

Tema 4. : Estereoquímica

1.- Isomería en los compuestos orgánicos.

1.1.-Tipos de isomería.

1.1.- Representaciones de las moléculas en tres dimensiones.

2.- Isómeros configuracionales.

2.1.- Quiralidad y simetría molecular.

2.1.1.- Características de los enantiómeros. Actividad óptica.

2.2.- Compuestos con un centro estereogénico.

2.2.1.- Nomenclatura D/L.

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

2.3.- Compuestos con dos centros estereogénicos.

2.3.1.- Relaciones entre isómeros.

2.3.2.- Nomenclatura *eritro/ treo*.

2.3.3.- Compuestos *meso*.

2.4.- Centros estereogénicos en átomos distintos de carbono .

3.- Isomería geométrica

3.1.- Nomenclatura *E/Z* y *cis/trans*.

4.- Estereoisomería en sistemas cíclicos.

4.1.- Ciclohexano.

4.2.- Ciclopentano.

4.3.- Ciclopropano.

5.- Resolución de mezclas racémicas.

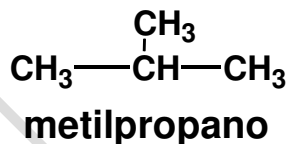
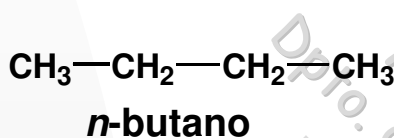
■ Isomería en los compuestos orgánicos.

Tipos de isomería

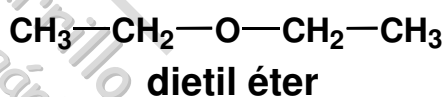
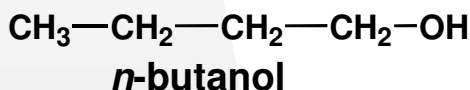
Isómeros compuestos de igual fórmula molecular pero diferente estructura.

Isómeros constitucionales estructuras con diferente ordenación de los átomos.

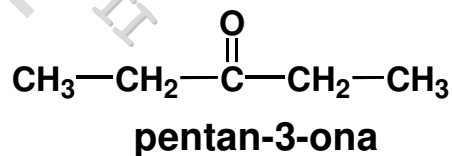
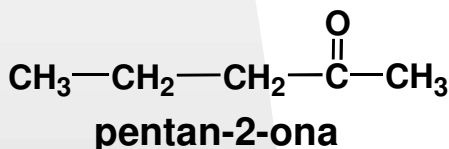
Isómeros de cadena: difieren en la cadena hidrocarbonada.



Isómeros de función: difieren en el grupo funcional.



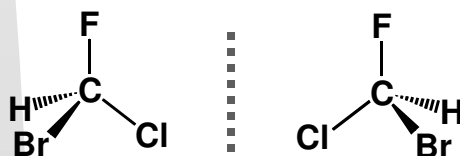
Isómeros de posición: difieren en la posición de un grupo funcional.



Isómeros configuracionales estructuras con diferentes

ordenación espacial de los átomos (estereoisómeros)

Enantiómeros: imágenes especulares no superponibles

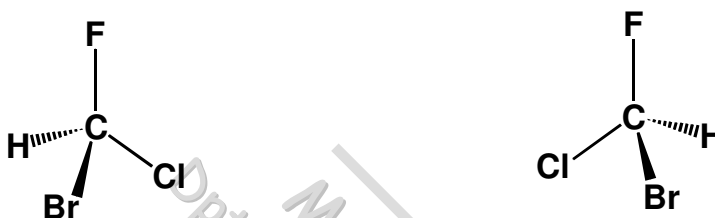


Diastereoisómeros: estereoisómeros que no son enantiómeros.

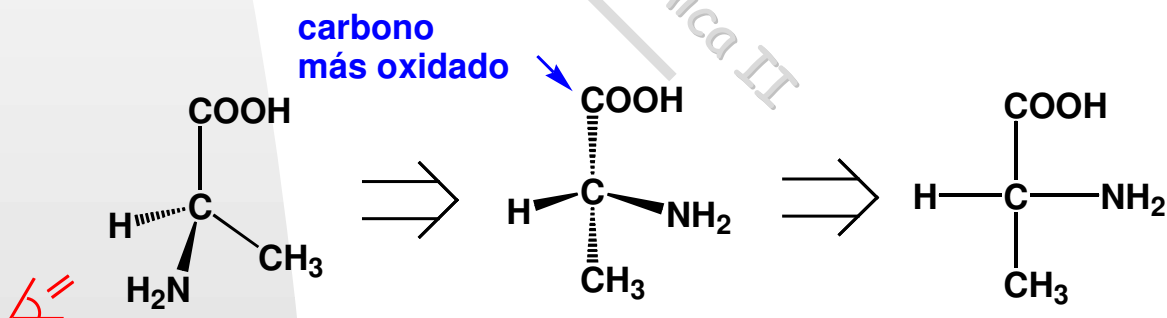


Representaciones de las moléculas en tres dimensiones.

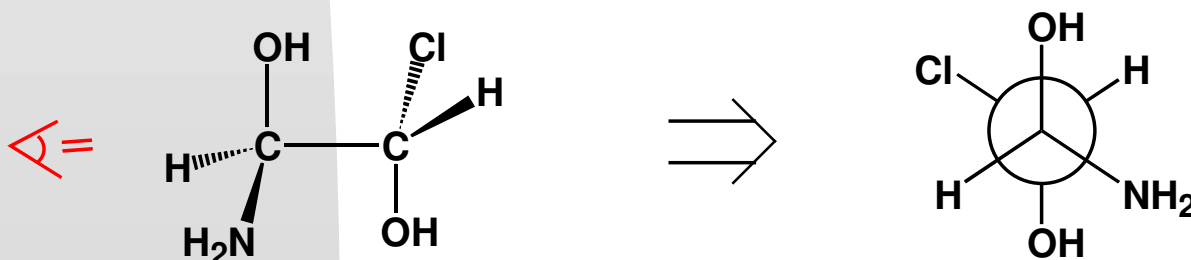
- **Proyección en perspectiva:** se representan los enlaces en el plano con línea continua. Los enlaces por encima del plano con línea gruesa y hacia tras en el plano con línea discontinua.



- **Proyección de Fischer:** se representa el carbono tetraédrico como una cruz. En horizontal se representan los enlaces contenidos en el plano y en vertical los enlaces que van por detrás del plano.

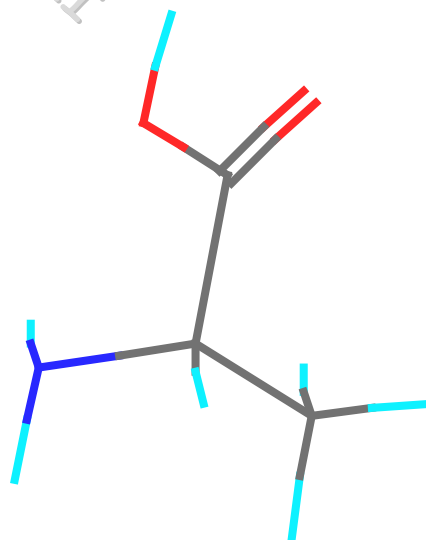
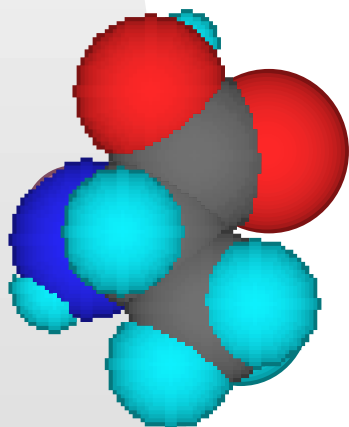
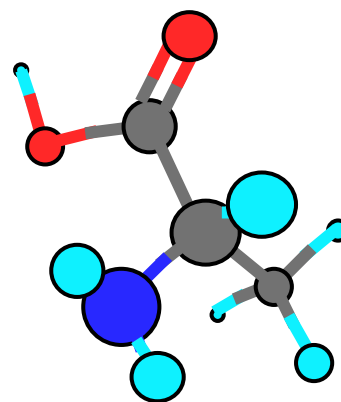
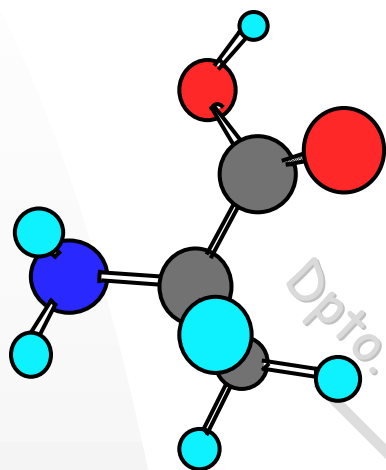
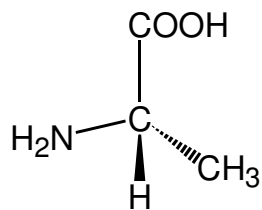


- **Proyección de Newman:** se mira la molécula a lo largo de un enlace carbono-carbono, el carbono de delante se representa con un punto y el de atrás con un círculo.



Tema 4: Isomería en los compuestos orgánicos

Modelos informáticos



Dpto. Qca. Orgánica II
M. L. Carrillo

■ Isómeros configuracionales

Quiralidad y simetría molecular

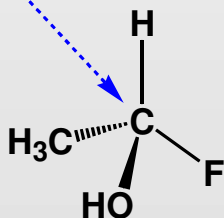
- ✓ Los compuestos que tienen un enantiómero se denominan **quirales**.
- ✓ Las moléculas quirales no tienen elementos de simetría.

Atomo de carbono sp^3
con cuatro sustituyentes
diferentes

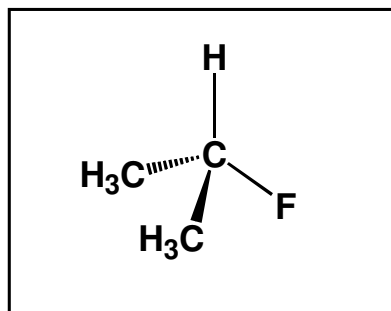
Carbono estereogénico
o
centro estereogénico

plano de simetría:
pasa por los átomos
de C, F y H

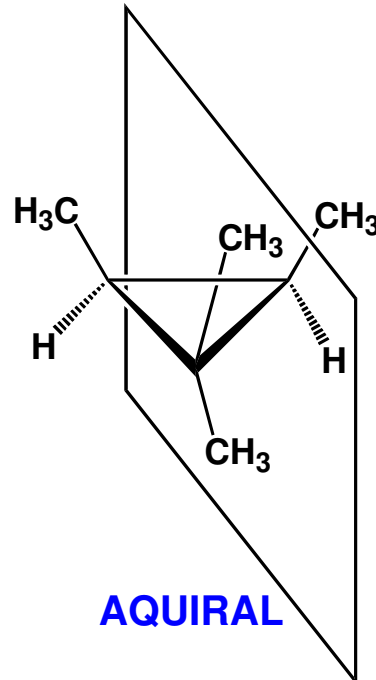
C-estereogénico



QUIRAL



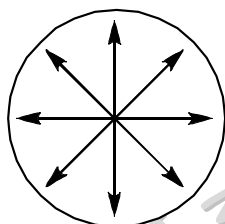
AQUIRAL



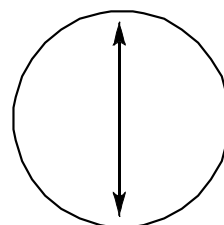
AQUIRAL

Características de los enantiómeros.

- ✓ Los enantiómeros tienen las mismas propiedades físicas.
- ✓ Excepto una: desviación del plano de la luz polarizada.

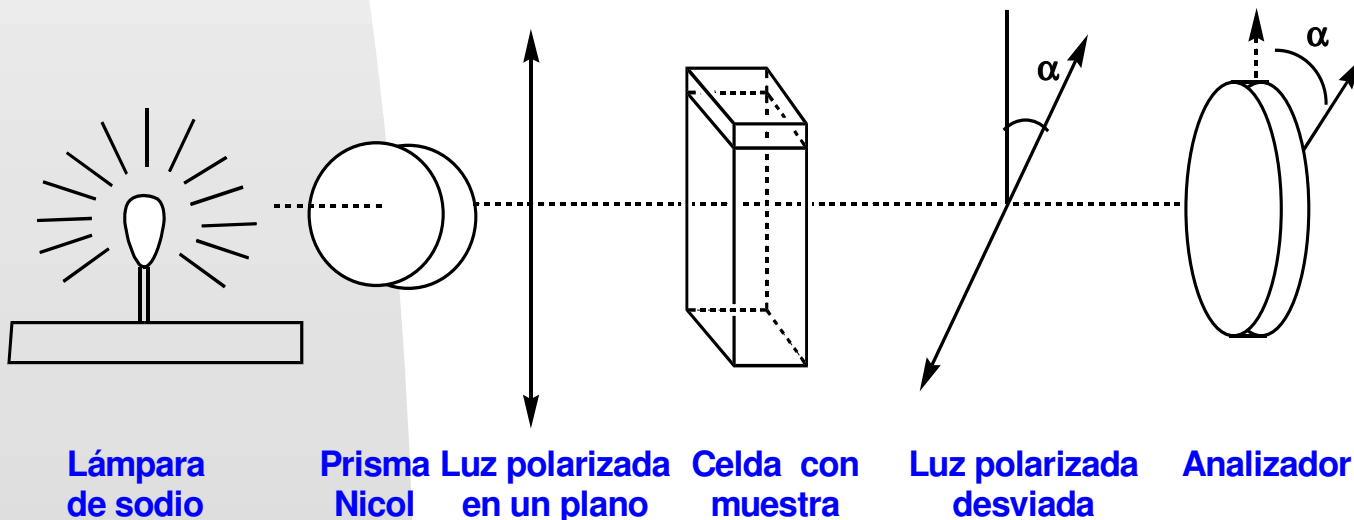


Luz no polarizada
(oscilaciones electromagnéticas
en muchos planos)



Luz polarizada
en un plano

- ✓ Un compuesto quiral gira el plano de la luz polarizada (*actividad óptica*)



Lámpara
de sodio

Prisma
Nicol

Luz polarizada
en un plano

Celda con
muestra

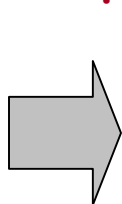
Luz polarizada
desviada

Analizador

Tema 4: Isómeros configuracionales

✓ Ángulo α : rotación óptica

Factores que afectan al ángulo α .



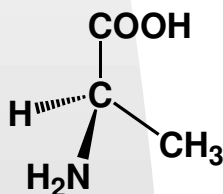
- concentración de muestra
- longitud del tubo de muestra
- longitud de onda de la luz
- disolvente
- temperatura

Rotación específica

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

- $t(^{\circ}\text{C})$ = temperatura en $^{\circ}\text{C}$.
- λ = longitud de onda de la luz. La luz de Na se indica con una D.
- α = ángulo que mide el polarímetro en grados.
- l = longitud del tubo de muestra en dm.
- c = concentración de la disolución de muestra expresada en g/mL.

✓ La rotación específica es una característica de las moléculas quirales.



(l)-ALANINA o (-)-ALANINA

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

✓ Signo: dirección de la desviación

→ **Hacia la izda:** $[\alpha]_{\text{D}}^{20}$: negativo

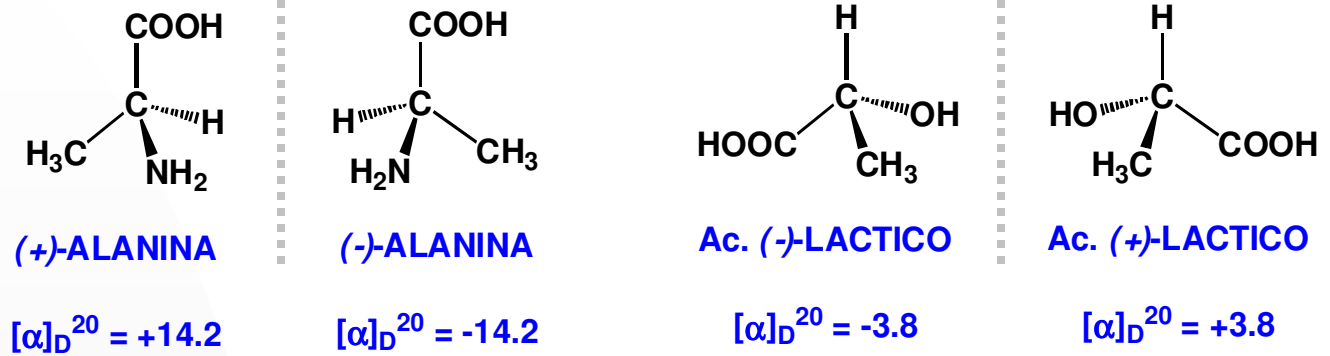
Se denominan compuestos levógiros, se indica con los signos (-)- o (l)

→ **Hacia la dcha:** $[\alpha]_{\text{D}}^{20}$: positivo

Se denominan compuestos dextrógiros, se indica con los signos (+)- o (d)

Tema 4: Isómeros configuracionales

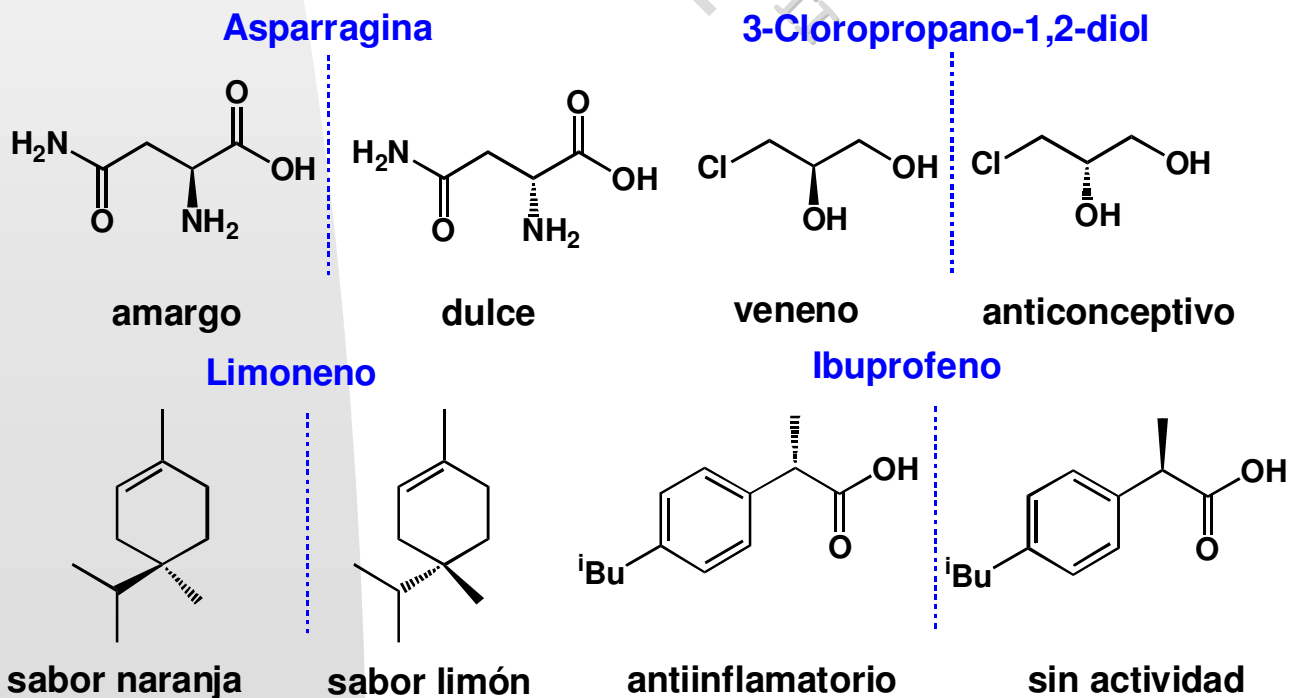
- ✓ Dos enantiómeros: el mismo valor de $[\alpha]_D^{20}$ pero de signo contrario



- ✓ Mezcla de dos enantiómeros 1:1 : Mezcla racémica

- ➔ No gira el plano de la luz polarizada
- ➔ Se designa como (\pm)- o (dl)

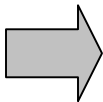
- ✓ Los enantiómeros pueden tener actividades biológicas diferentes:



Tema 4: Isómeros configuracionales

Compuestos con un centro estereogénico

Centro estereogénico
Configuración absoluta

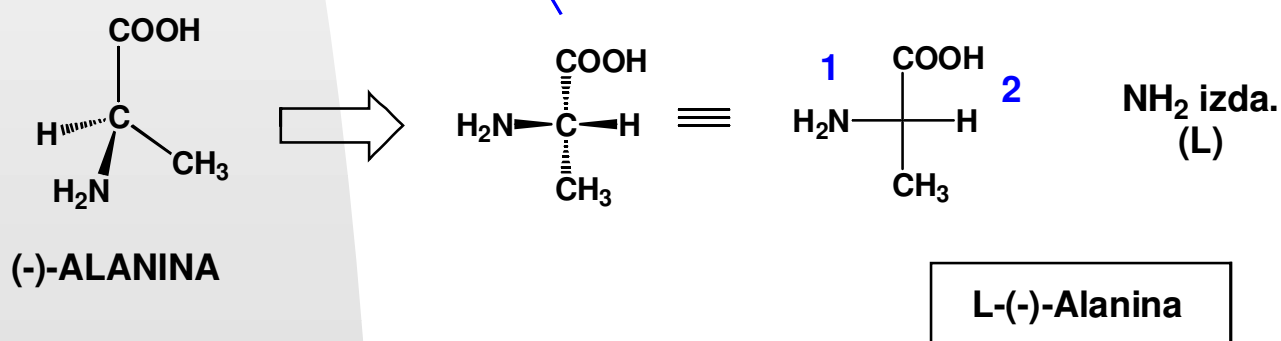


Ordenación de los sustituyentes
del carbono en el espacio

Nomenclatura D/L

- Dibujar la molécula en proyección de Fischer
- Cadena carbonada mas larga en vertical y sustituyente de mayor grado de oxidación arriba, si en horizontal:
- - El sustituyente distinto de hidrógeno está a la dcha. → **D**
- - El sustituyente distinto de hidrógeno está a la izda. → **L**

Cadena carbonada mas larga en vertical
Sustituyente de mayor grado de oxidación arriba



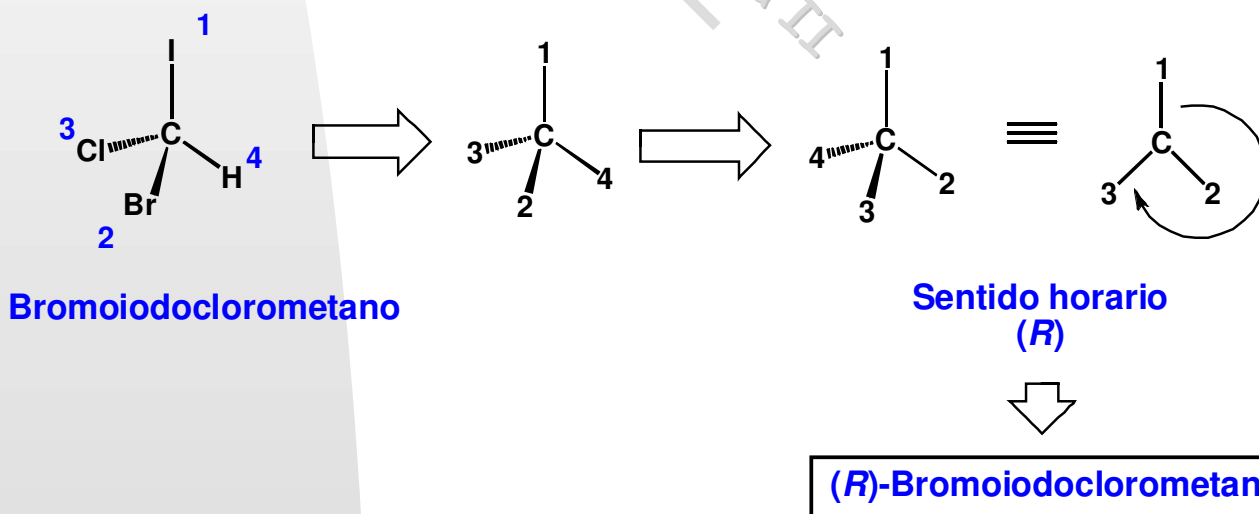
- ✓ La nomenclatura D/L (Conf. absoluta) no indica el signo de la rotación específica (d/l, o dextrógiro/levógiro)

Ejemplo: L-gliceraldehido es levógiro, pero el ácido L-láctico es dextrógiro

Compuestos con un centro estereogénico

Nomenclatura CIP (Cahn-Ingold-Prelog)

- ➔ Priorizar los sustituyentes del centro estereogénico (según su número atómico)
- ➔ Dibujar la proyección, ordenarlos de mayor a menor prioridad mirando el cuarto en prioridad desde el punto más alejado.
- ➔ Dibujar una flecha en el sentido $1 \rightarrow 2 \rightarrow 3$
- ➔ Flecha: - sentido horario **R**
- sentido antihorario **S**

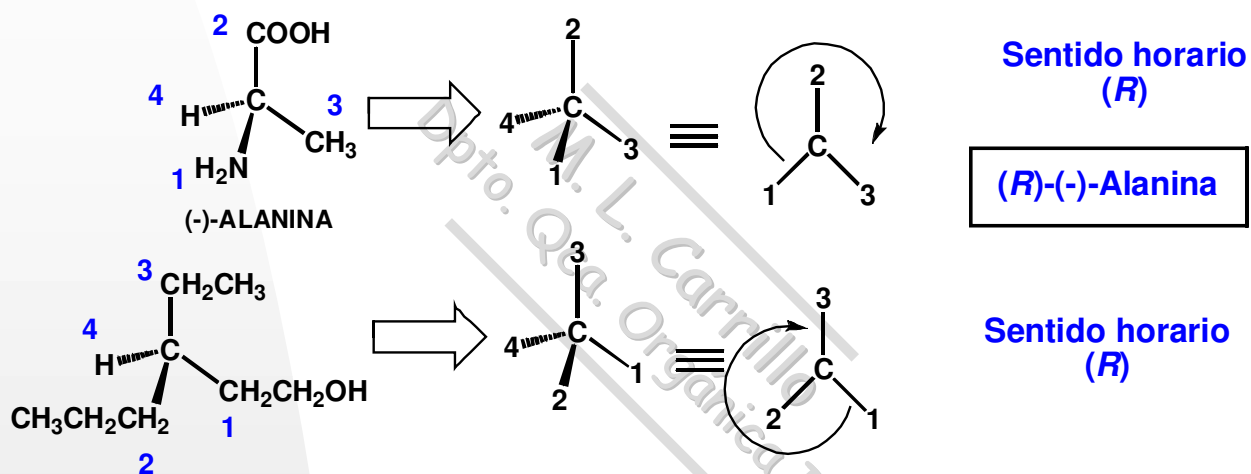


Tema 4: Isómeros configuracionales

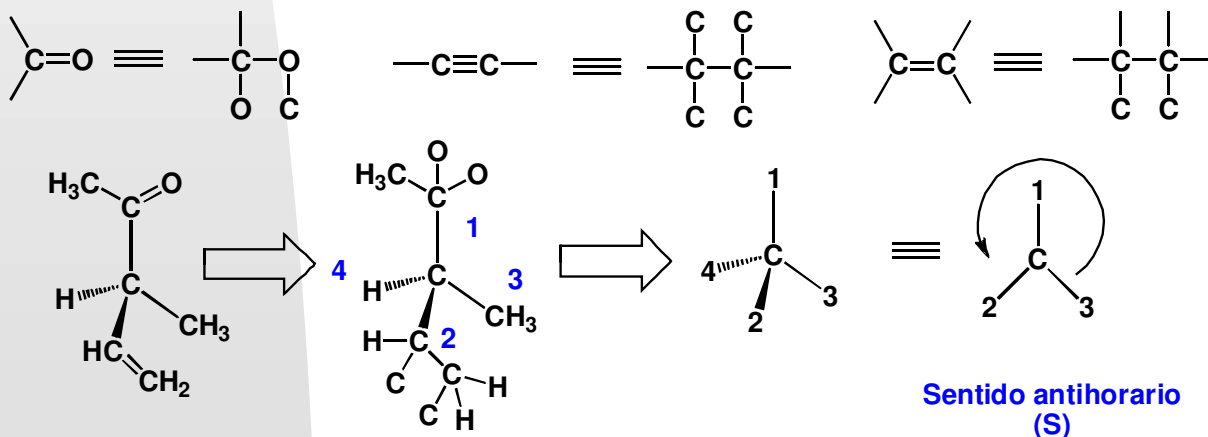
Nomenclatura CIP (Cahn-Ingold-Prelog)

Orden de prioridad de los sustituyentes:

1. Número atómico
2. A igualdad de número atómico, peso atómico ($D > H$)
3. Si los átomos unidos al carbono estereogénico son iguales, se miran los sustituyentes unidos a ellos y así sucesivamente



4. Un doble enlace se considera como dos enlaces sencillos entre los elementos, un triple como tres.



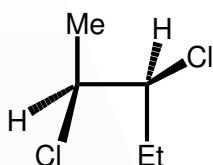
5. Sustituyentes de idéntica constitución y diferente configuración: preferencis *R* sobre *S*; en alquenos tiene preferencia el que tiene el sustituyente en *cis* al centro estereogénico.

Tema 4: Isómeros configuracionales

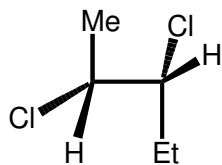
Compuestos con dos centros estereogénicos

Ejemplo: 2,3-dicloropentano

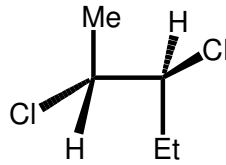
Cuatro isómeros



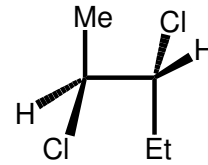
A



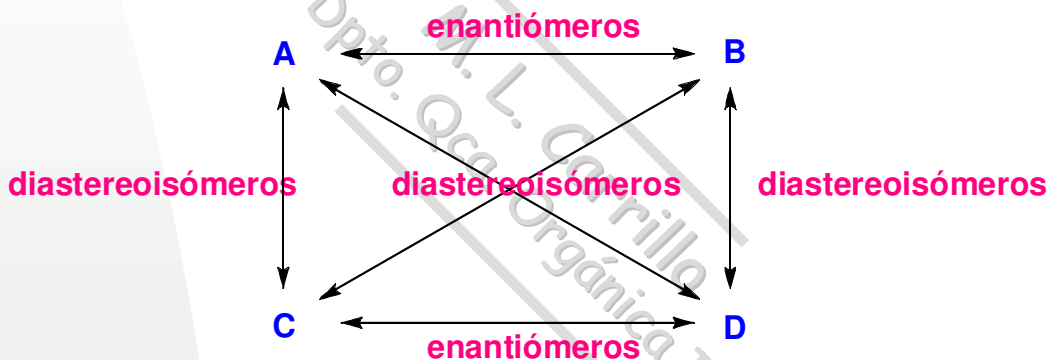
B



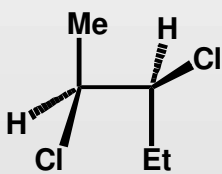
C



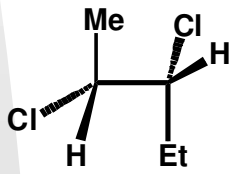
D



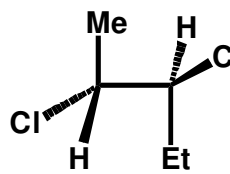
Configuraciones absolutas



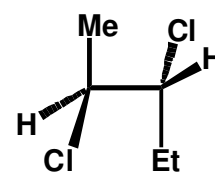
A



B



C



D

(2S,3S)

(2R,3R)

(2R,3S)

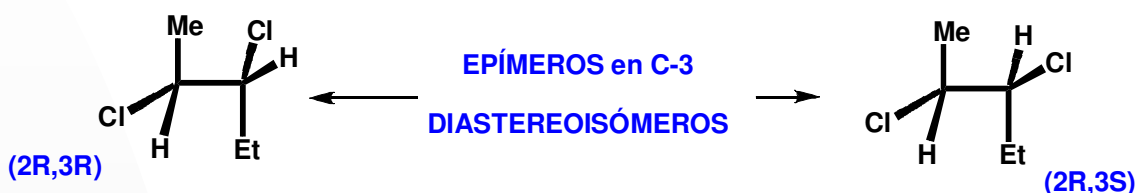
(2S,3R)



Tema 4: Isómeros configuracionales

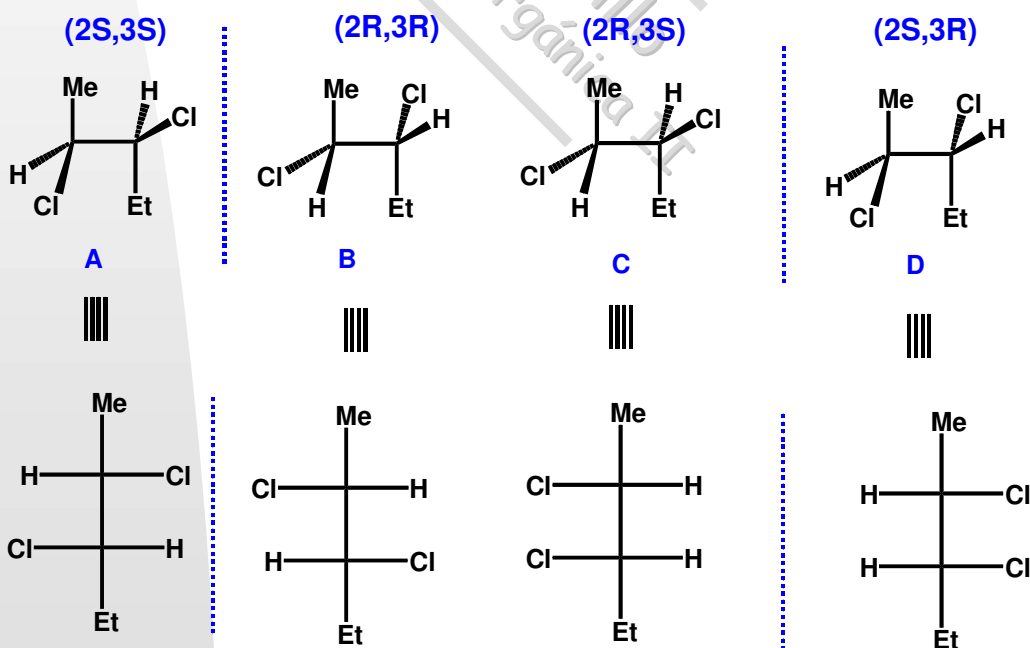
Compuestos con dos centros estereogénicos

Epímeros: diastereoisómeros que se diferencian en la configuración de un centro estereogénico



Nomenclatura *eritro/treo*

Configuración relativa: nomenclatura



Sustituyentes de igual prioridad al mismo lado → **eritro (*sin*)**

Sustituyentes de igual prioridad al distinto lado → **treo (*anti*)**

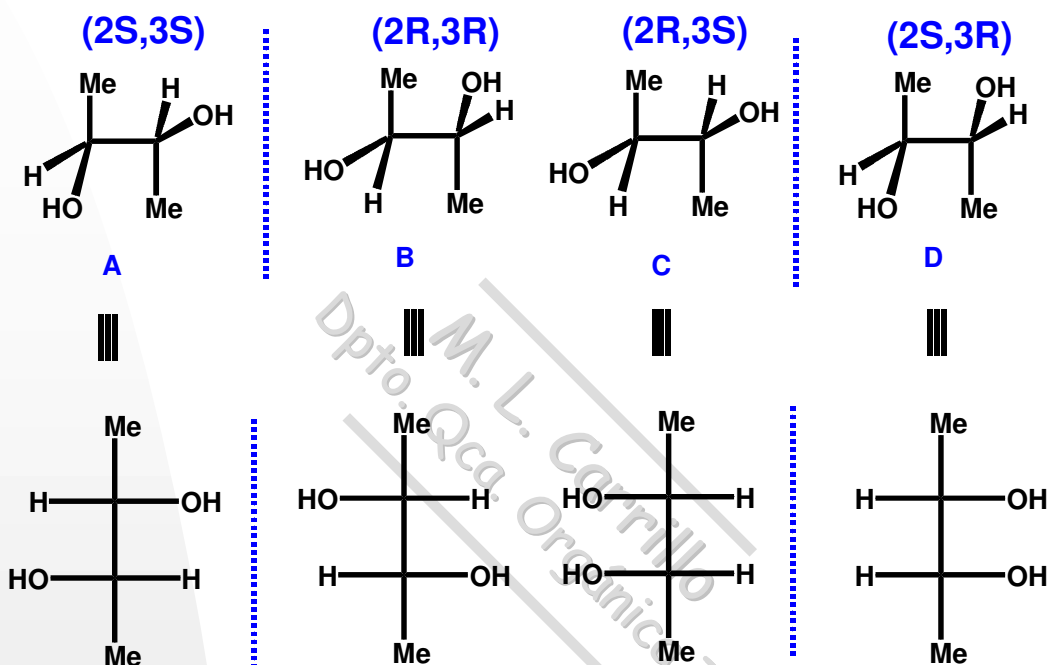
diastereoisomería

Tema 4: Isómeros configuracionales

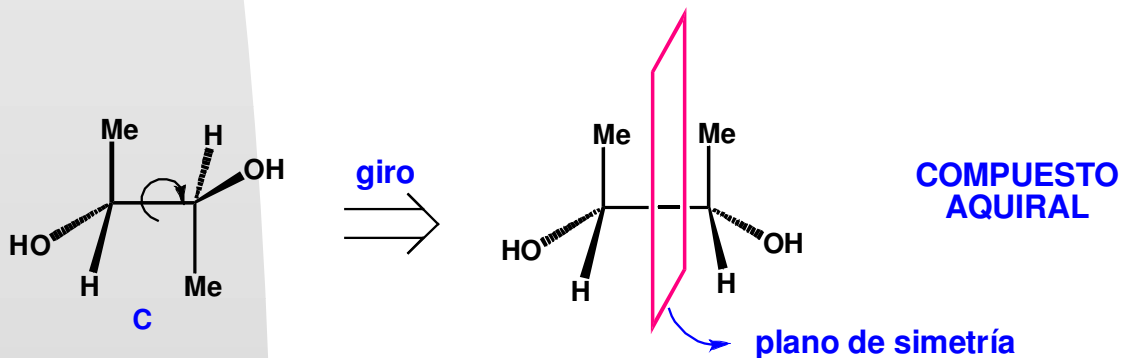
Compuestos con dos centros estereogénicos

Compuestos *meso*

Sustituyentes idénticos en los dos centros estereogénicos:



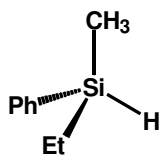
A y B → **enantiómeros**
A y C / B y C → **diastereoisómeros**
C y D → **compuestos idénticos (superponibles)**



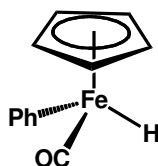
Compuestos meso : Compuestos con centros estereogénicos que son aquirales

Tema 4: Isómeros configuracionales

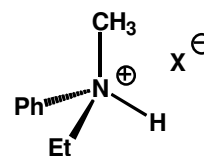
Centros estereogénicos en átomos distintos de carbono



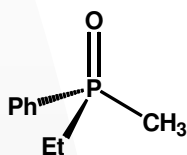
COMPUESTOS DE SILICIO



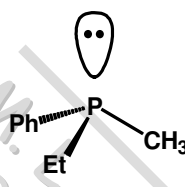
COMPUESTOS DE HIERRO



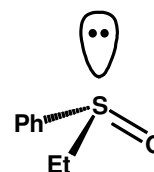
SALES DE AMONIO



ÓXIDOS DE FÓSFORO



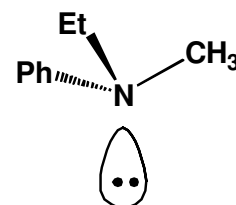
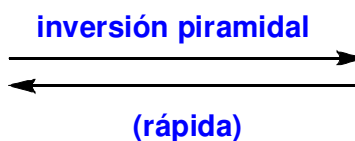
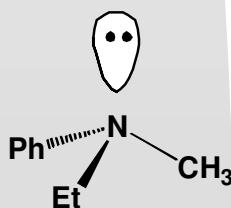
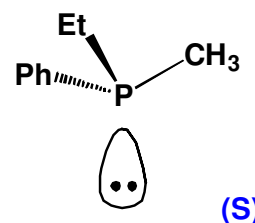
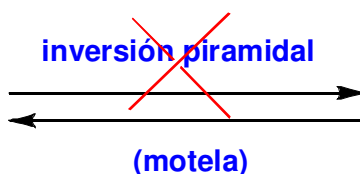
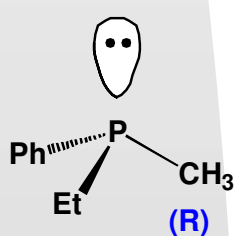
FOSFINAS



SULFÓXIDOS

Átomo tetraédrico: se aplica la nomenclatura CIP dando la menor prioridad al par de electrones no enlazante.

→ **Caso especial:** las aminas no son compuestos quirales, por el efecto denominado *inversión piramidal*.

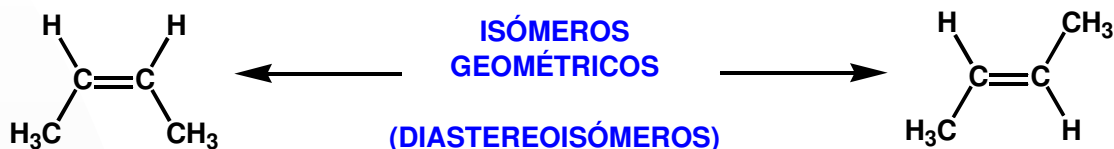


NO SON COMPUESTOS QUIRALES

Tema 4. : Estereoquímica

■ Isómeros geométricos

- ✓ Se dan en alquenos, consecuencia de que el doble enlace C=C no tiene giro libre.

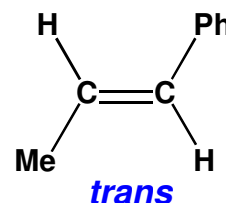
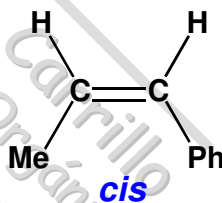


Nomenclatura *cis/trans*

- ✓ Se aplica cuando los sustituyentes de cada carbono del alqueno son iguales.

Al mismo lado → ***cis***

A distinto lado → ***trans***



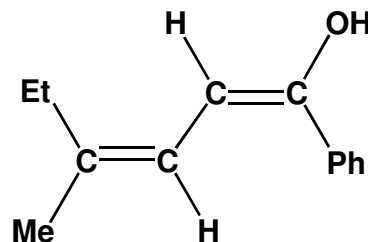
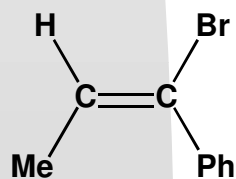
Nomenclatura *Z/E*

- ✓ Se puede aplicar a cualquier alqueno.

→ Priorizar los sustituyentes de cada carbono (reglas CIP)

Sustituyentes de igual prioridad al mismo lado → ***Z***

Sustituyentes de igual prioridad a distinto lado → ***E***

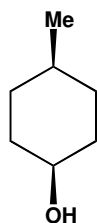


■ Isomería en sistemas cíclicos

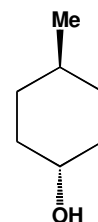
Ciclohexano

→ 1,4-Disustituido.

La molécula no tiene enantiómeros.



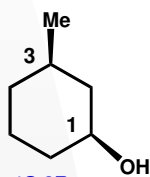
cis o sin



trans o anti

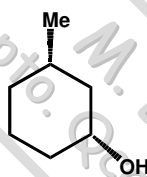
→ 1,3-Disustituido.

SUSTITUYENTES DIFERENTES

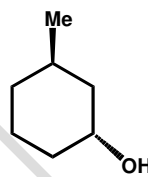


1S,3R

cis: par de enantiómeros

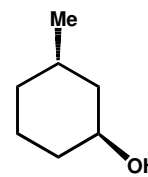


1R,3S



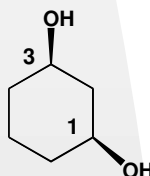
1R,3R

trans: par de enantiómeros



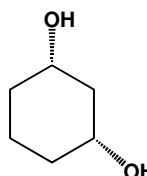
1S,3S

SUSTITUYENTES IGUALES

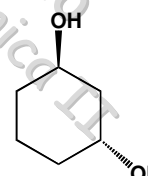


1S,3R

cis: el mismo compuesto (aquiral: *meso*)

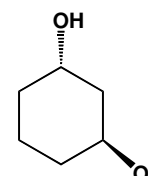


1R,3S



1R,3R

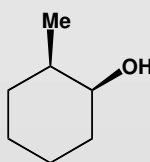
trans: par de enantiómeros



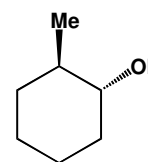
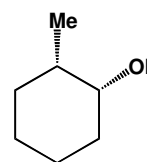
1S,3S

→ 1,2-Disustituido.

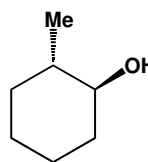
SUSTITUYENTES DIFERENTES



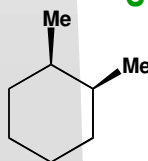
cis: par de enantiómeros



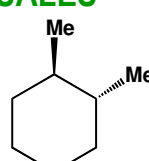
trans: par de enantiómeros



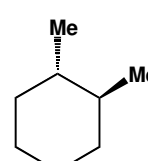
SUSTITUYENTES IGUALES



cis: compuesto *meso*



trans: par de enantiómeros

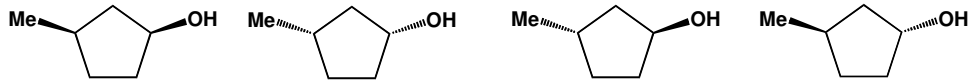


Tema 4.: Isomería en sistemas cíclicos

Ciclopentano

→ 1,3-Disustituido.

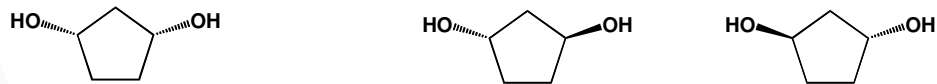
SUSTITUYENTES DISTINTOS



cis: par de enantiómeros

trans: par de enantiómeros

SUSTITUYENTES IGUALES



cis: compuesto *meso*

trans: par de enantiómeros

→ 1,2-Disustituido.

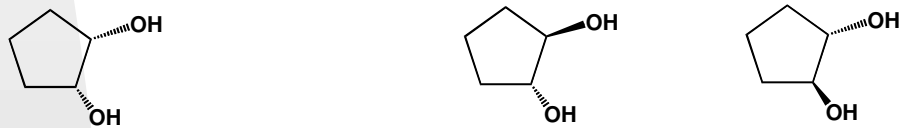
SUSTITUYENTES DISTINTOS



cis: par de enantiómeros

trans: par de enantiómeros

SUSTITUYENTES IGUALES

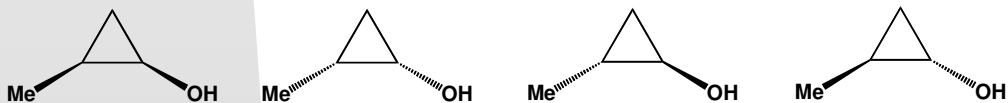


cis: compuesto *meso*

trans: par de enantiómeros

Ciclopropano

SUSTITUYENTES DISTINTOS



cis: par de enantiómeros

trans: par de enantiómeros

SUSTITUYENTES IGUALES



cis: compuesto *meso*

trans: par de enantiómeros

Resolución de mezclas racémicas

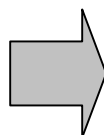
Resolución: proceso de separación de una mezcla racémica en sus enantiómeros.

- ➔ Los enantiómeros tienen las mismas propiedades físicas (excepto la rotación óptica).
- ➔ Los diastereoisómeros tienen distintas propiedades físicas.

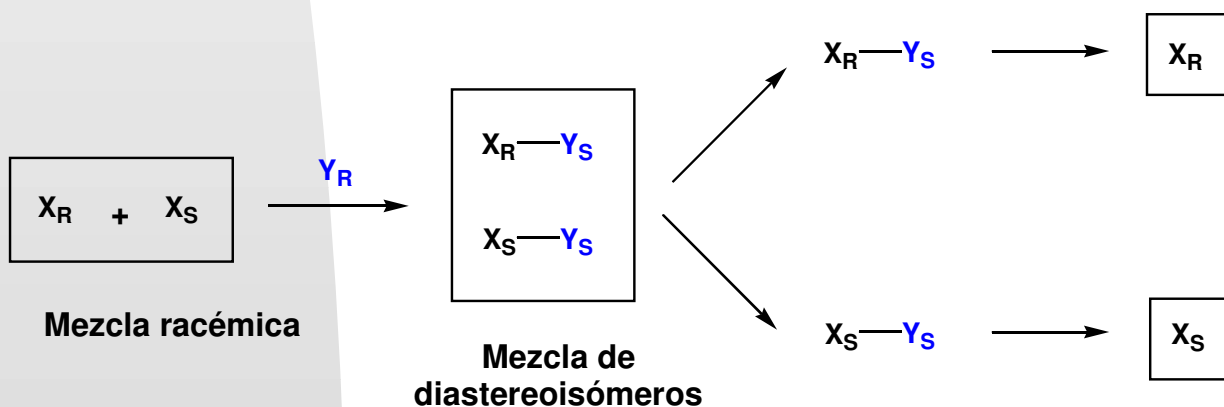
	$[\alpha]_D^{20}$	T de fusión (°C)	Densidad (g/mL)	Solubilidad (agua, g/100mL)
(2R,3R)-(+)	+ 12.0	168-170	1.7598	139.0
(2S,3S)-(-)	- 12.0	168-170	1.7598	139.0
(2R,3S) (meso)	0	146-148	1.6666	125.0
Mezcla racémica	0	205	1.788	20.6

Según esto, los enantiómeros:

enantiómeros

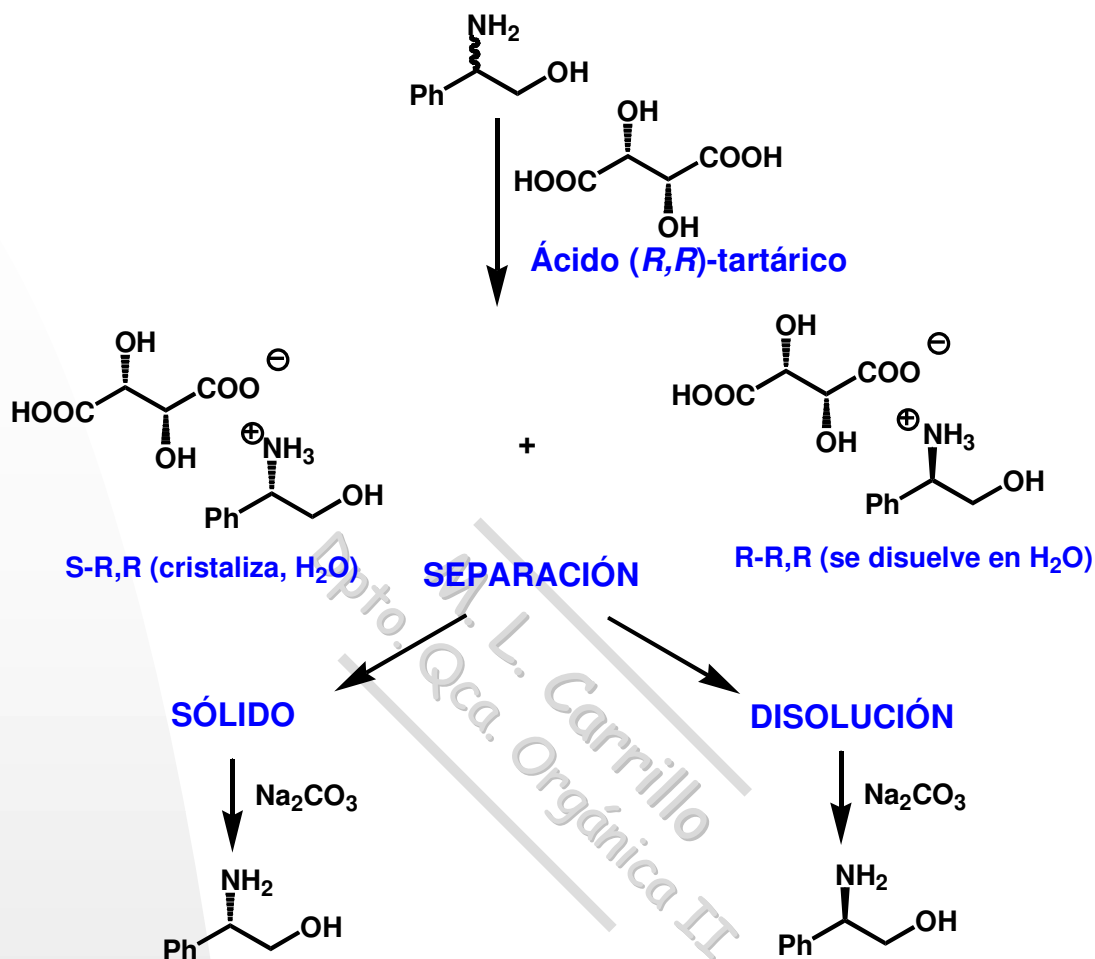


Transformación en diastereoisómeros



Y_R : Agente de resolución enantioméricamente puro

Tema 4: Resolución de mezclas racémicas



Medida de la pureza enantiomérica

PUREZA ÓPTICA:

$$\% \text{ P.O.} = \frac{[\alpha]_{\text{D}}^{20} \text{ observado}}{[\alpha]_{\text{D}}^{20} \text{ teórico}} \times 100$$

EXCESO ENANTIOMÉRICO:

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

Ejemplo: Alanina obtenida en laboratorio

Obtenida $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -11.36^\circ$

Teórica $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -14.2^\circ$ (isómero R)

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

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