

1.5 IZOMERIE ORGANICKÝCH SLOUČENIN

V chemii je možné se setkat se situací, kdy dvě zcela odlišné sloučeniny mají stejné prvkové složení (sumární vzorec), ale odlišují se v jejich uspořádání (strukturní vzorec). Takové sloučeniny pak mají také jiné fyzikální a chemické vlastnosti.

Již v roce 1830 si švédský chemik **Jöns Jacob Berzelius** povšiml existence dvou různých sloučenin, které vyjadřuje vzorec AgOCN . Tou první byl **kyanatan stříbrný** ($\text{Ag}^+ \text{N}^=\text{C}=\text{O}$), zatímco tou druhou výbušný **fulminát stříbrný** ($\text{Ag}^+ \text{C}\equiv\text{N}^+-\text{O}^-$). Pozorovaný jev nazval **izomerií**.

Ruský chemik **Alexandr Michajlovič Butlerov** vystoupil v roce 1861 na konferenci ve Speyeru (Německo), kde definoval termín **chemická struktura**. Prohlásil, že vlastnosti sloučeniny ovlivňuje nejen jejich částicové složení (typy a počty sloučených atomů), ale i způsob, jakým jsou jednotlivé atomy v molekule uspořádány. V současnosti se na místo pojmu chemická struktura používá označení **chemická konstituce**.

Existuje několik různých typů izomerií:

- IZOMERIE**
- KONSTITUČNÍ
 - ŘETĚZOVÁ
 - POLOHOVÁ
 - SKUPINOVÁ
 - PROSTOROVÁ
 - KONFORMAČNÍ
 - GEOMETRICKÁ
 - OPTICKÁ

Řetězové izomery se od sebe odlišují větvením řetězce.

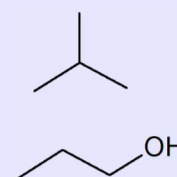
$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$ n- butan t. t. $-138,4\text{ }^\circ\text{C}$, t. v. $-0,5\text{ }^\circ\text{C}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3\text{-CH-CH}_3 \end{array}$ 2-methylpropan t. t. $-159,6\text{ }^\circ\text{C}$, t. v. $-11,7\text{ }^\circ\text{C}$
---	--

Polohové izomery se od sebe odlišují umístěním (polohou) funkční skupiny.

$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$ propan-1-ol t. t. $-126,5\text{ }^\circ\text{C}$, t. v. $97,1\text{ }^\circ\text{C}$	$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{CH}_3\text{-CH-CH}_3 \end{array}$ propan-2-ol t. t. $-89\text{ }^\circ\text{C}$, t. v. $82,3\text{ }^\circ\text{C}$
--	---

Alexandr Michajlovič Butlerov (1828 - 1886),
ruský chemik

Struktury organických sloučenin se často znázorňují ve zjednodušené podobě pomocí **lomených čar**. Každý „bod zlomu“ symbolizuje atom uhlíku. Vzorce 2-methylpropanu a propan-1-olu jsou:



Skupinové izomery se od sebe odlišují typem obsažené charakteristické skupiny.

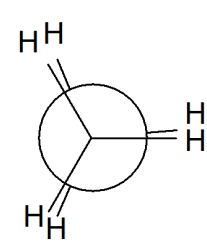
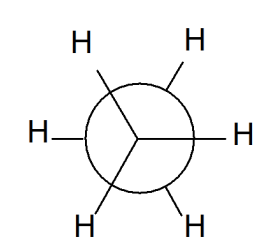
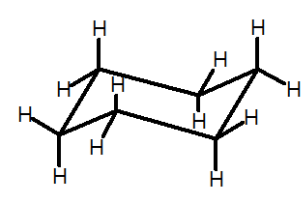
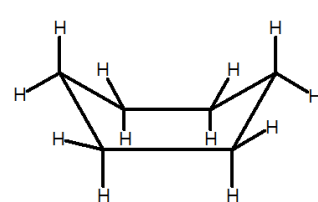
$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH}$ ethanol t. t. $-114,4\text{ }^\circ\text{C}$, t. v. $78,3\text{ }^\circ\text{C}$	$\text{CH}_3\text{-O-CH}_3$ dimethylether t. t. $-138,5\text{ }^\circ\text{C}$, t. v. $-23,6\text{ }^\circ\text{C}$
--	---

Někdy bývá jako zvláštní typ konstituční izomerie uváděna **tautomerie**. Izomery se od sebe odlišují druhem a polohou dvojně vazby a umístěním protonu (či atomu vodíku H). Nejběžnějším příkladem tautomerie jsou enolformy a ketoformy.

$\text{CH}_3\text{-C(OH)=H}$ ethenol (enol forma)	$\text{CH}_3\text{-C(=O)-H}$ ethanal (acetaldehyd) (keto forma)
--	--

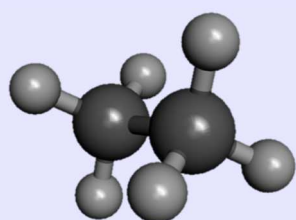
V případě dvojici ethenol a ethanal je **stabilnější keto forma** (acetaldehyd).

Konformační izomery se od sebe liší svým uspořádáním v prostoru, přičemž jedna forma izomerie může přecházet působením vnějších vlivů v jinou. Mezi příklady konformačních izomerů patří **zákrytová a nezákrytová konformace** například ethanu a **židličková a vaničková konformace** například cyklohexanu.

 zákrytová konformace ethanu C_2H_6	 nezákrytová konformace ethanu C_2H_6
 židličková konformace cyklohexanu C_6H_{12}	 vaničková konformace cyklohexanu C_6H_{12}

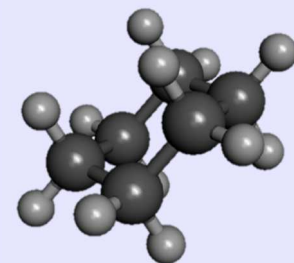
Znázornění zákrytové a nezákrytové konformace je provedeno **Newmanovou projekcí**. Před kružnicí jsou znázorněny atomy v přední rovině, za ní v zadní rovině.

Znázornění židličkové a vaničkové konformace je provedeno **Haworthovou projekcí**.



Molekula ethanu C_2H_6 ve své **nezákrytové konformaci**.

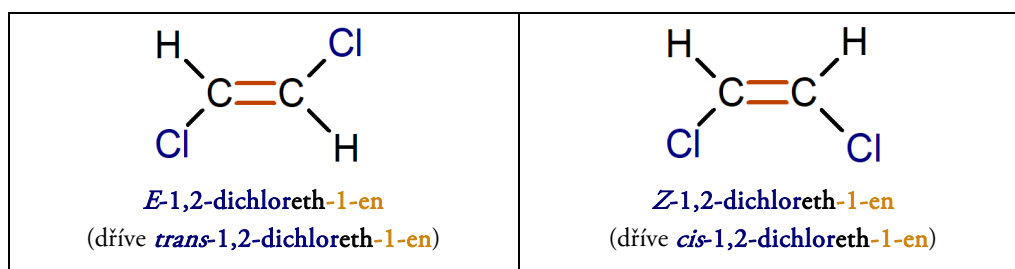
V případě ethanu je stabilnější **nezákrytová konformace**, neboť jednotlivé atomy vodíku jsou rovnoměrněji orientovány do prostoru. Zvyšováním teploty (dodáním energie) se zvyšuje počet zákrytových konformací ve směsi na úkor nezákrytových.



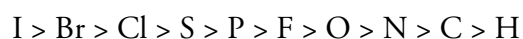
Molekula cyklohexanu C_6H_{12} ve své **židličkové konformaci**

Cyklohexan se za standardních podmínek vyskytuje především v **židličkové konformaci**. Vaničkové konformace jsou stabilnější až při vyšších teplotách. Vazby mezi atomem uhlíku a vodíku (C-H) v molekule cyklohexanu se rozdělují na **axiální** („kolmé“ na uhlíkový řetězec, navzájem jsou rovnoběžné) a **ekvatoriální** („rovnoběžné“ s uhlíkovým řetězcem).

Geometrické izomery se liší umístěním charakteristických skupin vůči rovině určené násobnou vazbou. Tyto izomery se označují pomocí předpon **E-** a **Z-** (obecnější než dříve více používané předpony **trans-** a **cis-**). Uvedené písmenné označení má původ v němčině a udává, zda „významnější“ substituenty leží „proti sobě“ („*entgegen*“ = proti, odtud **E-**), nebo „společně“ u sebe („*zusammen*“ = spolu, odtud **Z-**).

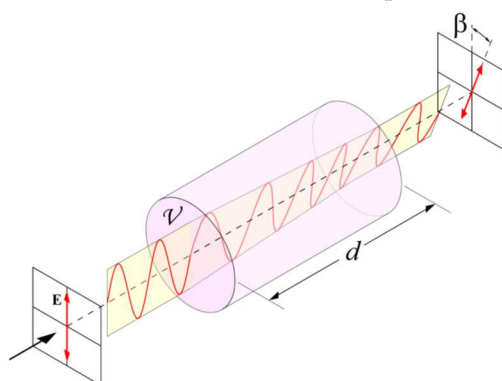


„Významné“ substituenty se vybírají pomocí **protonového čísla navázaného atomu**. Posuzují se dále vždy dva substituenty, které mají nejvyšší hodnotu protonového čísla. Priorita tak klesá v řadě vybraných atomů:



Jestliže tuto vlastnost nelze vyhodnotit pomocí přímo posuzovaných atomů (jsou navázány například skupiny $-CH_3$, $-CH_2CH_3$, $-CHO$, $-COOH$), posuzuje se dále protonové číslo další navázaného prvku (v uvedeném případě by byly „nejvýznamnější“ skupiny $-CHO$ a $-COOH$). Vícevázné atomy jsou ekvivalentem stejnému počtu jednovázných.

Optické izomery jsou navzájem neztotožnitelné molekuly dané sloučeniny (jsou svými zrcadlovými obrazy). Jednotlivé optické izomery dané sloučeniny se nazývají **enantiomery** a stáčí rovinu lineárně polarizovaného světla (každý o stejný úhel, ale opačným směrem). Směs dvou enantiomerů v poměru 1:1 se nazývá **racemát (racemická směs)** a nestáčí rovinu lineárně polarizovaného světla.



Obř. 1.6 Schéma stáčení roviny lineárně polarizovaného světla

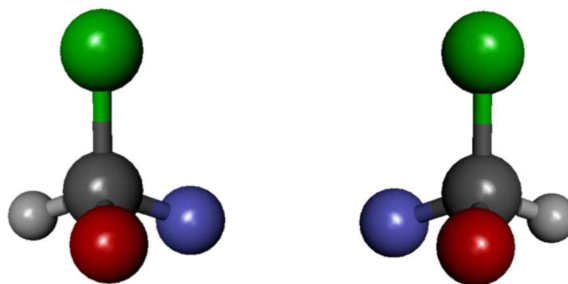
Předpony **E-** a **Z-** jsou obecnější a byly zavedeny z důvodu nedostatečnosti předpon **cis-** a **trans-** pro popis vícesubstituovaných sloučenin.

Uvedené zákonitosti pro posuzování priorit substituentů se nazývají **Cahnova-Ingoldova-Prelogova pravidla**.

Podle orientace stáčeného lineárně polarizovaného světla se jednotlivé enantiomery rozdělují na **levotočivé (+)** a **pravotočivé (-)**.

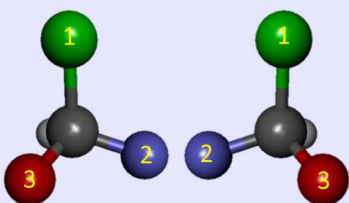
Optická aktivita je běžná u přírodních látek (sacharidy, bílkoviny...) či některých významných karboxylových kyselin (kyselina jablečná, mléčná...).

Nejčastěji je možné se s optickou izomerií v organické chemii setkat v souvislosti s navázanými 4 různými substituenty na atomu uhlíku. Ten se poté označuje pří-
vlastkem **chirální** a značí hvězdičkou (C*).



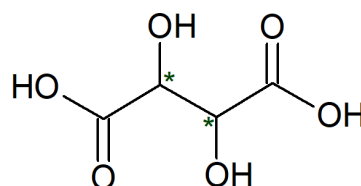
Obr. 1.7 Atom uhlíku, který má na sobě navázané 4 různé substituenty, vykazuje optickou aktivitu. Vytváří tak optické izomery, které jsou navzájem neztotožnitelné, neboť jsou svými zrcadlovými obrazy.

Konfigurace na daném atomu uhlíku se označuje písmennými symboly **R-** či **S-**. U substituentů navázaných na takový atom uhlíku se určí jejich priorita. Ta roste se zvyšujícím se protonovým číslem navázaného prvku. Jestliže jsou protonová čísla dvou navázaných substituentů shodná, porovnává se dále protonové číslo následujícího navázaného atomu apod. Molekula se následně přestaví tak, že substituent s nejnižší prioritou (obvykle atom H) se „upozadí“ a do popředí se umístí zbývající 3 substituenty. Jestliže se jejich priorita snižuje (od největší = 1) ve směru chodu hodinových ručiček, jedná se o konfiguraci R-. V opačném případě je na studovaném atomu uhlíku konfigurace S-. V minulosti se používalo pro jinak určované označení enantiomerů **D-** a **L-**.



V konfiguraci **R-** (vlevo) jsou jednotlivé substituenty umístěny v sestupné prioritě (1 = nejvyšší priorita) ve směru chodu hodinových ručiček. V případě konfigurace **S-** (vpravo) je tomu naopak.

Počet existujících stereoizomerů dané sloučeniny je 2^n , kde n je počet obsažených chirálních atomů uhlíku C*. Zvláštním případem jsou tzv. **mesoformy**, kdy má sloučenina více chirálních atomů uhlíku, avšak některé enantiomery jsou shodné. Příkladem je kyselina vinná, která obsahuje 2 chirální atomy uhlíku, a tak vytváří 4 ($= 2^2$) enantiomery. Dva z těchto enantiomerů jsou však zcela shodné a jedná se o zmiňované mesoformy.



Obr. 1.8 Struktura kyseliny vinné

OTÁZKY A ÚLOHY:

1. Nakreslete strukturální vzorce zadaných sloučenin a určete typ izomerie:
 - a) diethylether, butan-1-ol
 - b) (*R*)-kyselina mléčná, (*S*)-kyselina mléčná
 - c) 2-brombutan, 1-brombutan
 - d) *E*-2-chlor-3-jodbutan, *Z*-2-chlor-3-jodbutan
 - e) *n*-hexan, 2-methylpentan