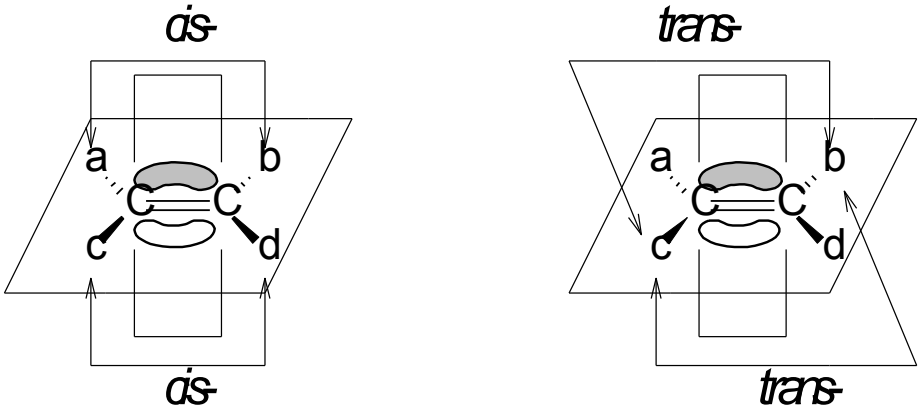
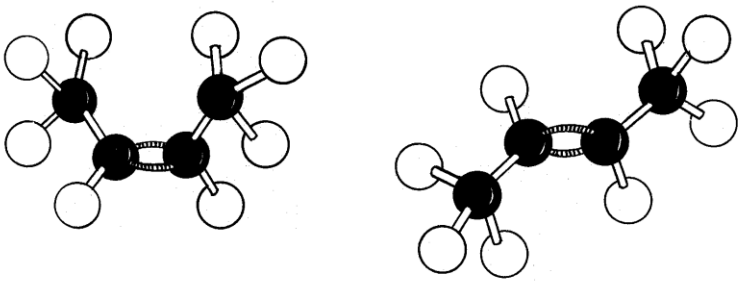
rovina (rovina molekulových p-orbitalů) je na předcházející molekulu kolmá. Všimneme-li si substituentů ve vztahu k této druhé rovině, vidíme, že tyto substituenty leží buď na stejné straně nebo na opačných stranách vůči této rovině. Takové uspořádání potom označujeme předponami *cis*- nebo *trans*-.



Obrázek: cis- a trans-Izomery tetrasubstituovaného ethenu.

Je-li na uhlících vázaných dvojnou vazbou aspoň po jednom různém substituentu, existuje sloučenina ve dvou **geometrických izomerech**: buď ***cis*-izomeru** nebo ***trans*-izomeru**. Takový typ geometrické izomerie se označuje také jako ***cis-trans*-izomerie na dvojné vazbě**. *cis*- a *trans*-Izomery se vzájemně liší fyzikálními a také některými chemickými vlastnostmi.



Obrázek: Kuličkové modely cis- a trans-but-2-enu.

Příklad fyzikálního chování dvou izomerních dichlorethenů se liší v těchto vlastnostech:

Izomer	teplota varu, t_v	teplota tání t_t	hustota, d^{15}	dipólový moment, μ
cis-dichlorethen	60 °C	- 80,5 °C	1,29 g.cm^{-3}	6,36.10^{-30} C.m
trans-dichlorethen	48 °C	-50,0 °C	1,27 g.cm^{-3}	0,00 C.m

cis-trans-Izomerie na dvojné vazbě se odrazí také například v kyselosti izomerních nenasycených karboxylových kyselin: Kyselina maleinová (*cis*-butandiová kyselina) má pK_a 1,9 a k ní izomerní kyselina fumarová (*trans*-butandiová kyselina) má pK_a 3,0.

Chemické metody na určení sterické konfigurace *cis*- a *trans*-izomerů jsou založeny na odlišném chování takových izomerních látek při některých reakcích. Dobrým příkladem může být chování kyseliny maleinové a kyseliny fumarové při zahřívání. Zatímco kyselina maleinová (*cis*-forma) přechází poměrně snadno při zahřívání ve svůj anhydrid, kyselina fumarová (*trans*-forma) tuto reakci neposkytuje (vyjma velmi drastických podmínek, kdy se maleinanhydrid vytvoří po předchozí energeticky náročné reorganizaci molekuly v *cis*-formu). Tento závěr můžeme odůvodnit zjištěním, že maleinová kyselina vzniká oxidací *p*-benzochinonu, cyklické sloučeniny ve kterém musí být funkční uspořádání –CO–CH=CH–CO– v *cis*-konfiguraci.

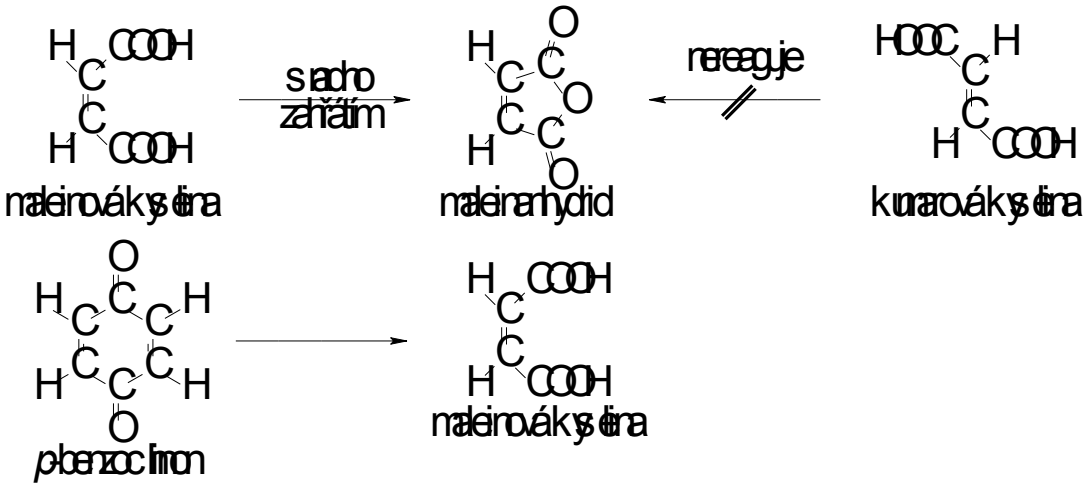


Schéma: Vliv geometrické izomerie u butandiových kyselin na jejich chemické chování.

Podobně se chovají *cis*- a *trans*-izomery kyseliny *o*-hydroxyskořicové. *Cis*-izomer, kyselina kumarinová zahříváním poskytuje δ-lakton, kumarin, kdežto *trans*-izomer, kyselina kumarová necyklizuje.

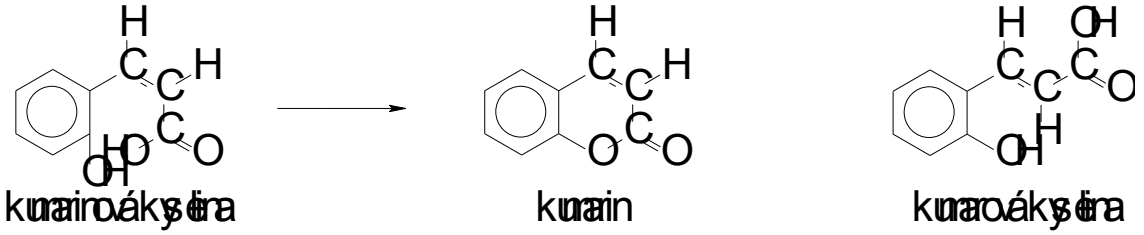


Schéma: Cyklizace cis- a trans-izomerů kyseliny o-hydroxyskořicové.

Nelze-li použít chemické metody na rozlišení geometrických stereoizomerů, použijí se metody fyzikální. Z těchto metod je nejvýznamnější používání metodou určování dipólového momentu, μ. *cis*-Izomery mají větší dipólový moment než *trans*-izomery. Jsou-li oba dva substituenty totožné, bývá u *trans*-izomerů dipólový moment nulový.

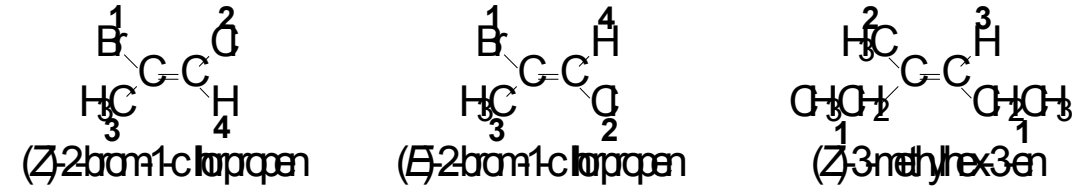
Symbolika *cis*- a ***trans*-**, která se používá k označení stereochemie alkenových diastreoizomerů, bývá postačující pouze u disubstituovaných alkenů – je nedokonalá. Mají-li alkeny tři nebo

čtyři netotožné substituenty, užívá se k určování takových diastereoizomerů alkenů ***E-Z*-systému**, který je založený na prioritě atomů a atomových skupin (*didaktická poznámka*: v jednodušších případech je možné odhadnou podle hmotnosti atomu funkční skupiny bezprostředně sousedícího s dvojnou vazbou) podle Cahna-Ingolda-Preloga (CIP-deskriptory). V moderní odborné literatuře se systému *E-Z* užívá již k označování alkenových diastereoizomerů všech typů, tedy i tam, kde by bylo možné aplikovat označení *cis*- a *trans*-. Symbol *E* je odvozen z německého *entgegen* (naproti), symbol *Z* z německého *zusammen* (spolu).

Při stanovení nomenklaturního systému *E-Z*, postupujeme podle následujících pravidel:

a) s použitím CIP-systému určíme relativní pořadí skupin vázaných na každém konci dvojné vazby s přiřazením čísel 1, 2, 3, 4 ...

b) jsou-li na téže straně roviny, proložené π-vazbou, dvě skupiny s vyšší prioritou (přednostní, prvenstvím), konfigurace je *Z*; jsou-li funkce s vyšší prioritou v opačných polorovinách π-vazby, jedná se o *E*-konfiguraci.



Příklad: Pojmenování tetrasubstituovaných alkenů s rozdílnými funkcemi (aspoň ve třech případech) pomocí E-Z systému. Priorita zvolených skupin v příkladech: Br > Cl > CH_3-CH_2 > CH_3 > H.

CIP pravidla:

1. Jsou-li substituenty pouze atomy, priorita má pořadí podle snižujícího se atomového čísla.

2. Jsou-li dva atomy stejného protonového čísla, ale jsou to izotopy, pak izotop s větší atomovou hmotností má prioritu.

3. Jsou-li substituenty skupiny atomů a bezprostředně vázané atomy mají stejné protonové číslo, rozhoduje protonové číslo v pořadí druhého atomu funkční skupiny (O-C má prioritu před O-H).

4. Násobně vázané atomy jsou považovány za ekvivalentní dvěma, třem jednoduše vázaným atomům. Např. C=O se počítá jako by na C byly vázány dva atomy kyslíku jednoduchou vazbou; C≡N se určuje jako by na C byly jednoduchými vazbami navázány tři atomy dusíku.

Aplikací těchto pravidel byla sestavena pořadí substituentů podle klesající priority. Jeden takový, s nejběžnějšími substituenty, může být třeba:

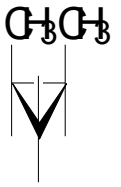
I, Br, Cl, SO_3H, SO_2H, SOR, SR, SH, F, OCOPh, OCOMe, OPh, OCH_2Ph, OEt, OH, NO_2, NHCOR, NH_2, NHPh, NHEt, NHMe, NH_2, CCl_3, COCl, COOR, COOH, $CONH_2$, COR, CHO, CR_2OH, CHOHR, CH_2OH, CR_3, Ph, CH_2Ph, CHR_2, CH_2R, Me, D, H.

6.2. *cis-trans*-Izomerie cyklických sloučenin

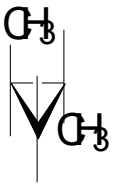
Geometrickou izomerii vykazují také cyklické sloučeniny. Byla by snad vhodná zmínka o těchto sloučeninách s jejich trojrozměrnou prezentací v kapitole o alicyklických sloučeninách, o cykloalkanech při rozboru konformačního chování těchto sloučenin.

Přestože je známo, že atomy uhlíků v cyklických alkanech (vyjma cyklopropanu) neleží v jedné rovině, je dobré pro úvahy o ***cis-trans*-izomerii** u **cykloalkanů** tyto sloučeniny planarizovat. Pokud si tedy zavedeme představu, že atomy, které tvoří cykloalkanový kruh leží v jedné rovině, můžeme substituenty (podobně jako u dvojné vazby) rozdělit na ty, které leží nad rovinou kruhu a na substituenty, které leží v opačném poloprostoru. Jestliže leží dva substituenty na téže straně označíme takovou konfiguraci jako *cis*-uspořádání, leží-li v opačných stranách, pak ji nazveme *trans*- (podobně jako u izomerů dvojné vazby).

Geometrická izomerie tohoto typu se může vyskytovat i u podobných heterocyklických sloučenin.

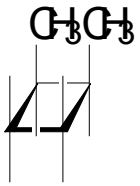


cis-



trans-

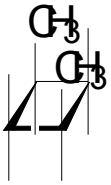
dimethylcyklopropan



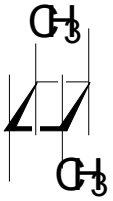
cis-

trans-

1,2-dimethylcyklobutan

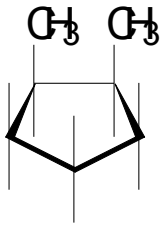


cis-

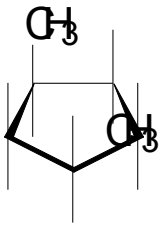


trans-

1,3-dimethylcyklobutan

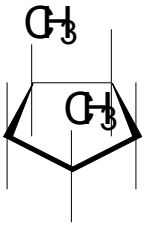


cis-

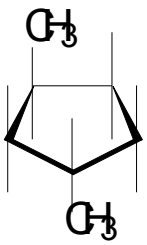


trans-

1,2-dimethylcyklopentan

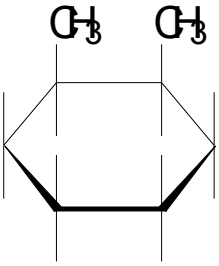


cis-

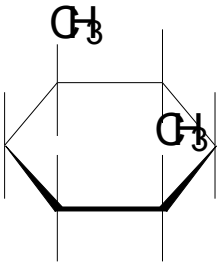


trans-

1,3-dimethylcyklopentan

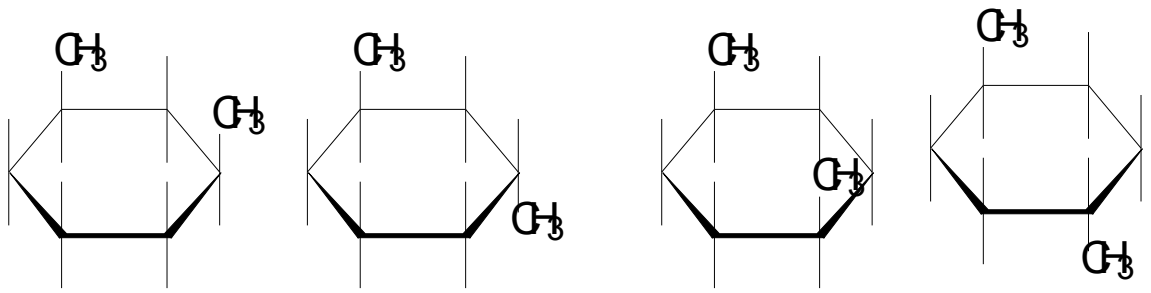


cis-



trans-

1,2-dimethylcyklohexan



cis- *trans-* *cis-* *trans-*

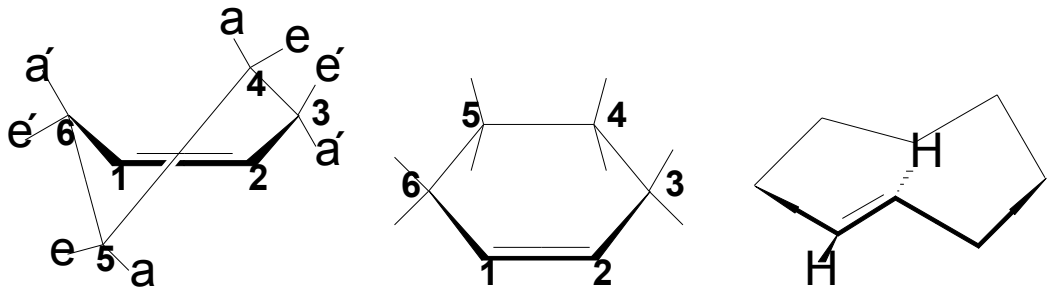
1,3-dimethylcyklohexan 1,4-dimethylcyklohexan

Příklad: cis- a trans-Izomery vybraných cykloalkanů Haworthovou projekcí.

Pro znázorňování *cis-trans*-izomerů cykloalkanů bylo použito **Haworthových projekčních vzorců**, kde bližší strana kruhu je znázorněna zesílením příslušných valenčních čar (v případě, že není strana vyznačena zesílením, považuje se obvykle za bližší stranu spodní část průmětu). Uhlíkové atomy, které tvoří kruh obvykle nepopisujeme symbolem prvku. Pro přehlednost se také omezí vypisování ostatních prvků tvořících molekulu. V případě geometrické izomerie bývá vhodné neoznačit atomy vodíku, i když tradičně valence bez označení představuje methylovou skupinu.

Ve všech případech jsou substituenty uloženy buď nad rovinou kruhu nebo pod ní a bez přerušení jedné nebo několika vazeb nelze jeden izomer převádět v druhý.

Také dvojná vazba může být součástí kruhu (cykloalkeny). Vzhledem k uspořádání vazeb vycházejících z dvojně vázaných atomů uhlíku jsou pro cyklopropen, cyklobuten a cyklopenten útvary rovinnými a platí proto pro jejich geometrické izomery totéž, co pro kruhy nasycené.



položidličková forma cyklohexenu polovaničková forma cyklohexenu *trans*-cyklookten

Příklad: Izomerní formy cyklických alkenů.

V šestičlenném kruhu je pravidelnost rozložení axiálních a ekvatoriálních vazeb (srovnej kapitolu o konformacích) cyklohexenu porušena přítomností dvojné vazby. Je možnost konstruovat položidličkovou a polovaničkovou formu cyklohexenu, z nichž první je stabilnější. V položidličkové

formě jsou na uhlících C4 a C5 normální ekvatoriální a axiální vazby, ale vazby vycházející z atomů C3 a C6 se označují jako kvaziekvatoriální a kvaziaxiální (*e´*, *a´*). Uhlíky C1, C2, C3 a C6 leží v jedné rovině.

V řadě homologických cykloalkenů od cyklopropenu až po cyklohepten známe jen po jednom izomeru s uspořádáním *cis*- na uhlících s dvojnou vazbou. Teprve šestiuhlíkový řetězec dokáže překlenout dvojnou vazbu a spojit oba uhlíkové atomy dvojné vazby z opačných stran roviny dvojné vazby na stabilní útvar. Proto jsou cyklookteny známy již v obou formách (kromě *cis*- také *trans*-uspořádání). Spojení *trans*- je však u cyklooktenu energeticky značně náročné a takový kruh má značné pnutí. Z tohoto důvodu je v rovnovážné směsi cyklooktenu jen nepatrné množství izomeru *trans*-. Se stoupajícím počtem článků kruhu množství *trans*-izomeru v rovnovážné směsi stoupá. Například u jedenáctičlenného cykloolefinu množství *trans*-izomeru v rovnovážné směsi již převažuje nad *cis*-izomerem.

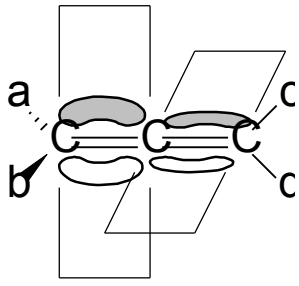
Existence *cis*-*trans*-izomerie u vyšších kruhů (počínaje kruhem sedmičlenným) je složitější. Zvláště složité jsou poměry u kruhů osmičlenných až jedenáctičlenných, kde k interakcím Pitzerova typu (Pitzerovo pnutí způsobené nevazebnými interakcemi atomů na nesousedních vazbách) přistupují ještě interakce transanulární, tj. nevazebné interakce vyvolané vzájemnou blízkostí protilehlých částí kruhu. U kruhů větších než dvanáctičlenných je řetězec již natolik pohyblivý, že jej můžeme posuzovat jako řetězec acyklický.

6.3. Izomerie u sloučenin s větším počtem dvojných vazeb

Zmínka k tématu o sloučeninách s více dvojnými vazbami – alkadienech.

Pokud je ve sloučenině více dvojných vazeb, které spolu bezprostředně nesousedí, projevuje se geometrická izomerie na každé vhodně substituované dvojné vazbě zcela samostatně a počet izomerů je dán počtem všech možných kombinací.

Sousedí-li spolu dvojné vazby, je již situace jiná. Dvě kumulované dvojné vazby tvoří pevný prostorový systém, ve kterém jsou roviny obou dvojných vazeb na sebe kolmé. Čtyři substituenty vystupující z konců takového kumulovaného systému leží ve dvou na sebe kolmých rovinách.



Obrázek: Model sloučeniny s kumulovanými dvojnými vazbami (vysvětlení v textu).

Substituenty **a** a **b** leží v jedné rovině, substituenty **c** a **d** leží v rovině jiné, takže každý substituent je proto stejně daleko od obou substituentů na druhém konci tříuhlíkového řetězce a nelze je rozli-

šovat na bližší, tj. *cis*- a vzdálenější, *trans*-. I když budou všechny substituenty různé, bude existovat tato sloučenina jen v jediném geometrickém izomeru (na druhé straně její molekuly mohou projevovat optickou izomerii).

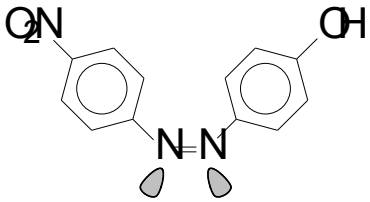
Třetí kumulovaná dvojná vazba vrátí koncové substituenty do jedné roviny a sloučenina pak vystupuje ve dvou geometrických izomerech *cis*- a *trans*- (jako jednoduchý alken). Proto se geometrická *cis*-*trans*-izomerie objevuje jen u sloučenin s lichým počtem kumulovaných vazeb. U sloučenin se sudým počtem kumulovaných dvojných vazeb můžeme očekávat pouze možnost optické izomerie.

6.4. Geometrická izomerie na násobných vazbách mezi neuhlíkovými atomy

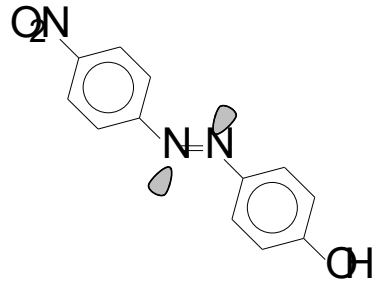
V této kapitole jsou uvedeny některé typické příklady se kterými se žáci středních škol setkávají a mohla by se u nich zmínit možnost geometrická izomerie snad jen pro prostorové představy.

Podobné uspořádání jako má dvojná vazba mezi dvěma uhlíkovými atomy má i dvojná vazba mezi atomy dusíku nebo mezi atomy dusíku a uhlíku. Místo čtvrtého substituentu na dusíkovém atomu figuruje volný elektronový pár. Vzhledem k jeho značné pohyblivosti (pohybové volnosti) je stálost geometrických izomerů u těchto sloučenin podstatně menší než stálost cis- a trans-alkenů.

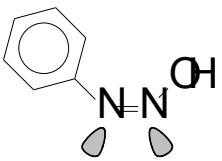
Aby bylo možné vyjádřit odlišnost těchto izomerů, resp. jejich odlišnou stálost od alkenů, neoznačují se oba izomery prefixy *cis*- a *trans*-, nýbrž ekvivalentními předponami *syn*- pro sloučeniny se substituenty na téže straně roviny dvojné vazby, a *anti*- pro opačný izomer. Příkladem tohoto druhu geometrické izomerie jsou azosloučeniny, diazolátky.



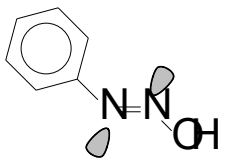
syn-4-hydroxy-4´-nitroazobenzen



anti-4-hydroxy-4´-nitroazobenzen



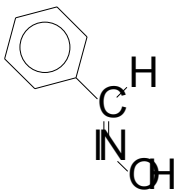
syn-fenyldiazohydroxid



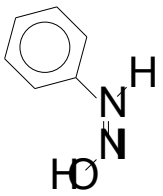
anti-fenyldiazohydroxid

Obrázek: syn-anti-Izomerie u vybraných sloučenin s N=N vazbou.

Ze sloučenin s dvojnou vazbou mezi atomem uhlíku a dusíku lze uvést celou řadu například derivátů karbonylových sloučenin (azomethiny, oximy, hydrazony, semikarbazony a jiné dusíkaté deriváty).



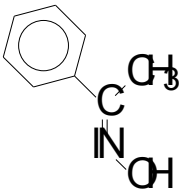
syn-benzaldoxim



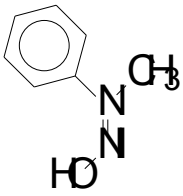
anti-benzaldoxim

Obrázek: syn-anti-Izomerie u benzaldoximu.

U oximů nesymetrických ketonů je vždy třeba uvést v názvu polohu té které jmenované skupiny.



syn-fenylmethylketoxim



syn-methylfenylketoxim

anti-methylfenylketoxim

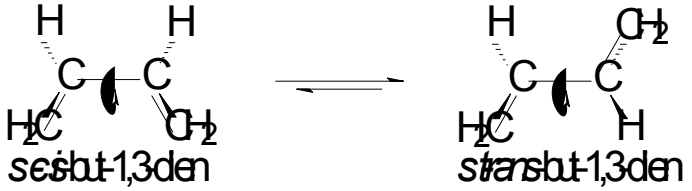
anti-fenylmethylketoxim

Obrázek: Pojmenování syn-anti-izomerů fenylmethylketoximu.

Oximy symetrických ketonů nemohou vytvářet geometrické izomery, podobně jako alkeny, které mají na jednom konci dvojné vazby totožné substituenty.

6.5. *s*-Izomerie nenasycených sloučenin

Některé molekuly s konjugovanými dvojnými vazbami se vyznačují odlišnou konformací. Tak například u but-1,3-dienu byla pozorována omezená rotace kolem vazby C2-C3.



cis-but-1,3-dien *trans*-but-1,3-dien

Obrázek: s-Izomerie u but-1,3-dienu.

Spektroskopický rozbor ukázal, že tato bariéra vykazuje přibližně 21 kJ.mol^{-1}, což je hodnota, která je výrazně vyšší než je rotační bariéry u ethanu (13 kJ.mol^{-1}). Tato rotační bariéra je způsobena delokalizací π-elektronů tohoto konjugovaného dienu přes vazbu C2-C3 a tím i charakterem „slabé dvojné vazby“ mezi atomy C2 a C3. Tyto **konformery** se nazývají ***s-cis***- a ***s-trans***- (z anglického *single bond*, jednoduchá vazba). Dříve se používalo ještě termínů cisoidní a transoidní forma pro takové izomery.

Při pokojové teplotě se prezentovaný butadien nachází převážně ve své *s-trans*-formě, obsah *s-cis*-formy stoupá s teplotou. Energetická bariéra při přechodu *s-trans*-formy na *s-cis*-formu je 21 kJ.mol^{-1}, opačně jen 11 kJ.mol^{-1}. Tyto konformační diastereomery rozdílné ve své geometrii kolem jednoduché vazby mají charakter dvojné vazby.

7. Optická izomerie

Otázky z oblasti optické izomerie se prolínají celým učivem organické a bioorganické chemie a také biochemie. První zmínka by se hodila k úvahám o prostorové stavbě molekul nebo do iniciačních kapitol systematické organické chemie. Důraz při výuce musí v tomto případě být kladen na bezpodmínečné užívání trojrozměrných modelů nebo vhodného využití multimédií. Tato kapitola by se při výuce neměla dostat do konstatování, že existuje asymetrický uhlík (což je mimochodem logický nesmysl) a jeho existence způsobuje chiralitu. **Chiralita** jak bude uvedeno není pouze fenoménem organické chemie, ale a to především fenoménem života. I člověk sám je chirálním objektem; nebo snad ne?

Organická chemie (a nejen ona) disponuje značným množstvím sloučenin, které stáčejí rovinu kmitů polarizovaného pole. Tyto látky se nazývají **opticky aktivní** a chemický jev nese označení **optická aktivita**. Zjistilo se, že optická aktivita takových látek nezávisí na tom, je-li látka v pevném stavu, kapalném nebo plynném skupenství nebo je-li v roztoku, případně v tavenině. Jedná se o trvalou vlastnost, a proto musí souviset se stavbou molekul. Optická aktivita organických látek musí být vlastností samotných molekul a musí být určena nesymetričností jejich stavby. Jak klasická tak i kvantově mechanická teorie vysvětlují optickou aktivitu geometrickým jakoby šroubovitým uspořádáním jednotlivých molekul, které vylučují jakékoliv prvky symetrie.

Obrázek: Schéma rovinně polarizovaného a nepolarizovaného světla (oboustranné šipky vyznačují příklady rovin, v nichž mohou paprsky kmitat).