



CHEM-A1230 – Orgaanisen kemian perusteet

Prof. Juha Siitonen

Aalto-yliopisto

Kevätlukukausi 2022

Kurssikello

1.

Molekyylin rakenne

2.

Additio karbonyyliin

3.

Substituutio karbonyyliin

4.

Enolaatti nukleofiilinä

Yksikkö 1.3:
Molekyylit kolmessa ulottuvuudessa

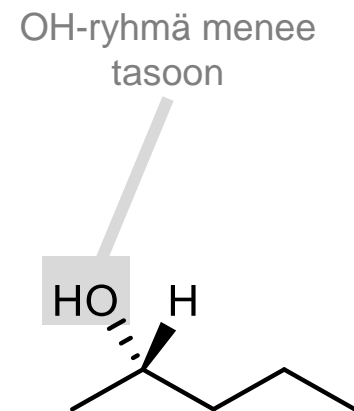
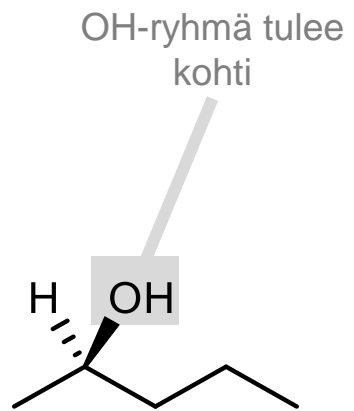
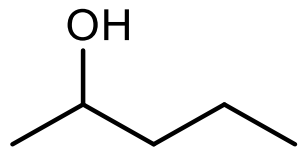
Clayden kappaleet 14 ja 15
Harjoitustehtäväpaketti 3

Tervetuloa molekyyligalleriaan

Gallerian osio 1:

Enantiomeerit

Pentan-2-oli



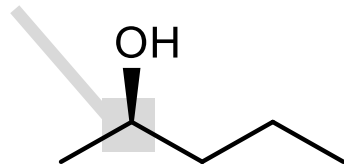
Paksunnetut sidokset tulevat kohti katsojaa



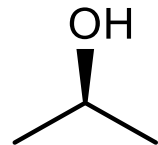
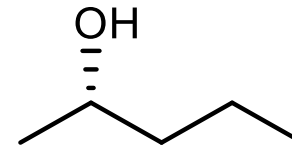
Katkoviivasidokset menevät pois päin katsojasta

Enantiomeerit: Molekyylin on oltava kiraalinen

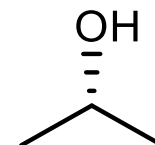
Stereogeeninen
keskus!
ei kiraliakeskus



Keskenään
enantiomeerit

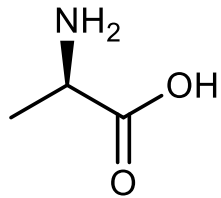


Tarkkana!
sama molekyyli
piirrettynä eri
suunnasta!

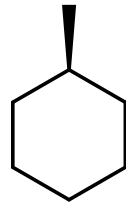


Mistä tietää onko molekyyli kiraalinen kappale vai ei?

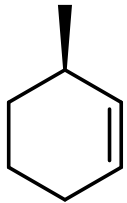
- Tehtävä 1: Mitkä on kiraalisia A–D?



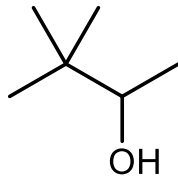
A



B

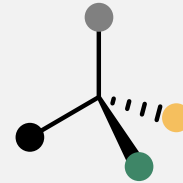


C



D

Pisteen generoimaan
kiraalisuuteen riittää lukiosta
tutu määritelmä:

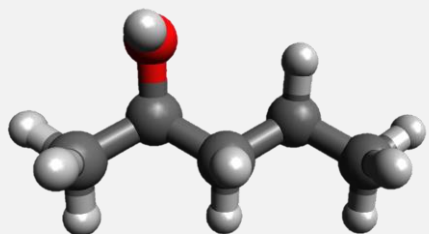
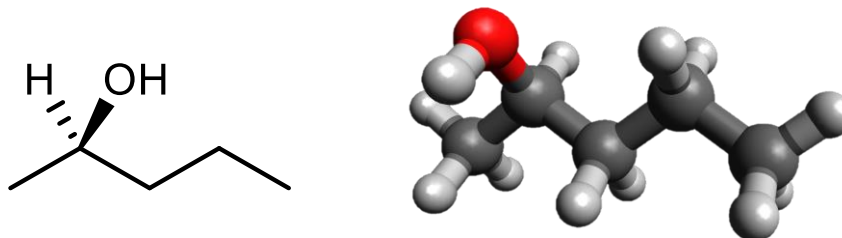


Mikäli molekyylissä on **peilitaso**
tai **inversiokeskus**, ei molekyyli
voi matemaattisesti olla
kiraalinen.

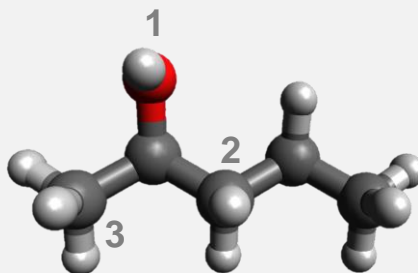
Vain kiraalisilla kappaleilla on
enantiomeerit

Kiraalisuudesta puhuminen: *R* ja *S*

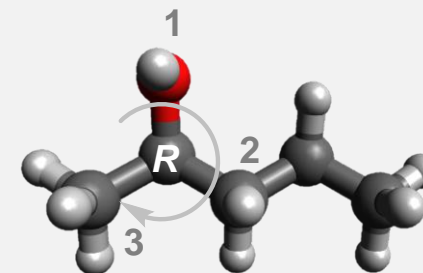
- IUPAC-nimeämisessä käytetään rakenteesta pääteltäviä *R* ja *S* stereodeskriptoreita.



1. Käännä molekyyli niin, että matalimman prioriteetin ryhmä osoittaa taakse (yleensä H).



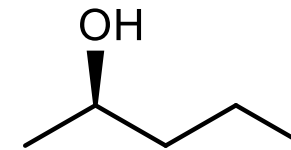
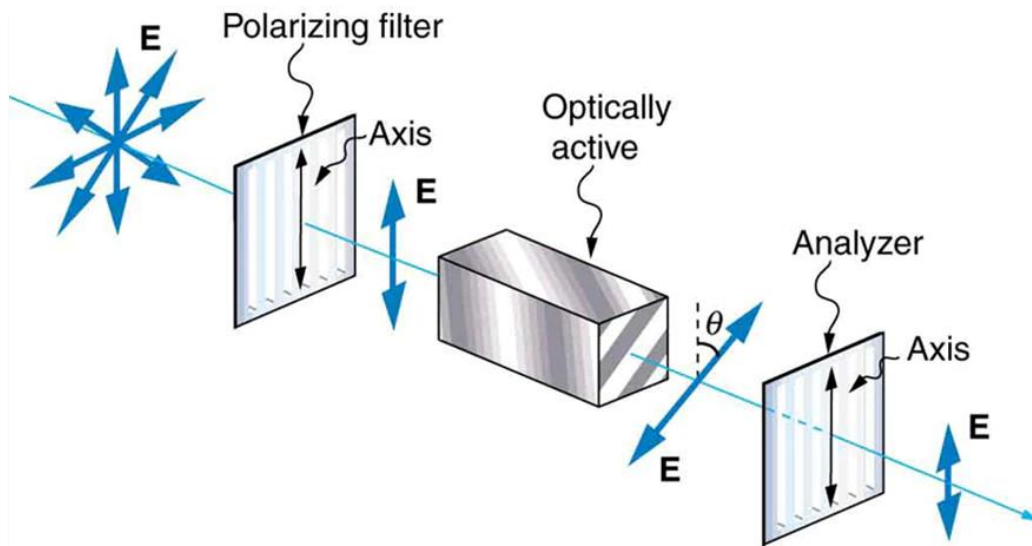
2. Merkkää loput CIP-prioriteetit suurimmasta pienimpään numeroin stereogeenisen keskuksen ympärille



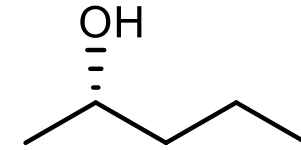
3. Mikäli 1 → 2 → 3 kiertää myötäpäivään, on keskus *R*.
Mikäli vastapäivään, *S*.

Enantiomeerien ero: Optinen kiertokulma

- Enantiomeereillä on *akiraalisessa ympäristössä* samat fysikaaliset ja kemialliset ominaisuudet. Kiraalisessa ympäristössä ne poikkeavat.
- Fysikaalisesti mitattavista suureista yleisin on *optinen kiertokyky*.
- **Fotonit ovat kiraalisia**, niiden sähkö- ja magneettikentän vaihe muuttuu vuorovaikutuksessa kiraalisen materiaalin kanssa.



$$[\alpha] = -13.5^\circ$$



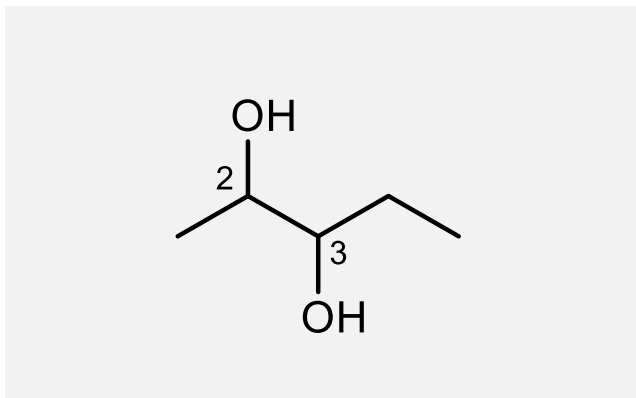
$$[\alpha] = +13.5^\circ$$

Gallerian osio 2:

Diastereomeerit

Pentan-2,3-dioli

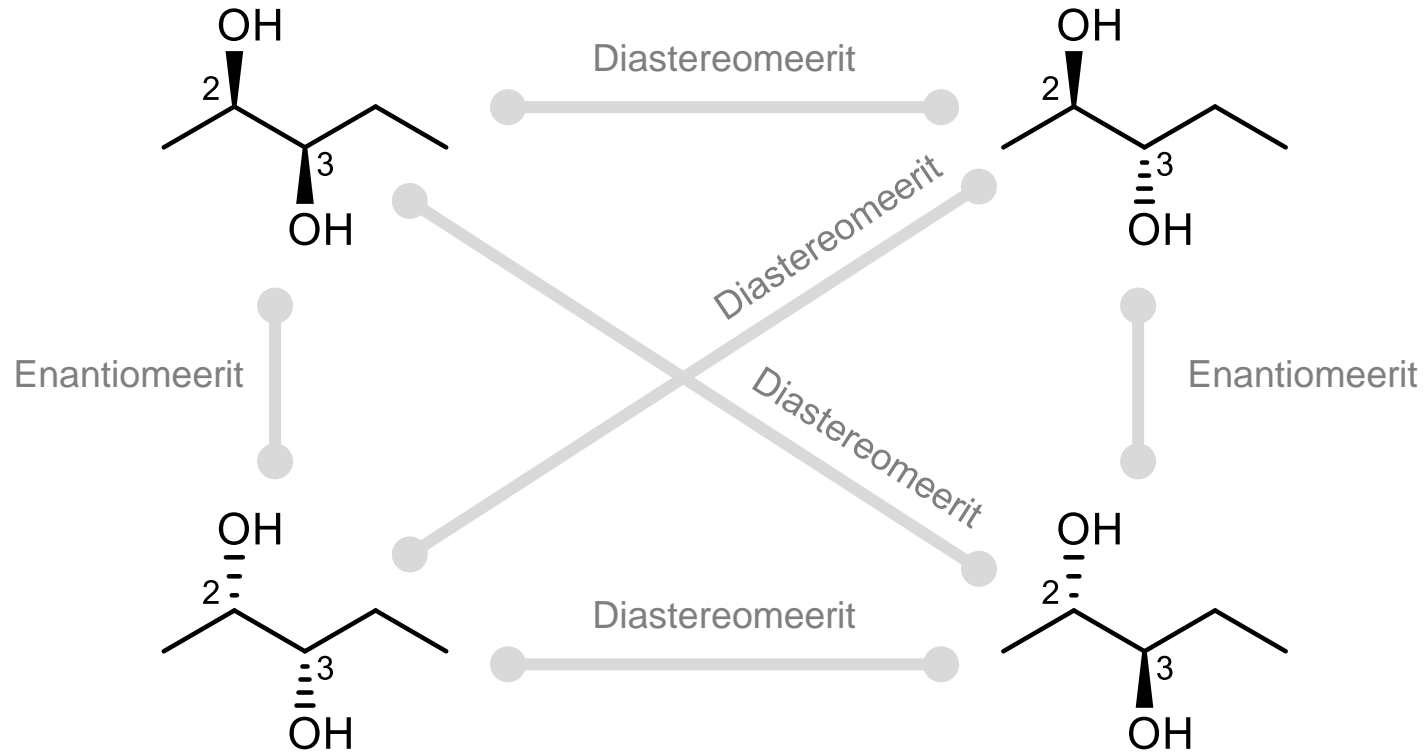
- Mitä käy jos molekyylissä on kaksi stereogeenistä keskusta?



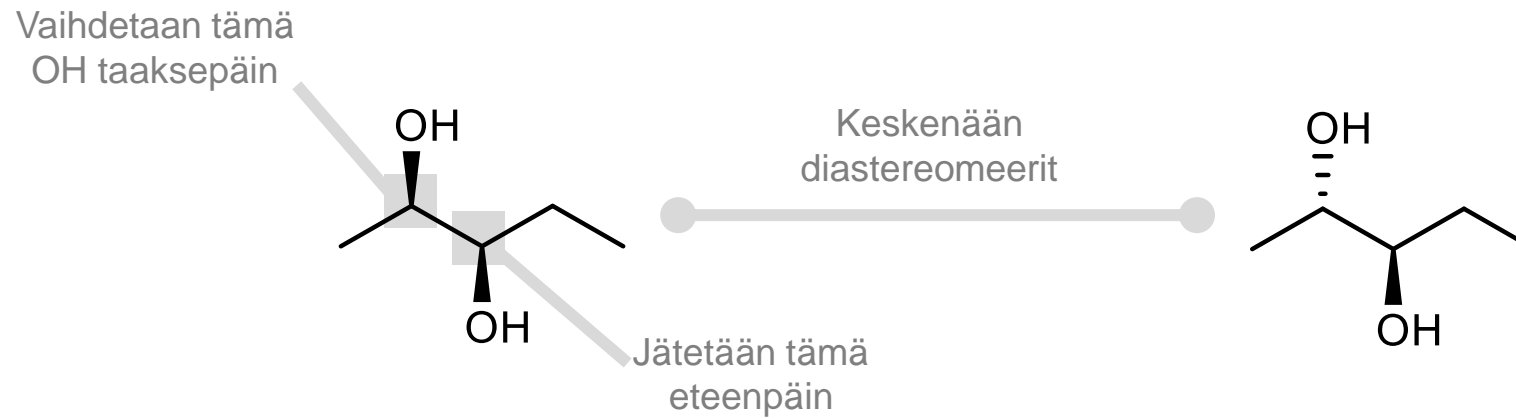
2	3
Ylös	Ylös
Ylös	Alas
Alas	Ylös
Alas	Alas

Pentan-2,3-dioli

- **Stereokemiallinen analyysi** = Koko molekyylin stereokemian tutkiminen, kaikki mahdolliset isomeerit



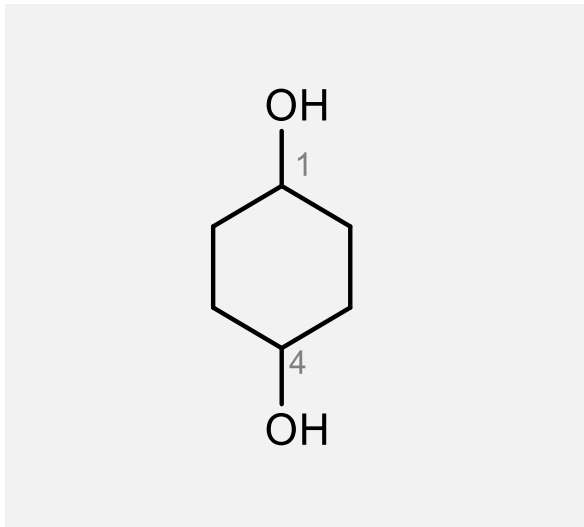
Diastereomeerit: Molekyylistä vaihtuu yksi useampi stereogeeninen keskus, muttei kaikki



Diastereomeerit ovat **kaksi aivan eri molekyyliä**. Niillä on erilainen kemiallinen reaktiivisuus, eri kiehumispisteet, eri sulamispisteet, eri tiheydet ja kaikki muutkin ominaisuudet.

Sykloheksan-1,4-dioli

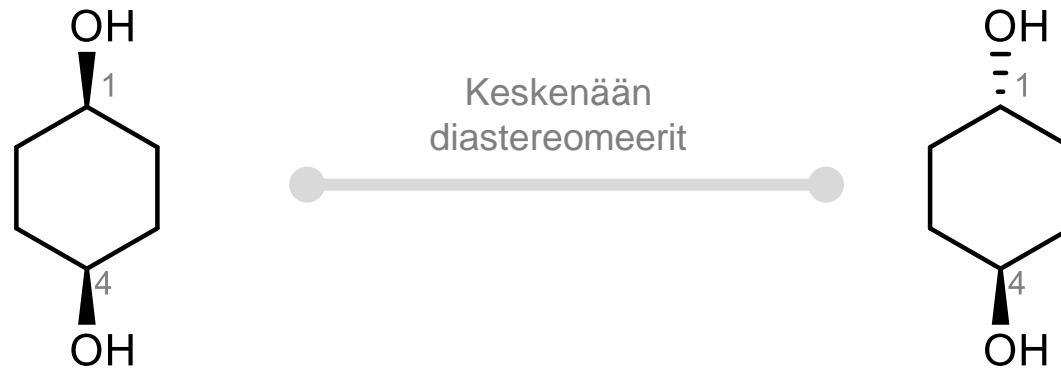
- Mitä käy jos molekyylissä on kaksi stereogeenistä keskusta?



1	4
Ylös	Ylös
Ylös	Alas
Alas	Ylös
Alas	Alas

Sykloheksan-1,4-dioli

Koska sykloheksan-1,4-diolissa on peilitaso, ei se voi olla kiraalinen. Kummallakaan diastereomeerillä **ei** ole enantiomeeriä!



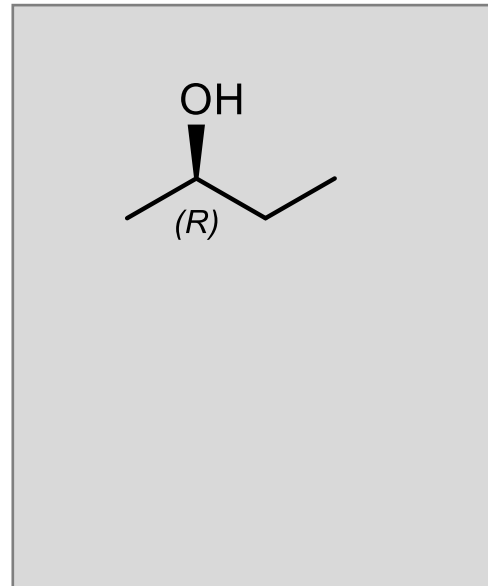
Gallerian osio 3:

Tärkeää terminologiaa

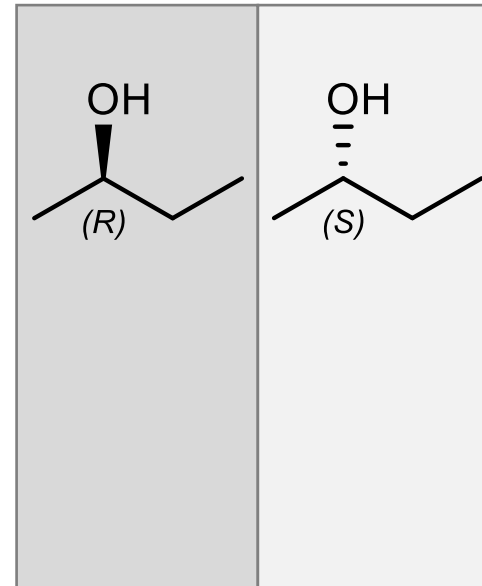
Enantiopuhdas ja Raseeminen

Enantiopuhdas tarkoittaa seosta, joka koostuu pääosin vain yhdestä enantiomeeristä.

Raseeminen tarkoittaa tietyn tyyppistä molekyylien seosta. Seos koostuu 1:1 kahdesta enantiomeeristä.



Enantiopuhdas



Raseeminen

Stereokemian termejä

- **Kiraalinen** = Kappale, joka ei ole asetettavissa päällekkäin peilikuvansa kanssa.

- **Konfiguraatio** = Osoittaako ryhmä ylöspäin vai alaspäin.
- **Stereogeeninen keskus** = Atomi, jonka konfiguraatiota vaihtamalla molekyylin stereokemia muuttuu.

- **Enantiomeeri** = Kiraalisen molekyylin peilikuva. Muodostetaan helpoiten kääntämällä jokainen molekyylin stereogeeninen keskus.
- **Diastereomeeri** = Kaikki stereoisomeerit, jotka eivät ole enantiomeerejä keskenään.