

4. Gaia: Estereokimika

1.- Isomeria konposatu organikoetan.

1.1.- Isomeria-motak

1.1.- Hiru dimentsiotako molekulen irudikapena

2.- Isomero konfigurazionalak.

2.1.- Kiralitatea eta simetria molekularra

2.1.1.- Enantiomeroen ezaugarriak. Aktibitate optikoa

2.2.- Zentro estereogenikoak izendatzeko sistemak.

2.2.1.- D/L hitzarmena

2.2.2.- Cahn-Ingold-Prelog (CIP) hitzarmena.

2.3.- Bi zentro estereogeniko dauzkaten konposatuak.

2.3.1.- Isomeroen arteko erlazioa

2.3.2.- *eritrol/ treo* hitzarmena

2.3.3.- *meso* konposatuak.

2.4.- Karbonoan oinarritzen ez diren beste zentru estereogeniko.

3.- Isomeria geometrikoa

3.1.- *E/Z* eta *cis/trans* hitzarmena

4.- Estereoisomeria sistema ziklikoetan.

4.1.- Ziklohexanoa

4.2.- Ziklopentanoa

4.3.- Ziklopropanoa.

5.- Nahaste errazemikoen erresoluzioa

4. Gaia: Estereokimika

■ Isomeria konposatu organikoetan

Isomeria motak

Isomeroak formula molekularra bera baina egitura desberdina daukaten konposatuak dira

Isomero konstituzionalak

Atomoen arteko lotura ordenean

eta kokapenean desberdintzen dira.

Katea-isomeroak: Kate hidrokarbonatuan desberdintzen dira



Funtzio-isomeroak: Funtzio-taldean desberdintzen dira



Leku-isomeroak: Funtzio-taldearen kokapenean bereizten dira

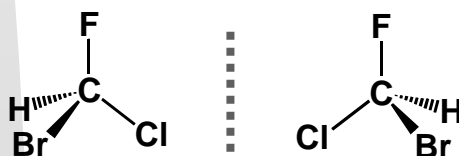


Isomero konfigurazionalak

Kokapen hirudimentsionalean

bereizten dira (estereoisomeroak)

Enantiomeroak: Ispilu-imajina gainezartezinak dira



Diastereoisomeroak: Enantiomeroak ez diren estereoisomeroak



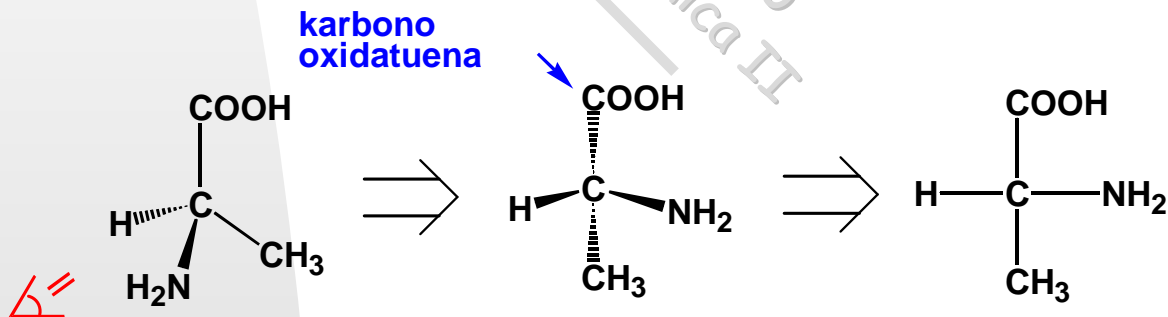
4. Gaia: Isomeria konposatu organikoetan

Hiru dimentsiotako molekulen irudikapena

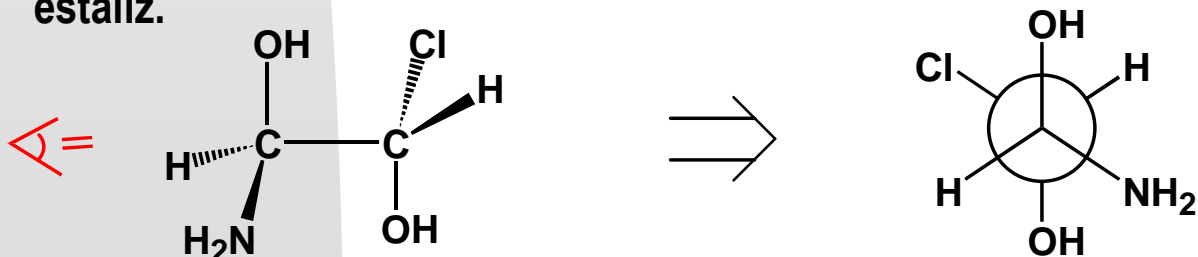
- **Marra lodiak eta ebakiak (perspektiban):** Planoan dauden ordezkatzailak marra arrunten bitartez adierazten dira, planoaren atzealderantz doazen loturak marra ebakien bitartez eta planoaren aurrealderantz doazenak marra lodien bitartez.



- **Fischer-en proiektzioa:** Karbono tetraedrikoa gurutze moduan irudikatzen da. Marra horizontalek begiralearengana zuzenduriko loturak adierazten dituzte eta bertikalek begiralearengandik urrunera zuzendutakoak.

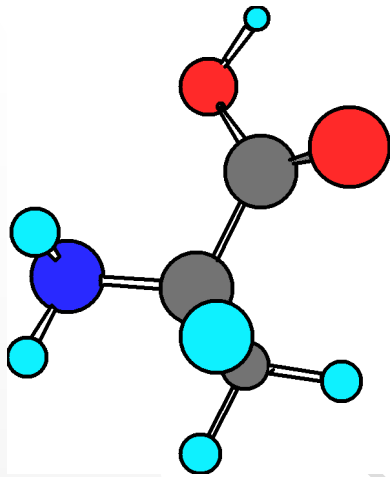
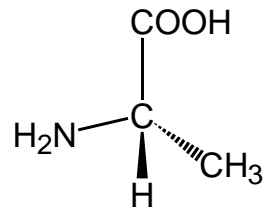


- **Newman-en proiektzioa:** Molekula C-C ardatz baten arabera begiratzen da, aurrean geratzen den karbonoa atzean dagoena estaliz.

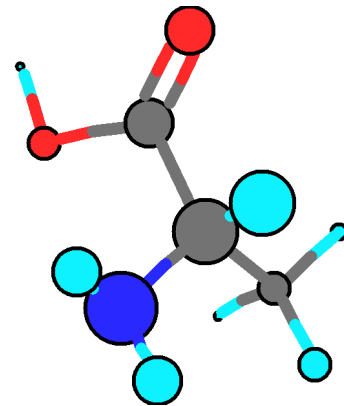


4. Gaia: Isomeria konposatu organikoetan

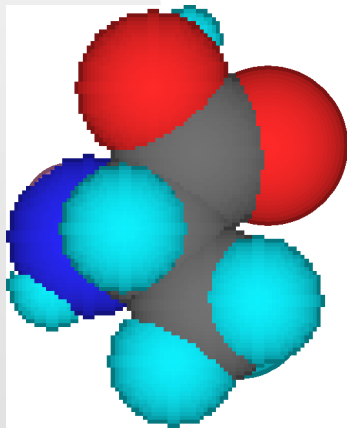
Eredu informatikoak



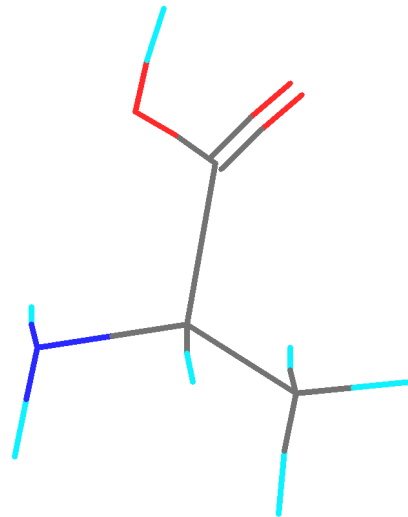
Lotura zilindrikoak



Esfera eta makilak



Espazioa betetzekoa



Eskeleto molekularra

4. Gaia: Estereokimika

■ Isomero konfiguracionalak

Kiralitatea eta simetria molekularra

- ✓ Konposatu batek enantiomero bat daukanean **kirala** dela esaten da
- ✓ Molekula kiralek ez daukate simetria elementurik.

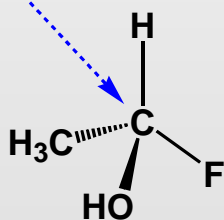
sp^3 karbono baten lau ordezkatzailak desberdinak direnean.



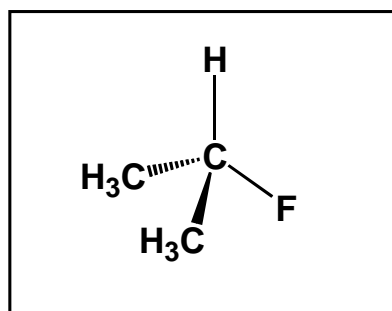
karbono estereogenikoa
edo
zentro estereogenikoa

simetria plano bat:
C,F eta H atomoek osatuta

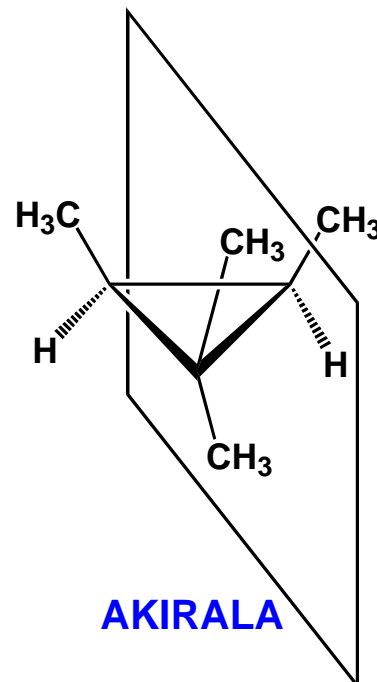
C-estereogenikoa



KIRALA



AKIRALA

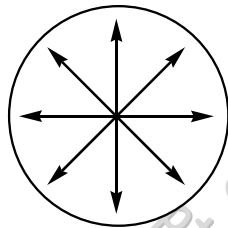


AKIRALA

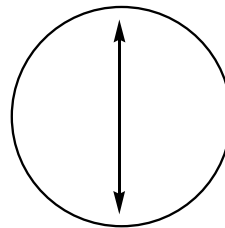
4. Gaia: Isomero konfiguzionalak

Enantiomeroen ezaugarriak.

- ✓ Enantiomeroen ezaugarri fisiko guztiak berdinak dira
- ✓ Salbuespen bakarra: argi polarizatuaren aurreko portaera

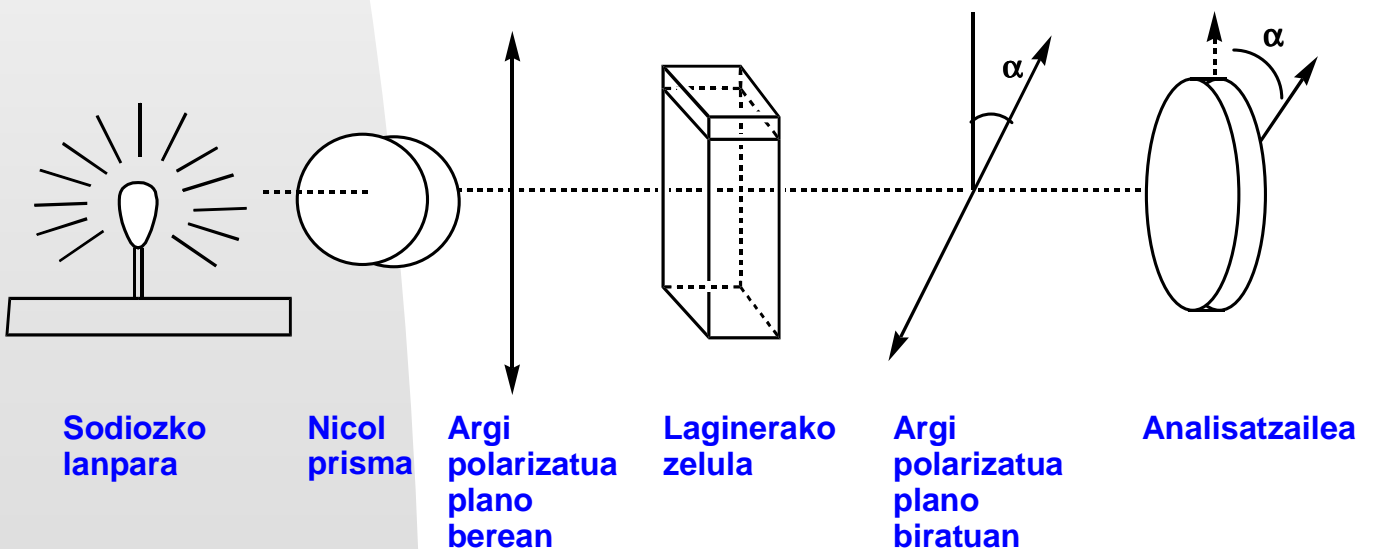


Argi arrunta
Eremu elektromagnetikoaren
oszilazioa plano guztietan



Argi polarizatua
Eremu elektromagnetikoaren
oszilazioa plano bakar batean

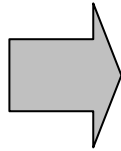
- ✓ Konposatu kiral puru batean zehar argi polarizatua pasatzen baldin bada, polarizazioaren planoak biratzen da (*aktibitate optikoa*)



4. Gaia: Isomero konfiguzionalak

✓ α angelua: **errotazio optikoa**

α angeluabfaktore askoren menpe dago



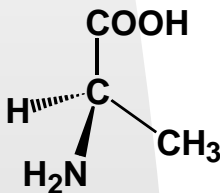
- laginaren kontzentrazioa
- lagin-hodiaren luzera
- argiaren uhin-luzera
- Disolbatzailea
- temperatura

errotazio espezifikoa

$$[\alpha]_{\lambda}^{t^{\circ}\text{C}} = \alpha / (l \times c)$$

- $t(^{\circ}\text{C})$ = temperatura $^{\circ}\text{C}$ -tan
- λ = argiaren uhin-luzera. Na-ren argia denez: D ikurra erabiltzen da.
- α = polarimetroan neurtutako angelua, gradutan.
- l = lagin-hodiaren luzera, dm-tan.
- c = laginaren disoluzioaren kontzentrazioa, g/mL-tan

✓ Errotazio espezifikoa edozein molekula kiralaren karakteristikoa da



(*l*)-ALANINA edo (-)-ALANINA

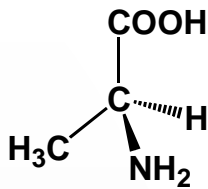
$$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -14.2$$

✓ Ikurra: Desbideratzearen norabidea

- **Ezkerrerantz:** $[\alpha]_{\text{D}}^{20}$: negatiboa
Konposatua lebogiroa dela esaten da (-)- edo (*l*)- ikurra erantzten zaio izenari.
- **Eskuinerantz:** $[\alpha]_{\text{D}}^{20}$: positiboa
Konposatua dextrogiroa dela esaten da (+)- edo (*d*)- ikurra erantzten zaio izenari

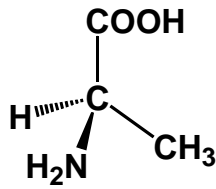
4. Gaia: Isomero konfiguzionalak

- ✓ **Bi konposatu enantiomeriko: $[\alpha]_D^{20}$ bera, baina kontrako ikurra**



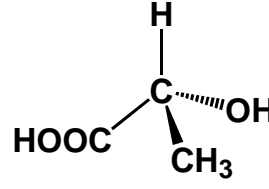
(+)-ALANINA

$$[\alpha]_D^{20} = +14.2$$



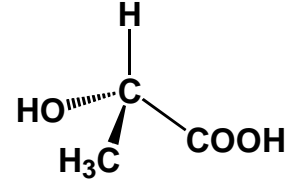
(-)-ALANINA

$$[\alpha]_D^{20} = -14.2$$



Az. (-)-LAKTIKOA

$$[\alpha]_D^{20} = -3.8$$



Az. (+)-LAKTIKOA

$$[\alpha]_D^{20} = +3.8$$

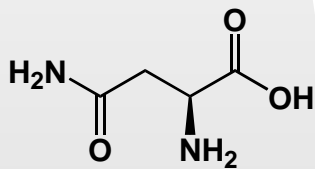
- ✓ **Bi enantimeroan 1:1 nahasketa: Nahaste errazemikoa.**

➔ Ez du argi polarizatuaren plano desbideratzen

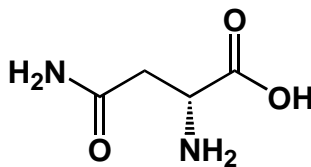
➔ (\pm)- edo (dl)- ikurra erazten zaio izenari

- ✓ **Enantimeroan aktibitate biologikoa desberdina izan daiteke**

Asparragina

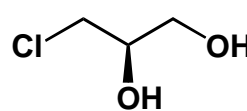


mingotsa

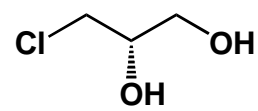


goxoa

3-Kloropropano-1,2-diola

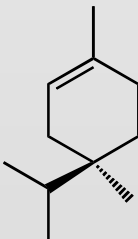


pozointsua

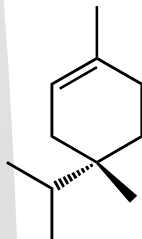


antisorgailua

Limonenoa

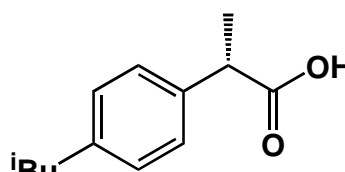


Laranja-saporea

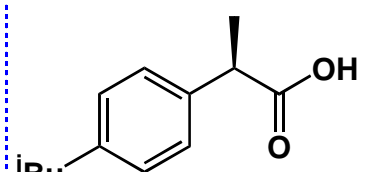


Limoi-saporea

ibuprofenoa



antiinflamatorioa

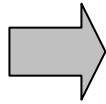


aktibitaterik ez

4. Gaia: Isomero konfigurazionalak

Zentro estereogenikoak izendatzeko sistemak

zentro estereogenikoaren
konfigurazio absolutua

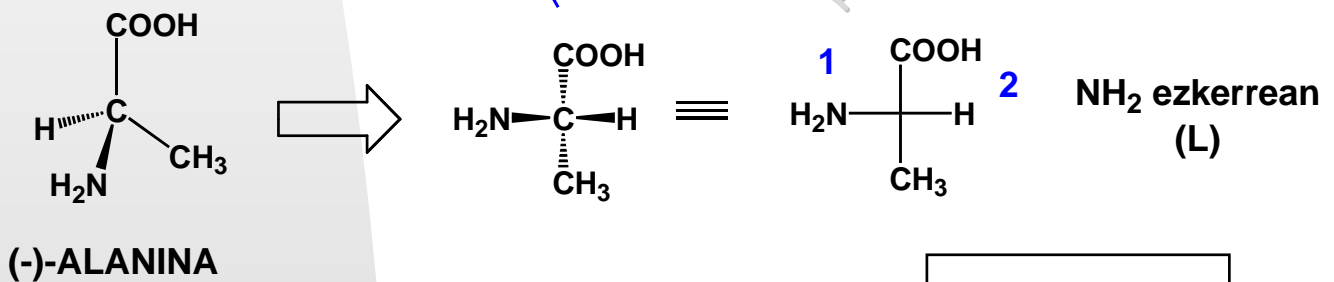


karbonoaren ordezkataileen
antolamendu hirudimentsionala

D/L Hitzarmena

- Fischer proiektzioa marraztu
- Horizontalean dauden ordezkataileak sailkatu (zbk. atomikoa)
- - Lehenengo ordezkatailea eskuinean → **D**
- Lehenengo ordezkatailea ezkerrean → **L**

kate hidrokarbonatua bertikalean
karbono oxidatuen goiko loturan



L-(-)-Alanina

- ✓ D/L hizkiek (konf. absolutua) ez daukate zerikusirik errotazio espezifikoaren ikurrarekin (d/l, edo dextrogiro/lebogiro), nahiz eta batzuetan bat etorri.

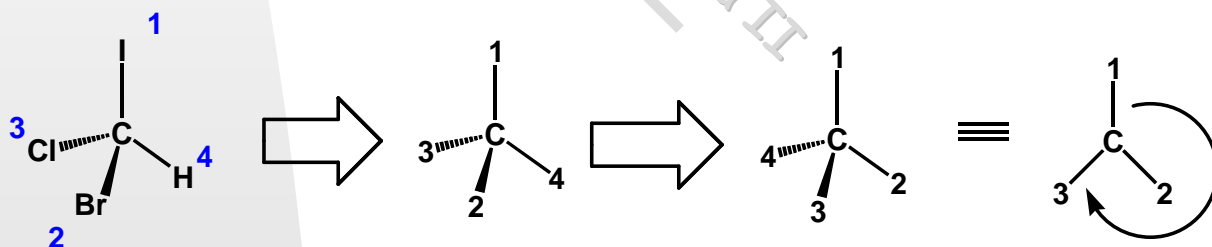
Adibidez: L-glizeraldehidoa lebogiroa da, baina
Azido L-laktikoa dextrogiroa da

4. Gaia: Isomero konfigurazionalak

Zentro estereogenikoak izendatzeko sistemak

CIP Hitzarmena (Cahn-Ingold-Prelog)

- Zentro estereogenikoaren ordezkatzaileak sailkatu, (zenbaki atomikoaren arabera)
- Proiekzioa marraztu, lehenetasun txikieneko ordezkatzailea ahalik eta urrunen kokatuz
- 1 → 2 → 3 gezia marraztu
- Gezia: - erloju-orratzen norabidean → **R**
- erloju-orratzen kontrako norabidean → **S**



Bromiodoklorometanoa

Erloju-orratzen norabidean
(R)

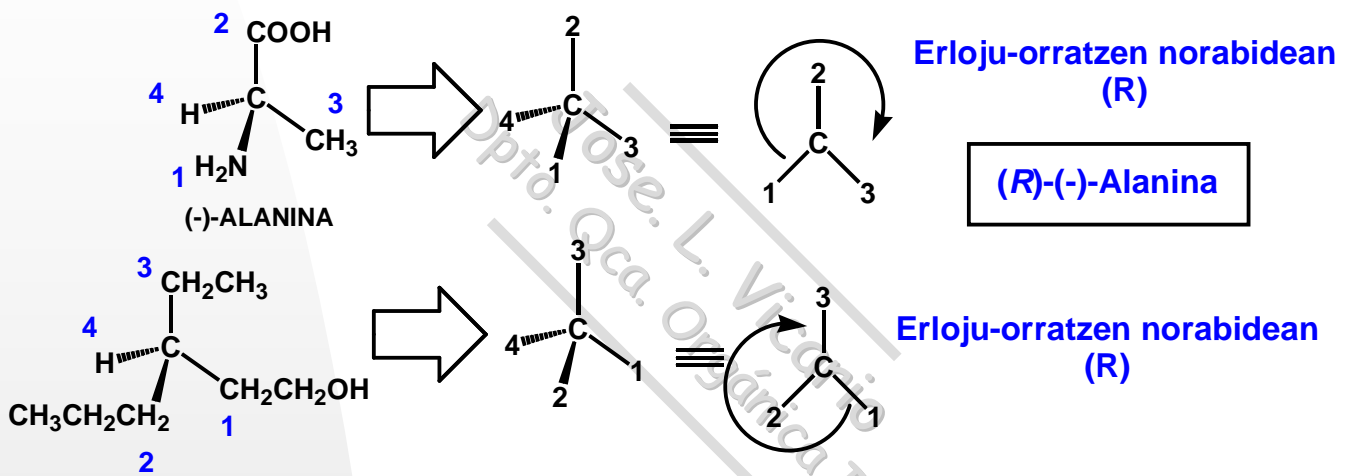
(R)-Bromiodoklorometanoa

4. Gaia: Isomero konfigurazionalak

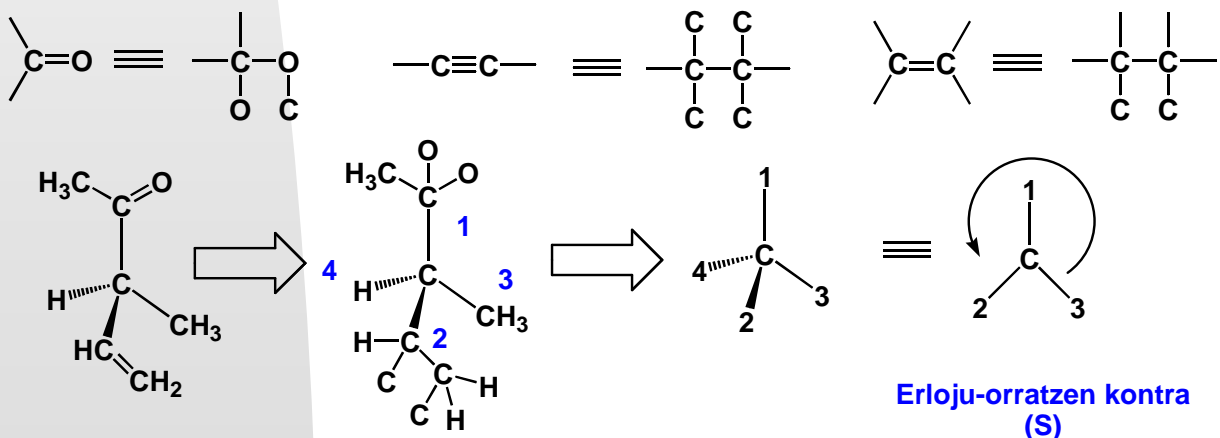
CIP Hitzarmena (Cahn-Ingold-Prelog)

Ordezkatzailei lehentasuna emateko arauak

1. Zenbaki atomikoa
2. Zenbaki atomikoa berdina bada, pisu atomikoa ($D > H$)
3. C-ari lotutako atomoak berdinak badira haiekin lotutako atomoak hartzen dira kontuan, desberdintasun bat aurkitu arte



4. Lotura bikoitza, elementuen arteko bi lotura bakuna izango balitz bezala hartzen da. Lotura hirukoitza, hiru lotura bakuna bezala



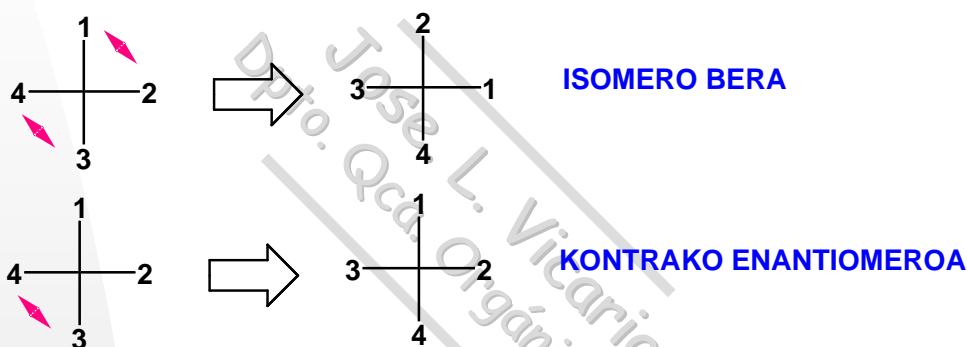
5. Konstituzio bera baina konfigurazio desberdina daukaten ordezkatzailen kasuan, *cis* alkenoa > *trans* alkenoa

4. Gaia: Isomero konfigurazionalak

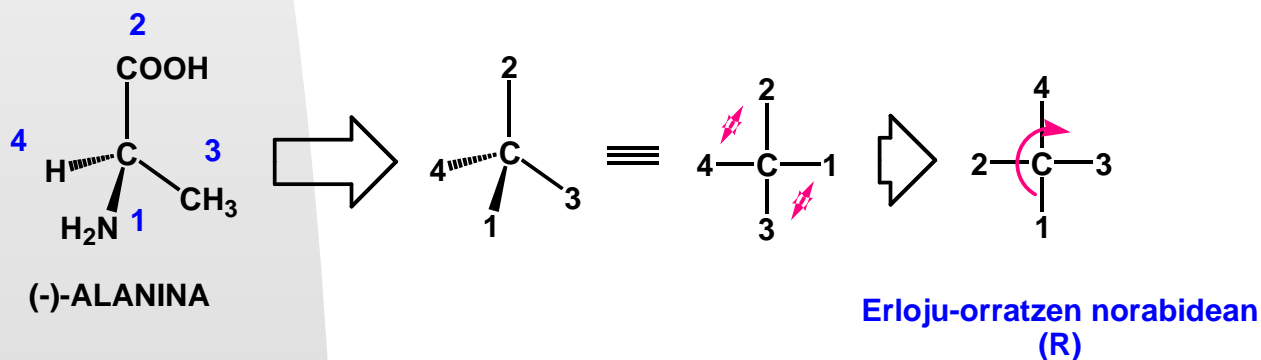
CIP Hitzarmena (Cahn-Ingold-Prelog)

R/S nomenklatura Fischer proiektzioa erabiliz

1. Konposatuaren Fischer proiektzio zuzena marraztu
2. Ordezkatzaileak lehentasunaren arabera sailkatu
3. Lehentasun txikieneko ordezkatzailea bertikalean kokatu. Hori egiteko, ordezkatzaileak elkartrukatu daitezke baina beti bi aldiz, bestela konfigurazio absolutua aldatzen da.



4. 1 → 2 → 3 gezia marraztu eta erloju-orratzen arabera baldin badao, R konfigurazio absolutua daukagu, edo alderantziz, S konfigurazioa.



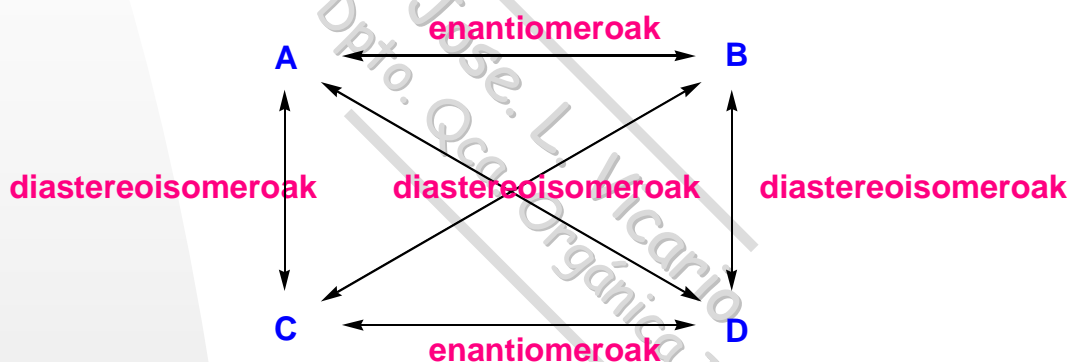
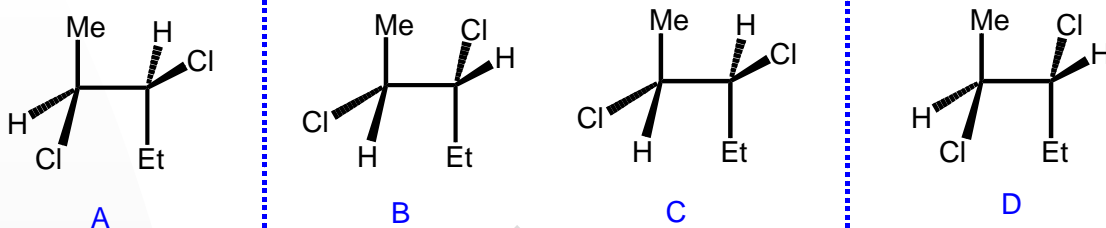
(R)-(-)-Alanina

4. Gaia: Isomero konfigurazionalak

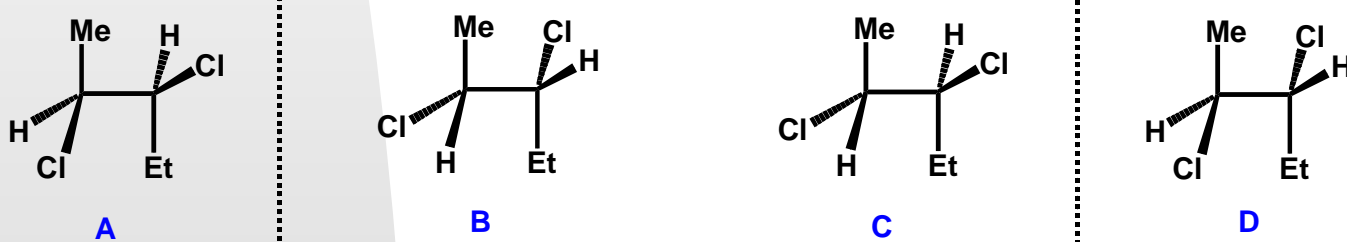
Bi zentro estereogeniko dauzkaten konposatuak

Adibidea: 2,3-dikloropentanoa

Lau isomero ager daitezke



Konfigurazio absolutuak aztertzean



(2S,3S)

(2R,3R)

(2R,3S)

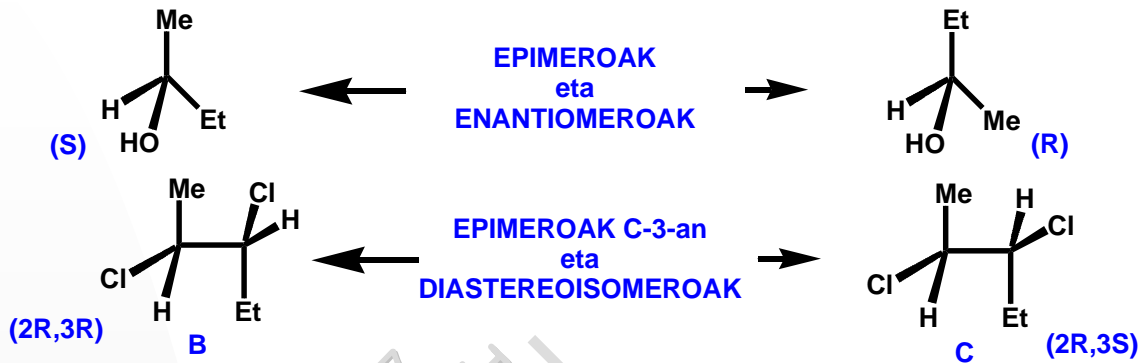
(2S,3R)



4. Gaia: Isomero konfigurazionalak

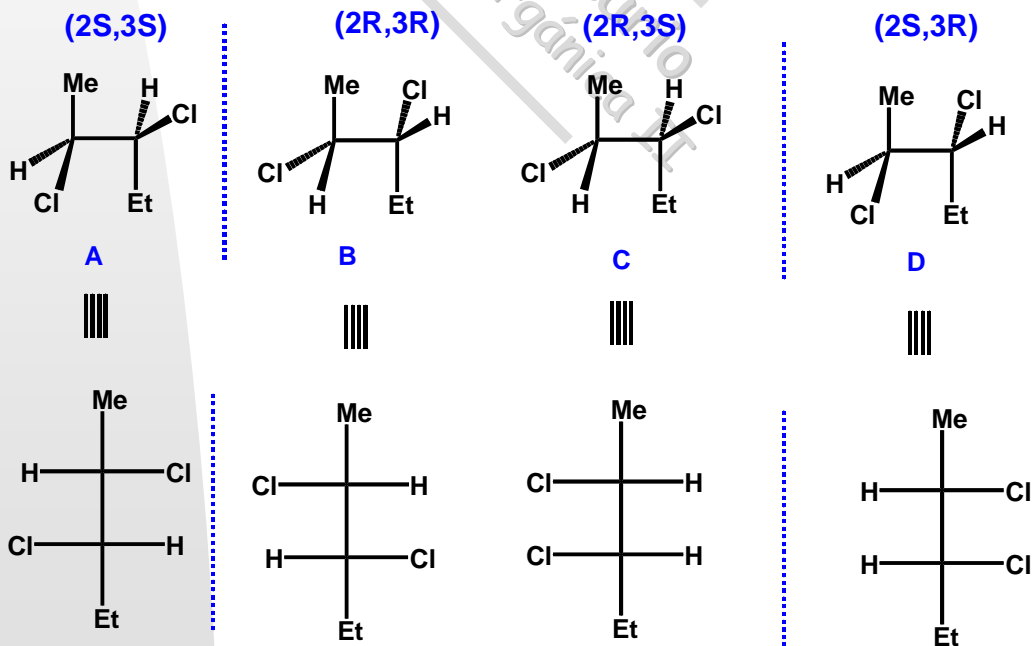
Bi zentro estereogeniko dauzkaten konposatuak

Epimeroak: zentro estereogeniko baten konfigurazioan desberdintzen diren isomero konfigurazionalak

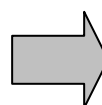


eritro/treo Hitzarmena

Konfigurazio erlatiboa adierazteko hitzarmena



alde berean → **eritro (syn)**
 kontrako aldean → **treo (anti)**



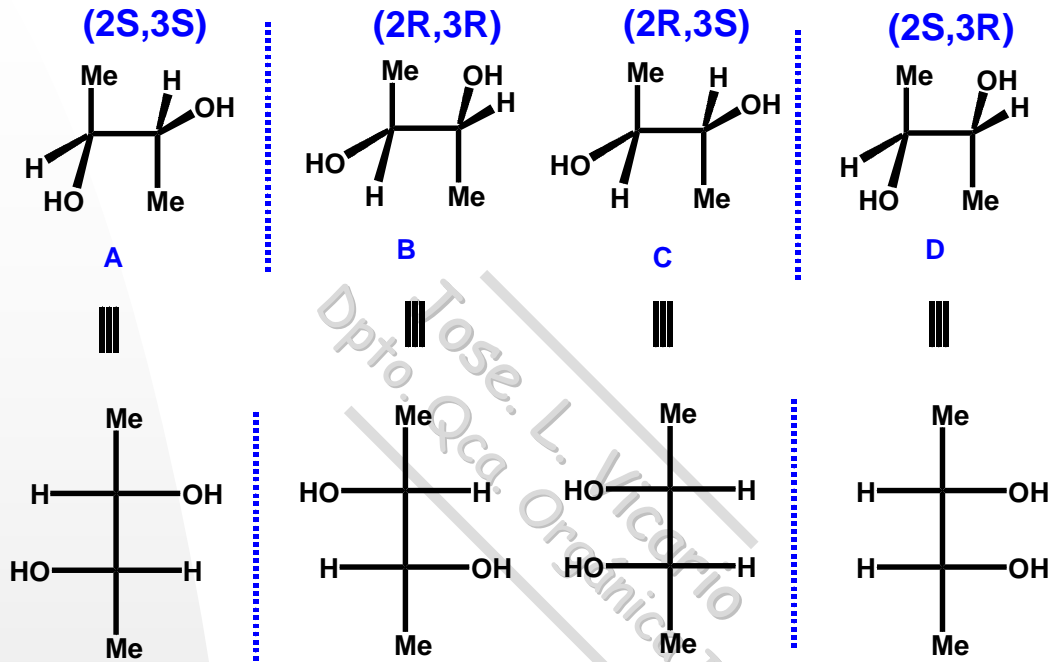
diastereoisomeria

4. Gaia: Isomero konfigurazionalak

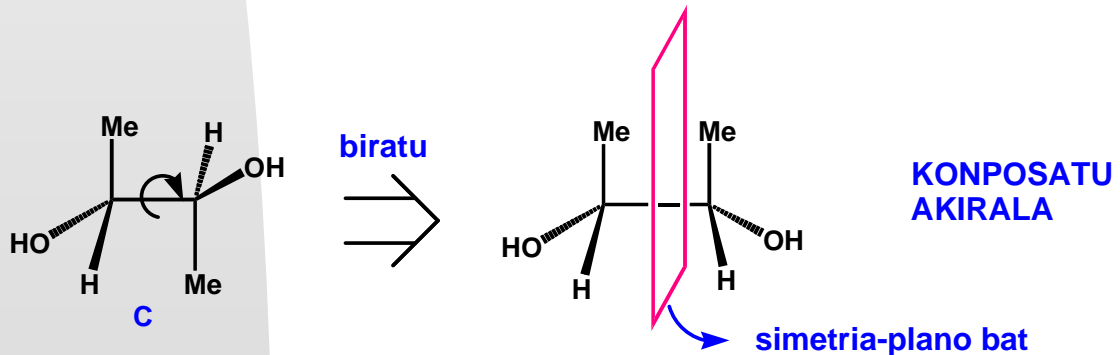
Bi zentro estereogeniko dauzkaten konposatuak

meso konposatuak

Bi zentro estereogenikoen ordezkatzailak berdinak direnean:



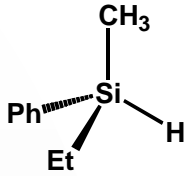
A eta B → **enantiomeroak**
 A eta C / B eta C → **diastereoisomeroak**
 C eta D → **Konposatu bera (gainezargarriak)**



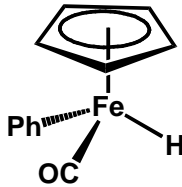
meso konposatuak: Zentro estereogenikoak dauzkaten konposatu akiralak

4. Gaia: Isomero konfigurazionalak

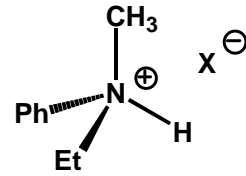
Karbonoan oinarritzen ez diren beste zentro estereogeniko



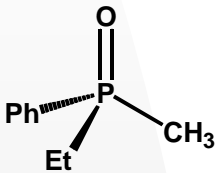
SILIZIO KONPOSATUAK



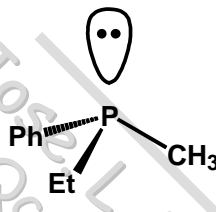
BURDINA KONPOSATUAK



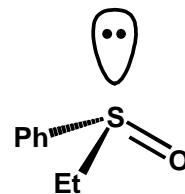
AMONIO GATZAK



FOSFORO OXIDOAK



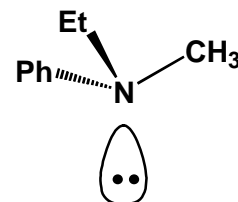
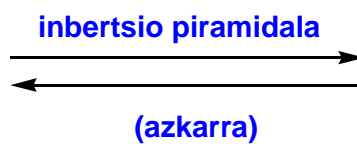
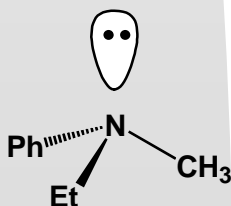
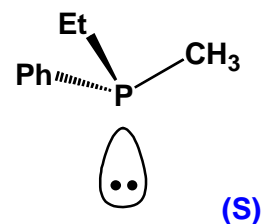
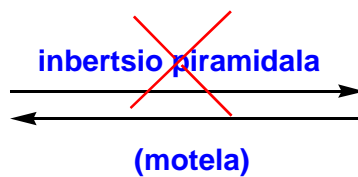
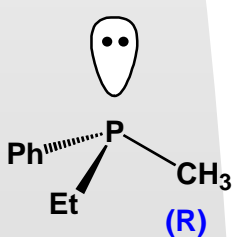
FOSFINAK



SULFOXIDOAK

Atomo tetraedrikoak: CIP hitzarmena aplika daiteke eta elektro-bikote askeak lehenetasun txikiena dauka

→ **Kasu berezia:** Aminak ez dira konposatu kiralak, *inbertsio piramidala* izeneko efektuagatik



EZ DA KONPOSATU KIRALA

4. Gaia: Estereokimika

■ Isomero geometrikoak

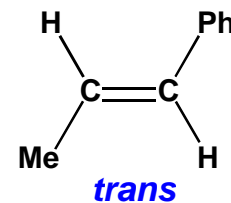
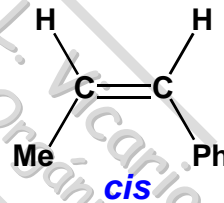
- ✓ Alkenoetan ager daiteke, C=C lotura bikoitzaren inguruko biraketa debekatuta dagoelako



cis/trans Hitzarmena

- ✓ Alkenoaren bi ordezkataileak berdinak direnean aplika daiteke.

alde berean → **cis**
kontrako aldean → **trans**

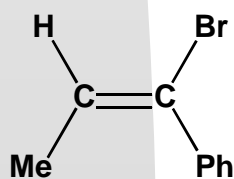


Z/E Hitzarmena

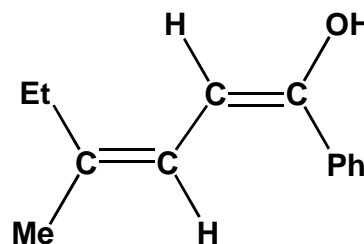
- ✓ Edozein alkenorekin aplika daiteke.

→ Karbono bakoitzaren ordezkataileak sailkatu (CIP arauak)

Lehentasun handieneko bi ordezkataileak alde berean → **Z**
Lehentasun handieneko bi ordezkataileak kontrako aldean → **E**



E-1-bromo-1-fenil-1-propenoa



(*1E,3Z*)-4-metil-1-fenil-1,3-hexadien-1-ola

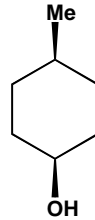
4. Gaia: Estereokimika

■ Isomeria sistema ziklikoetan

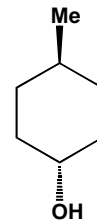
Ziklohexanoa

→ 1,4-Diordezkatua.

Molekulak simetria-plano bat dauka. Ez dago enantiomerorik



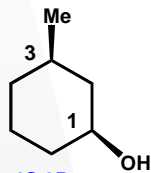
cis edo syn



trans edo anti

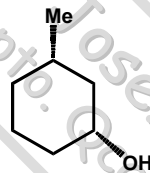
→ 1,3-Diordezkatua.

ORDEZKATZAILE DESBERDINAK

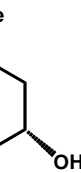


1S,3R

cis: bikote enantiomerikoa

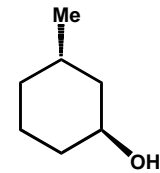


1R,3S



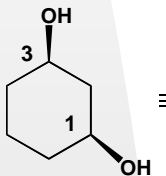
1R,3R

trans: bikote enantiomerikoa



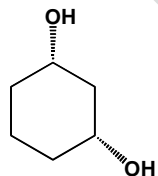
1S,3S

ORDEZKATZAILE BERDINAK

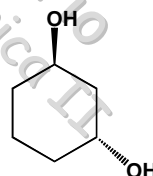


1S,3R

cis: konposatu bakarra
(akirala: meso)

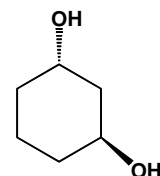


1R,3S



1R,3R

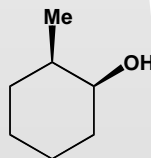
trans: bikote enantiomerikoa



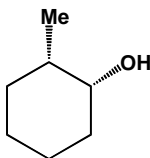
1S,3S

→ 1,2-Diordezkatua.

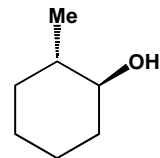
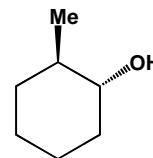
ORDEZKATZAILE DESBERDINAK



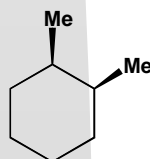
cis: bikote enantiomerikoa



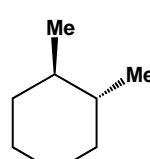
trans: bikote enantiomerikoa



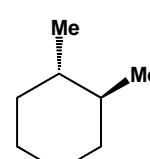
ORDEZKATZAILE BERDINAK



cis: meso konposatua



trans: bikote enantiomerikoa

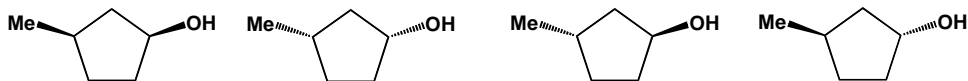


4. Gaia: Isomeria sistema ziklikoetan

Ziklopentanoa

→ 1,3-Diordezkatua.

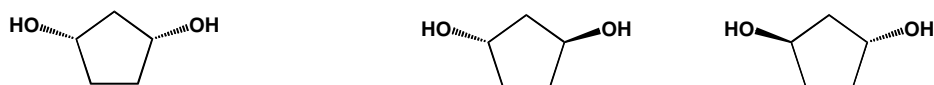
ORDEZKATZAILE DESBERDINAK



cis: bikote enantiomerikoa

trans: bikote enantiomerikoa

ORDEZKATZAILE BERTINAK



cis: meso konposatua

trans: bikote enantiomerikoa

→ 1,2-Diordezkatua.

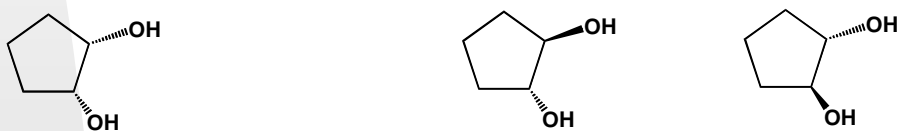
ORDEZKATZAILE DESBERDINAK



cis: bikote enantiomerikoa

trans: bikote enantiomerikoa

ORDEZKATZAILE BERTINAK

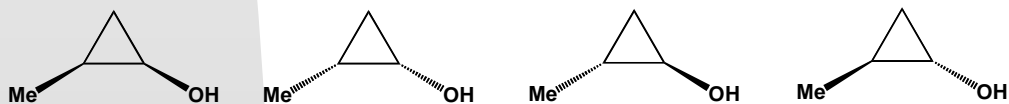


cis: meso konposatua

trans: bikote enantiomerikoa

Ziklopropanoa

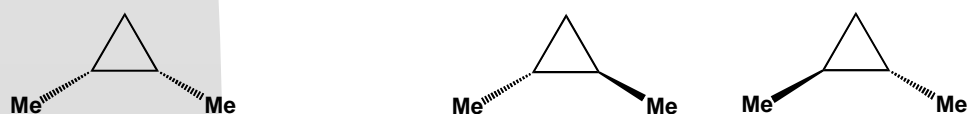
ORDEZKATZAILE DESBERDINAK



cis: bikote enantiomerikoa

trans: bikote enantiomerikoa

ORDEZKATZAILE BERTINAK



cis: meso konposatua

trans: bikote enantiomerikoa

4. Gaia: Estereokimika

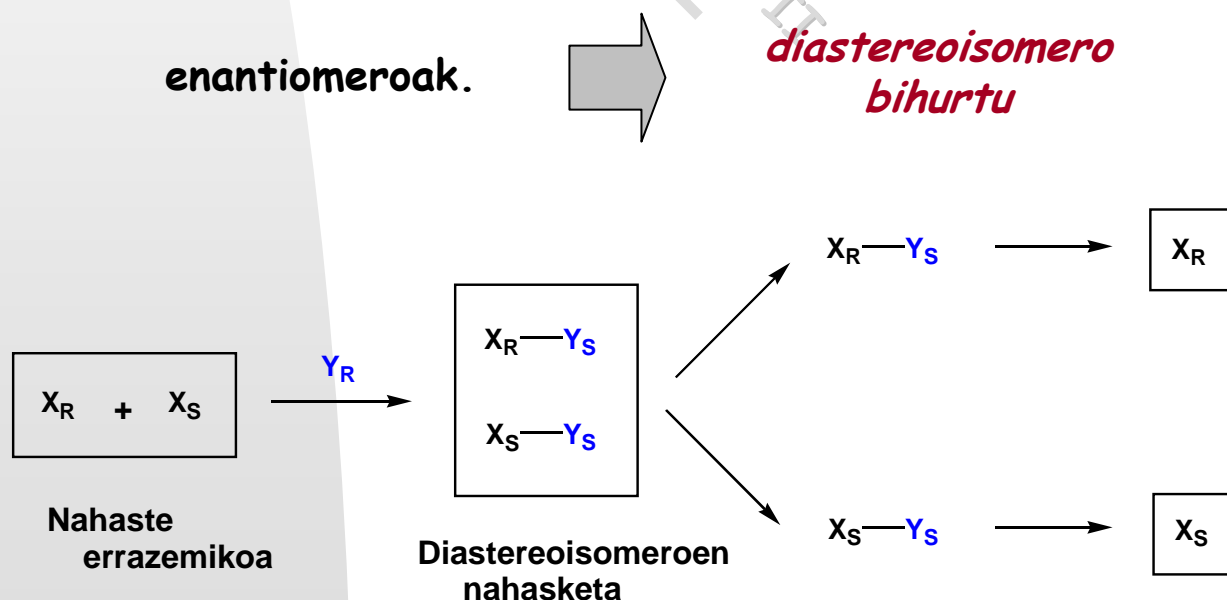
■ Nahaste errazemikoen erresoluzioa

Erresoluzioa: Nahaste errazemiko batetik hasita enantiomero puruak isolatzeko prozesua

- ➔ Enantiomeroen ezaugarri fisikoak berdinak dira (errotazio optikoa izan ezik)
- ➔ Diastereoisomeroen ezaugarri fisikoak desberdinak dira

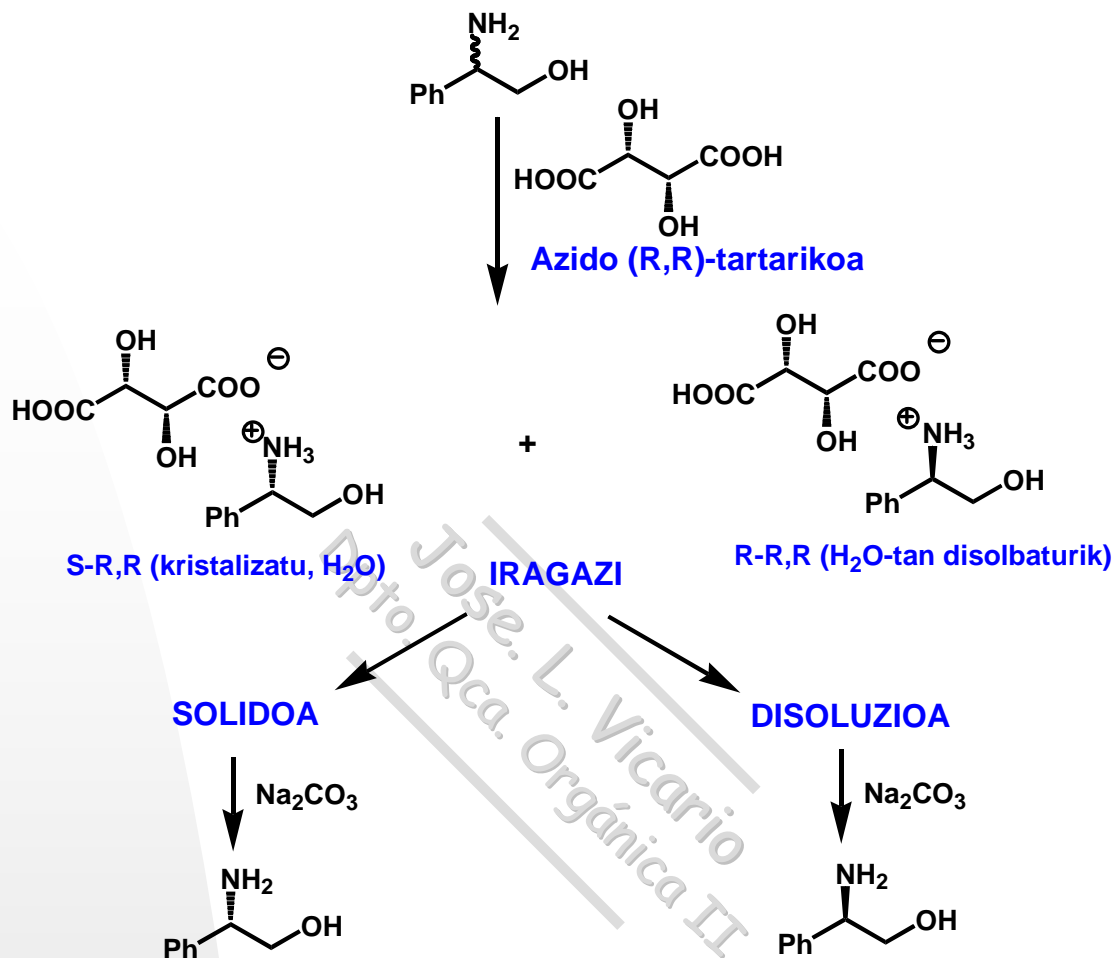
	$[\alpha]_D^{20}$	Urtze-puntua (°C)	Dentsitatea (g/mL)	Disolbagarritasuna (uretan, g/100mL)
(2R,3R)-(+)	+ 12.0	168-170	1.7598	139.0
(2S,3S)-(-)	- 12.0	168-170	1.7598	139.0
(2R,3S) (meso)	0	146-148	1.6666	125.0
Nahaste errazemikoa	0	205	1.788	20.6

Beraz, enantiomeroak banatzeko:



Y_R : Erresoluzioa egiteko produktu enantiomerikoki purua

4. Gaia: Nahaste errazemikoen erresoluzioa



Enantiomero baten purutasuna adierazteko

PURUTASUN OPTIKOA: % P.O. = $\frac{[\alpha]_D^{20} \text{ behatuta}}{[\alpha]_D^{20} \text{ teorikoa}} \times 100$

SOBERAKIN ENANTIOMERIKOA: % ee = $\frac{[R] - [S]}{[R] + [S]} \times 100$

Adibidez: Laborategiko lagin batean: Alanina

Neurtutakoa $[\alpha]_D^{20} = -11.36^\circ$

Teorikoa $[\alpha]_D^{20} = -14.2^\circ$ (R isomeroa)

$$\% \text{ P.O.} = \frac{11.36}{14.2} \times 100 = \%80$$

$$\% \text{ ee} = 80: [R] / [S] = 90/10$$