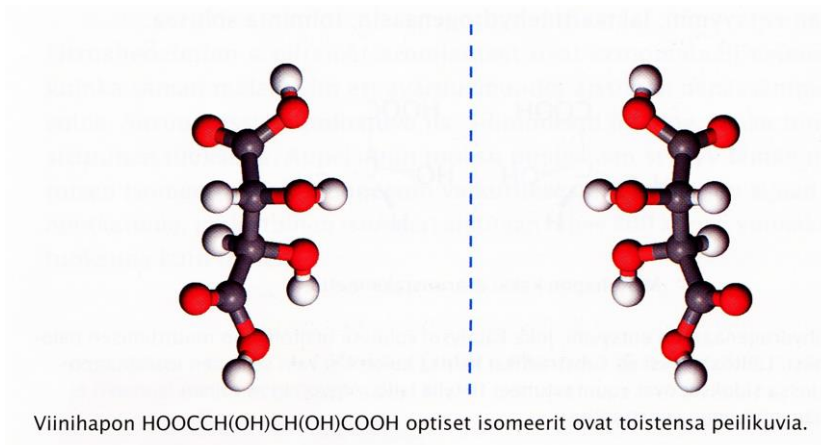
**Määritelmä, raseeminen seos eli 1:1-seos:**

Raseemisessa seoksessa on yhtä paljon kumpaakin enantiomeeriä, eli silloin se ei enää ole optisesti aktiivinen.

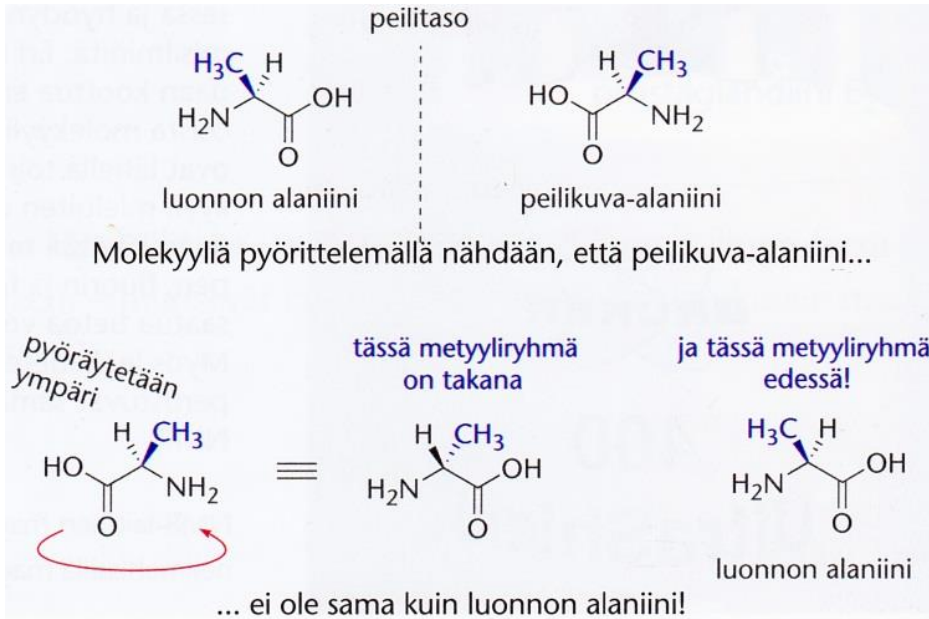
Esimerkki: 1-kloorietanolin enantiomeerit.



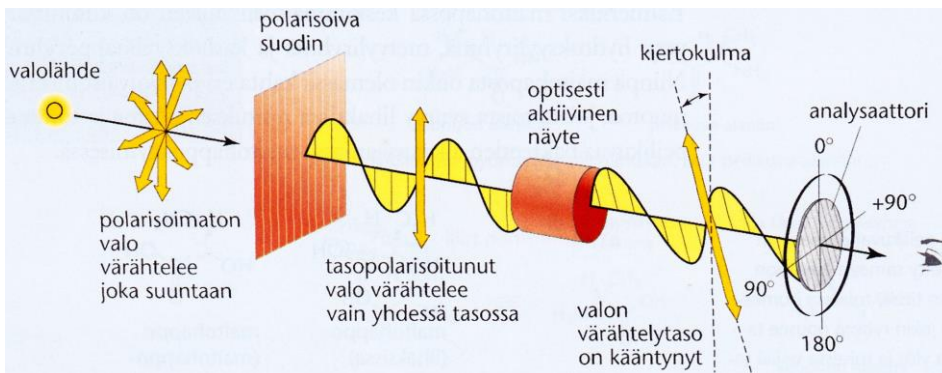
Esimerkki: viinihapon enantiomeerit.



Esimerkki: Peilikuvat eivät ole samoja molekyyliä → pyöräytä molekyyli!



Esimerkki: Tasopolaroitu valo ja optisesti aktiivisen yhdisteen vaikutus.



Se mihin suuntaan optisesti aktiivinen yhdiste kääntää tasopolarisoidun valon värähtelytaso, merkitään isomeerin nimen eteen tunnuksella

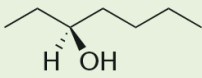
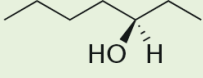
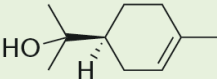
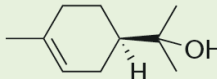
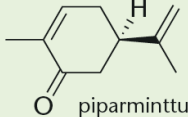
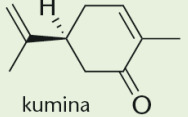
- – tai l, miinus tarkoittaa vastapäivään/vasemmalle kääntävä ja l=levo (lat.)
- + tai d, plus tarkoittaa myötäpäivään/oikealle kääntävä ja d=dextro (lat.)

TAI **R = rectus** eli myötäpäiv./oikealle ja **S=sinister** vastapäiv./vasemmalle.

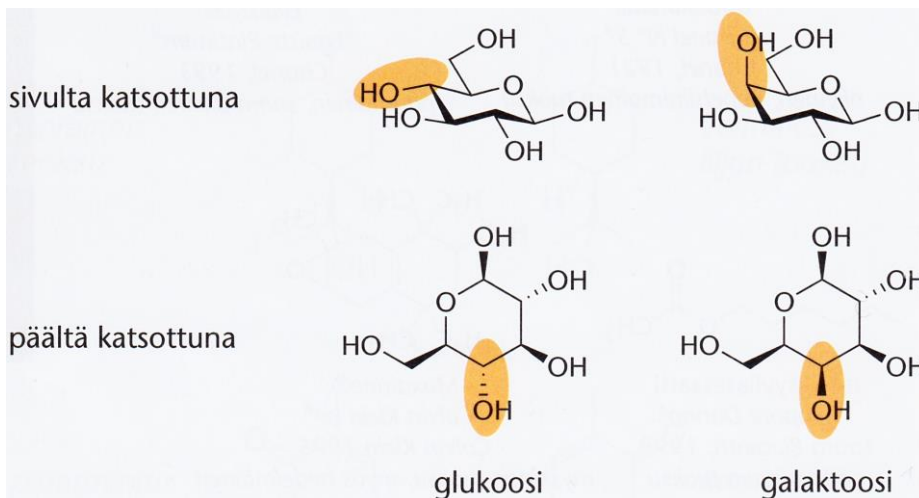
Esim. (–) 2-hydroksi-propaanihappo, (+) 2-hydroksi-propaanihappo

Esimerkki: Hajaistimme kykenee erottamaan useimmat peilikuvasoomeerit toisistaan.

Peilikuvasoomeerien fysikaaliset ominaisuudet – esimerkiksi kiehumispiste, liukoisuus – ovat kuitenkin täsmälleen samat.

| | | |
|----------------------|--|---|
| 3-heptanoli |  laventelin tuoksu |  maanläheinen, sienimäinen tuoksu |
| α -terpineoli |  tervainen tuoksu |  voimakas liljan tuoksu |
| karvoni |  piparminttu |  kumina |

Esimerkki: On myös olemassa molekyyliä, jotka ovat stereoisomeerejä, mutta eivät ole peilikuvasoomeerejä. Esimerkiksi yksinkertaiset hiilihydraatit glukoosi ja galaktoosi eroavat toisistaan yhden hydroksyyli ryhmän avaruudellisen suuntauksen suhteen.



Konformaatiot

IHMISEN JA ELINYMPÄ-
RISTÖN KEMIAA, KE2

Määritelmä, konformaatioisomeria:

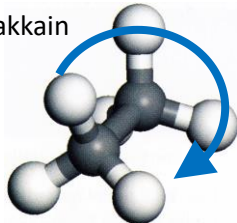
Konformaatioisomeria on avaruusisomerian laji, joka aiheutuu yksinkertaisen kovalenttisen sidoksen kiertymisestä sidosakselin ympäri. Näin muodostuvia erilaisia kolmiulotteisia rakenteita sanotaan *konformaatioisomeereiksi*.

Alkaaneille voidaan esittää useita eri konformaatioisomeerejä, joista pysyvin on aina sellainen, jossa molekyylin vetyatomit ovat mahdollisimman kaukana toisistaan. Muista sähköiset hylkimisvoimat elektronien välillä!

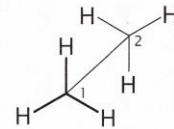
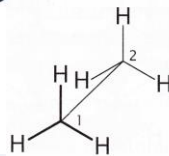
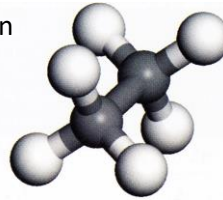
Konformaatioisomeereja ovat myös sellaiset molekyylit, joissa sidokset taipuvat eri tavoin → näissäkin pysyvin on muoto, jossa vetyatomit ovat mahdollisimman kaukana toisistaan.

Esimerkki: Etaanilla C_2H_6 on ääretön määrä erilaisia konformaatioisomeerejä. Näistä pysymättömin on **a)**-muoto ja pysyvin **b)**-muoto

a) kohdakkain

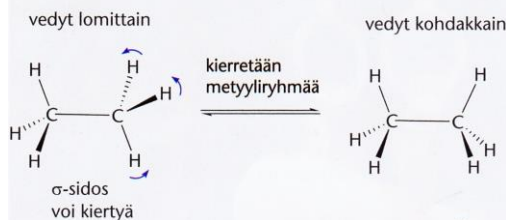


b) lomittain



Etaanin konformaatioita

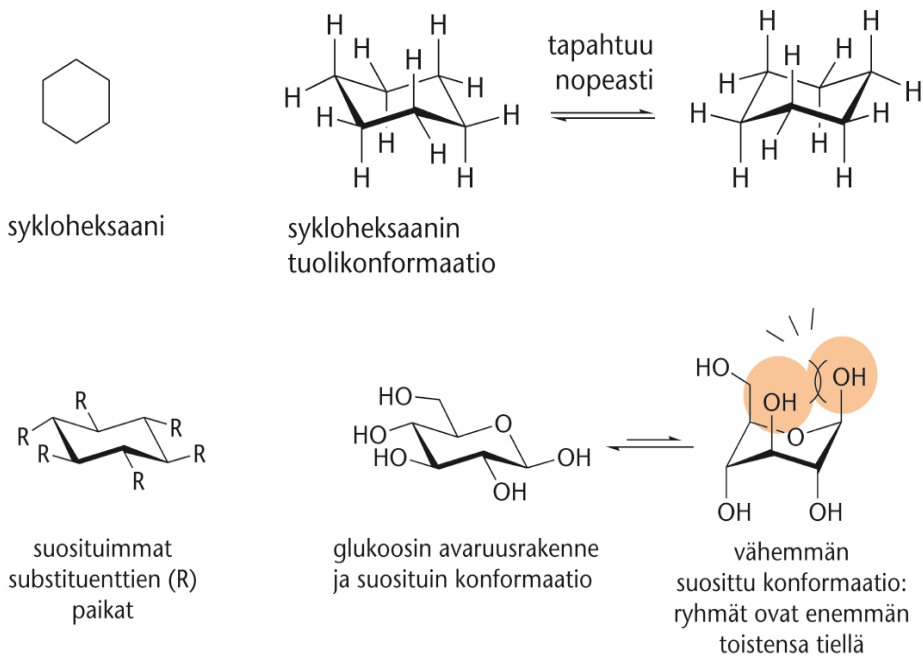
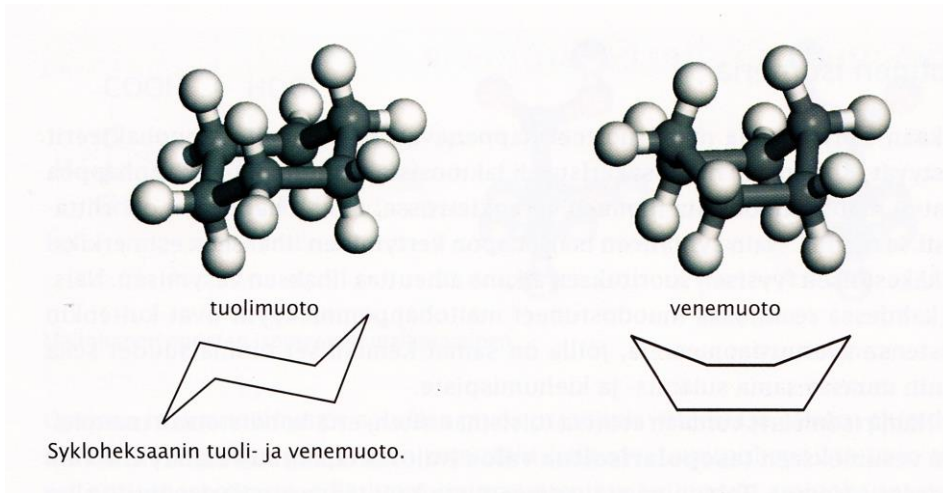
vesimolekyylit



Vedellä ei ole eri konformaatioita:
σ-sidosten päässä oleva vetyatomi
ei voi asettua eri asentoihin

Esimerkki: Sykloheksaanilla C_6H_{12} hiili-hiilisisidokset taipuvat siten, että muodostuu kaksi muita pysyvämpää konformaatioisomeeriä, joita kutsutaan **tuoli- ja venemuodoiksi**.

Tosin, venemuotoa on vain 7 %.

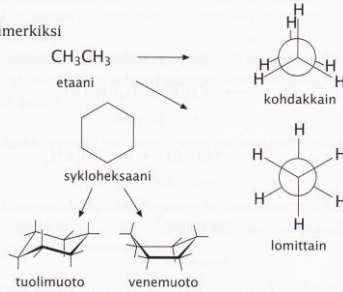


Kertausta

Konformaatioisomeria

Johtuu yksinkertaisen kovalenttisen sidoksen vaapaasta kiertymisestä, jolloin molekyylillä on ääretön määrä mahdollisia avaruusrakenteita.

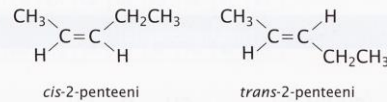
Esimerkiksi



Cis-trans-isomeria eli geometrinen isomeria

Jäykkä kaksoissidos estää C=C-sidoksen kiertymisen, joten tällaisiin hiiliatomeihin liittyvät ryhmät joutuvat erilaiseen asemaan toisiinsa ja kaksoissidokseen nähden.

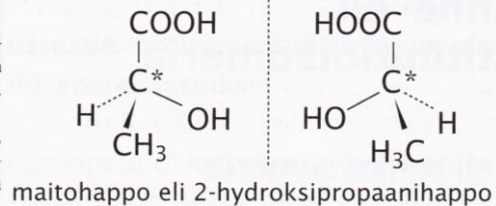
Jos substituentit sijaitsevat samalla puolella kaksoissidosta, sanotaan isomeeria *cis*-isomeeriksi. Jos taas substituentit sijaitsevat eri puolilla kaksoissidosta sanotaan isomeeria *trans*-muodoksi. Esimerkiksi 2-penteenillä on seuraavat isomeerit:



Optinen isomeria

Esiintyy yhdisteillä, joiden molekyyleissä on vähintään yksi asymmetrinen hiiliatomi eli hiiliatomi, johon on kiinnittynyt neljä erilaista atomia tai atomiryhmää. Tätä hiiliatomia kutsutaan myös kiraliakesukseksi.

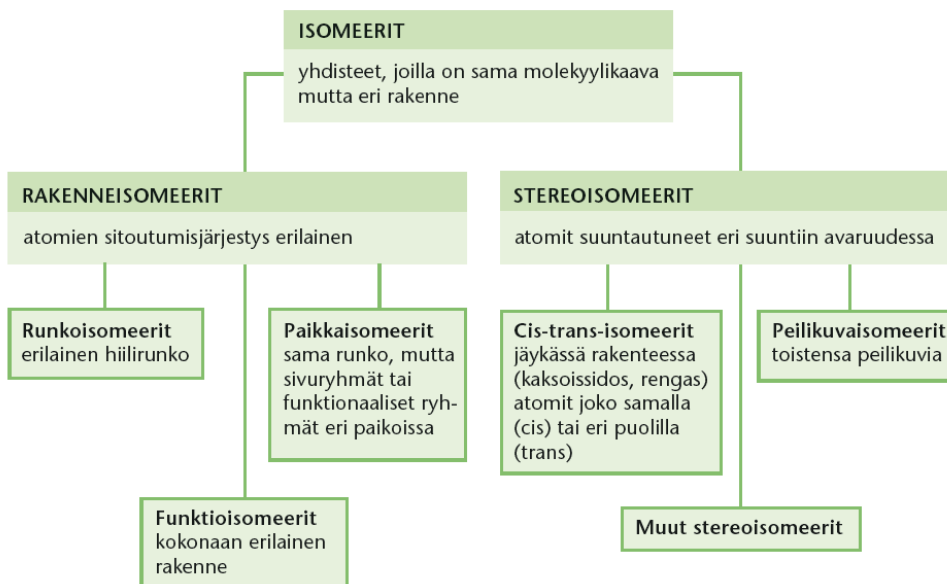
Tällaisia yhdisteitä sanotaan optisesti aktiivisiksi, koska ne kiertävät tasopolarisoidun valon värähtelytasoa. Esimerkiksi maitohapon optisia isomeereja kuvataan seuraavasti:




Jäikö mieleen?

- Mitä avaruusisomeria on?
- Mitkä ovat avaruusisomerian lajit?
- Miten eroavat toisistaan
 - a) konformaatioisomeerit
 - b) cis-trans-isomeerit
 - c) optiset isomeerit?
- Milloin molekyylillä voi olla
 - a) konformaatio
 - b) cis-trans
 - c) optista isomeriaa?
- Millaisia ovat sykloheksaanin konformaatioisomeerit?
- Miten optinen isomeria ilmenee?
- Mikä on kiraliakeskus?
- Mitä raseeminen seos tarkoittaa?

YHTEENVETO ISOMERIASTA



| RAKENNEISOMERIA | STEREISOMERIA |
|--|---|
| Ketjuisomeria | <i>Cis-trans-isomeria</i> |
| $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3\text{CHCH}_3 \end{array}$ | $\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \quad \text{CH}_3 \\ \diagdown \quad / \\ \text{C}=\text{C} \\ / \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \quad \text{H} \\ \diagdown \quad / \\ \text{C}=\text{C} \\ / \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \text{CH}_3 \end{array}$ |
| Paikkaisomeria | Konformaatioisomeria |
| $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ $\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{CH}_3\text{CHCH}_3 \end{array}$ |  |
| Funktioisomeria | Optinen isomeria |
| $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ $\text{CH}_3 - \text{O} - \text{CH}_3$ | $\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{C}^* \\ / \quad \backslash \\ \text{H} \quad \text{OH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{HOOC} \\ \\ \text{C}^* \\ / \quad \backslash \\ \text{HO} \quad \text{H} \\ \\ \text{H}_3\text{C} \end{array}$ |