

UNIDAD DE TRABAJO 9

INTRODUCCIÓN A LA QUÍMICA ORGÁNICA. ISOMERÍA.

1. CONCEPTO E HISTORIA.

A principios del siglo XIX se consideraba que todas las sustancias conocidas pertenecían a dos mundos perfectamente diferenciados: el mineral o inorgánico y el de los seres vivos u orgánico, términos propuestos por J. J. Berzelius en 1807.

De las sustancias inorgánicas se sabía que podían obtenerse en el laboratorio a partir de otras y que ellas mismas podían servir como punto de partida para conseguir otras nuevas.

En cambio, las sustancias orgánicas nunca se habían podido aislar en un laboratorio a partir de sustancias minerales y parecía evidente que era imprescindible la participación de los seres vivos, animales o vegetales, para su elaboración. Por este motivo, había cobrado mucha fuerza el vitalismo, creencia según la cual para convertir la materia inorgánica en orgánica era precisa la intervención de una “fuerza vital” sólo presente en los seres vivos.

Sin embargo, todo cambió en 1828 cuando Friedrich Wöhler, un discípulo de Berzelius, comunicó que había obtenido urea, una sustancia presente en la orina de los animales superiores, por calentamiento de una sustancia considerada como inorgánica, el cianato de amonio. A partir de ahí, y según pasasen los años, cada vez se sintetizarían más moléculas de mayor complejidad

No existe por tanto una división real entre tipos de química (inorgánica, orgánica, etc.), sino que se utiliza con fines pedagógicos. Hoy día, la Química Orgánica es la parte de la química que estudia los compuestos que tienen carbono.

2. FÓRMULA EMPÍRICA Y FÓRMULA MOLECULAR.

La **fórmula empírica** de un compuesto es la proporción relativa de los distintos átomos que lo componen. Se puede llegar a conocer fácilmente mediante el denominado **análisis elemental cuantitativo**. Normalmente dicha proporcionalidad se expresa con números enteros, por ejemplo, $C_6H_{10}NClO$.

Cálculo de la fórmula empírica:

Ejemplo:

Determina la fórmula empírica de un compuesto orgánico, si 0,68 g de éste producen por combustión 1,76 g de CO_2 y 0,36g de vapor de agua.

Determinamos los gramos de carbono e hidrógeno, y el oxígeno lo determinaremos por diferencia.

$$1,76gCO_2 \times \frac{1molCO_2}{44gCO_2} \times \frac{1molC}{1molCO_2} \times \frac{12gC}{1molC} = 0,48gC$$

$$0,36gH_2O \times \frac{1molH_2O}{18gH_2O} \times \frac{2molH}{1molH_2O} \times \frac{1gH}{1molH} = 0,04gH$$

$$0,68g - (0,48gC + 0,04gH) = 0,16gO_2$$

$$0.16gO_2 \times \frac{1molO_2}{32gO_2} \times \frac{2molO}{1molO_2} = 0.01molO$$

$$1.76gCO_2 \times \frac{1molCO_2}{44gCO_2} \times \frac{1molC}{1molCO_2} = 0.04molC$$

$$0.36gH_2O \times \frac{1molH_2O}{18gH_2O} \times \frac{2molH}{1molH_2O} = 0.04molH$$

Dividiendo entre el más pequeño:

$$\frac{0.04molC}{0.01molO} = 4$$

$$\frac{0.04molH}{0.01molO} = 4$$

$$\frac{0.01molO}{0.01molO} = 1$$



La fórmula molecular, por el contrario, indica el número de átomos exactos de cada especie existente en cada molécula del compuesto. Así, puede coincidir con la fórmula empírica o ser un múltiplo de ella. En el ejemplo anterior la fórmula molecular sería $(C_4H_4O)_n$ donde $n = 1, 2, 3, \dots$. Si $n = 2$ la fórmula molecular sería $(C_4H_4O)_2$ o $C_8H_8O_2$.

Cualquiera de estas fórmulas múltiplos daría el mismo análisis elemental cuantitativo. Es decir, la proporción de Cloro y Nitrógeno del compuesto ejemplo serán siempre iguales entre sí, aunque haya el doble o el triple de ellas. Por lo tanto, esta técnica no es adecuada para determinar la fórmula molecular de un compuesto.

A la fórmula molecular se puede llegar mediante la determinación de la masa molecular y en la actualidad se hace mediante la espectrometría de masas. Esta fórmula expresa cualitativa y cuantitativamente la composición de los compuestos, pero no hace referencia a detalles estructurales.

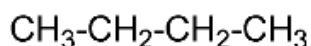
3. FÓRMULAS ESTRUCTURALES. ISOMERÍA.

Una vez se conoce la fórmula molecular de un compuesto es imprescindible conocer la fórmula estructural pues en química orgánica la fórmula molecular da muy poca información. Así, por ejemplo, para la fórmula C_4H_{10} hay dos compuestos distintos y para la $C_5H_{12}O$ hay catorce sustancias diferentes.

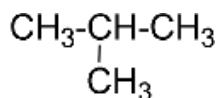
La diferencia entre estos compuestos reside en la forma de unirse los distintos átomos entre sí, lo que les va a proporcionar propiedades muy diferentes. Kekulé y Couper en 1857, y de manera independiente, propusieron que el carbono se comporta de manera tetravalente, el hidrógeno como monovalente, el oxígeno como divalente y el nitrógeno como trivalente. Además de la capacidad del carbono de auto enlace.

Considerando la valencia de estos elementos podemos, haciendo distintas combinaciones, prever cuál va a ser la distinta disposición de los átomos que dan lugar a estructuras distintas y, por lo tanto, compuestos distintos.

Por ejemplo, para el C_4H_{10} podemos tener:



Butano

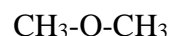


Isobutano

Para el $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ también existen dos posibilidades:



Etanol

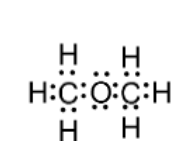


éter dimetílico

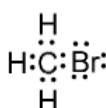
A las diferentes estructuras correspondientes a una misma fórmula molecular se les llama isómeros. Isomería es el fenómeno de coexistencia de isómeros.

3.1. REPRESENTACIÓN DE LA ESTRUCTURA

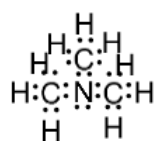
La primera de las opciones para representar compuestos es la **estructura de Lewis** en la que tanto los electrones de valencia como los desapareados se representaban con puntos. Así, moléculas orgánicas sencillas se representarían de la siguiente forma:



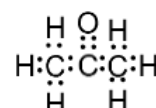
éter dimetílico



bromuro de metilo

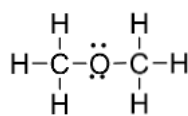


trimetilamina

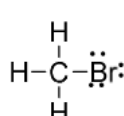


dimetilcetona

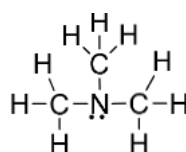
Es evidente que esta representación resulta poco práctica cuando la molécula va adquiriendo complejidad en su conectividad. La **representación expandida o de Kekulé** sustituye los dos puntos que representan enlaces de valencia por una línea y los pares no enlazantes se mantienen como puntos de la siguiente forma:



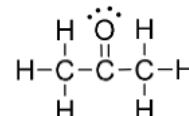
éter dimetílico



bromuro de metilo

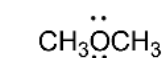


trimetilamina



dimetilcetona

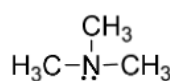
Con frecuencia, las estructuras se simplifican omitiendo algunos enlaces covalentes, sobre todo aquellos que no son relevantes para la discusión. A esta representación se le denomina estructuras condensadas y simplemente se sitúan los átomos enlazados a determinado carbono junto a él sin líneas ni puntos.



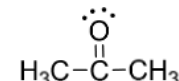
éter dimetílico



bromuro de metilo



trimetilamina



dimetilcetona

Cuando los químicos dibujan estructuras orgánicas complejas, especialmente aquellas que contienen anillos, a menudo utilizan una manera aún más simplificada de representarlas. En este tipo

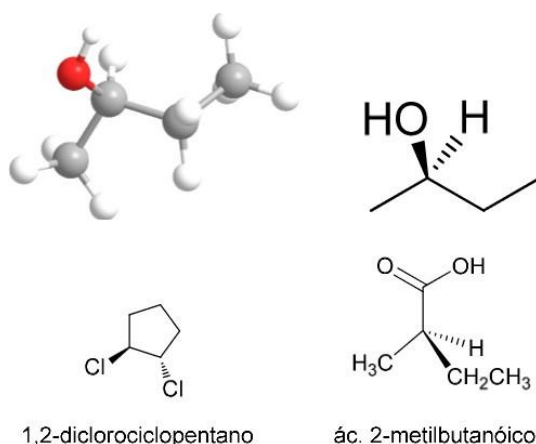
de representación, llamada de líneas o estructura simplificada del esqueleto carbonado, cada unión de dos líneas rectas o el final de una línea representa un átomo de carbono y el número de átomos de hidrógeno necesarios para que el carbono tenga cuatro enlaces:



Conviene destacar el final de una línea es equivalente a un carbono primario o CH₃, la intersección de dos líneas a un carbono secundario o CH₂, la de tres líneas a un carbono terciario o CH y la intersección de cuatro líneas representa un átomo de carbono cuaternario sin hidrógenos

Los grupos funcionales se indican mediante una representación simplificada de manera que se dibuja el átomo diferente a “C” y una doble línea paralela indica un doble enlace y una triple línea un triple enlace.

Como veremos más adelante, la orientación de los grupos y sustituyentes en el espacio es muy importante y para ello se emplea la representación tridimensional. Las líneas finas indican enlaces contenidos en el plano del papel donde se dibuja mientras que el trazo grueso en cuña representa un grupo que sobresale del papel y el trazo rayado un grupo hacia el interior del plano.



4. ENLACE COVALENTE

En química existen tres tipos principales de enlace:

- **Enlace metálico.** Se da entre átomos metálicos en estado sólido o líquido y no está presente, por tanto, en ningún tipo de compuesto orgánico.

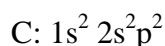
- **Enlace iónico.** Se da por interacción electrostática entre elementos que están situados en los extremos del Sistema Periódico, que ganan o pierden con facilidad uno o dos electrones para adquirir la configuración de gas noble. Esta pérdida o ganancia de electrones genera iones o especies cargadas eléctricamente: cationes (los cargados positivamente) y aniones (los cargados negativamente).

La característica más importante de este enlace es la *adireccionalidad*, como oposición al enlace covalente. Los compuestos que se caracterizan por tener un enlace iónico se denominan compuestos iónicos. Por ejemplo, el NaCl. Los enlaces iónicos son muy comunes en los compuestos inorgánicos, pero menos comunes en química orgánica. El átomo de carbono presenta poca tendencia a actuar como una fuente de cationes o aniones.

- **Enlace covalente.** Se da entre elementos centrales del Sistema Periódico, elementos que tienen

electronegatividad parecida (no metálicos) y que difícilmente pueden ganar o perder 3 o 4 electrones para adquirir la configuración de gas noble, o bien en moléculas como H_2 , F_2 , etc. El enlace se produce cuando se comparten uno o más de los electrones más electrones externos adquiriendo así los distintos átomos la configuración de gas noble.

La química orgánica es la química del enlace covalente. El carbono tiene una posición tal en la Tabla Periódica que no le permite adoptar con facilidad la configuración de gas noble, pues debe perder o ganar 4 electrones:



Existen dos teorías fundamentales para abordar el estudio del enlace covalente:

- Teoría de los electrones de valencia, enunciada por Lewis en 1916.
- Teoría de los orbitales moleculares, enunciada por Schrödinger en 1926.

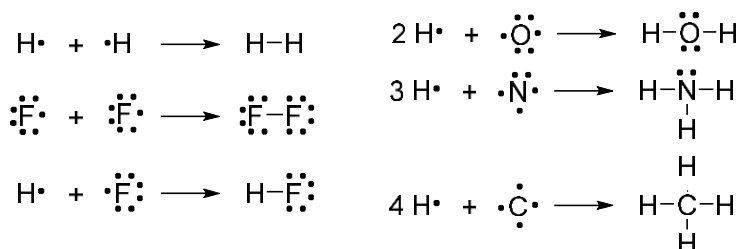
La teoría de los electrones de valencia es más simple pero más intuitiva y muy buena para el estudio de la reactividad química. Por el contrario, la teoría de orbitales moleculares es más complicada, poco intuitiva, pero más útil cuantitativamente y se usará para estudiar la estructura.

4.1.- Teoría de los electrones de valencia

Esta teoría explica el enlace covalente por compartición de los electrones de la capa más externa o capa de valencia. Asume el modelo atómico de Böhr-Sommerfeld que se puede resumir en tres postulados:

- a) El átomo está constituido por un núcleo positivo y alrededor hay electrones en órbitas circulares o elípticas.
- b) En cada capa hay un límite de electrones: 2 en la primera, 8 en la siguiente, etc.
- c) Los átomos tienden a adquirir la configuración electrónica del gas noble más próximo en el Sistema Periódico, pues es la más estable energéticamente.

Según la teoría de Lewis, los electrones de valencia se representan por puntos y los enlaces por rayas. Así, por ejemplo:



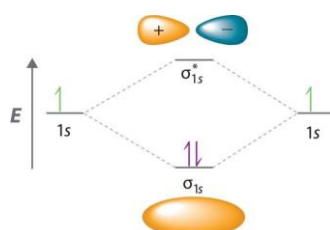
Podemos ver que hay electrones que intervienen en el enlace, *enlazantes*, y otros que no y quedan apareados, *no enlazantes*.

4.2.- Teoría de orbitales moleculares

Fue enunciada en 1926 casi simultáneamente por Schödinger, Heisenberg y Dirac.

Según esta teoría, cuando los átomos interaccionan sus orbitales atómicos pierden su individualidad y se transforman en orbitales moleculares que dependen de dos o más núcleos. El tratamiento matemático que utiliza la mecánica cuántica para el cálculo de los orbitales moleculares es el método de la “**combinación lineal de orbitales atómicos**”(CLOA). Ésta considera que un orbital molecular es la combinación lineal (suma o resta) de los orbitales atómicos implicados. En la combinación lineal de orbitales atómicos se obtienen tantos orbitales moleculares como orbitales atómicos en un principio.

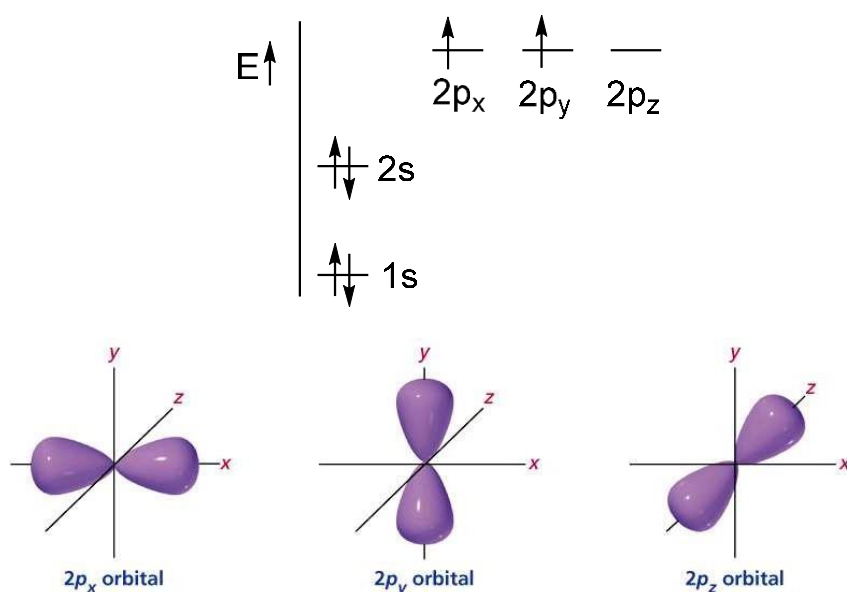
El caso más sencillo es, de nuevo, la formación de la molécula de hidrógeno. Cuando dos orbitales atómicos “1s” se combinan generan 2 orbitales moleculares, uno enlazante (llamado σ) de menor energía que los orbitales atómicos originales y otro antienlazante (llamado σ^*) de mayor energía que éstos. Los dos electrones se sitúan en el orbital molecular enlazante, el de menor energía, con espines antiparalelos.



El **carbono**, como átomo fundamental de la Química Orgánica, tiene una posición tal en la Tabla Periódica que no le permite adoptar una configuración de gas noble, al menos con facilidad, por ganancia o pérdida de 4 electrones, por lo que tiene tendencia a compartir sus 4 electrones externos dando lugar a enlaces covalentes.

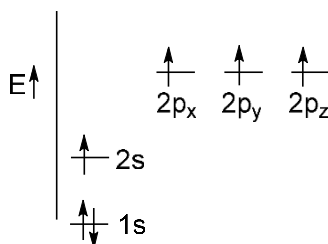
5. EL ÁTOMO DE CARBONO

La configuración electrónica del C es: $1s^2 2s^2 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^0$. En principio, el carbono parece divalente, por sus dos electrones externos, sin embargo, el monóxido de carbono (CO) es el único compuesto de carbono divalente, los demás son tetravalentes.



Como ya sabemos, mientras que los orbitales “s” son esféricos, la forma de los orbitales “p” es la anterior.

Imaginemos que, imprimiendo una cierta energía al átomo de carbono se promueve un electrón del orbital “2s” a un orbital “2p”. Tendremos un carbono con estructura: $C^* 1s^2 2s^1 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$.

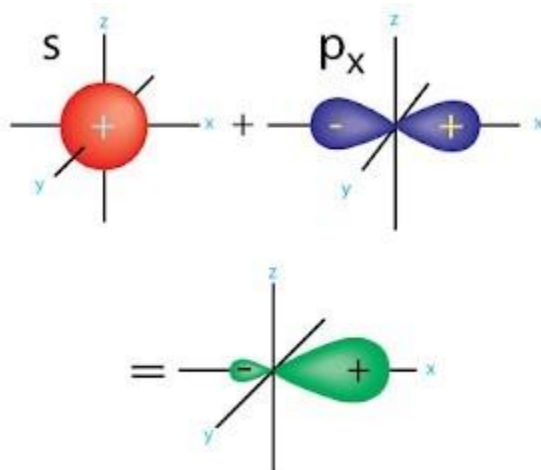


Para ello se necesitaría un aporte de energía que luego sería compensada con el desprendimiento de una mayor cantidad de energía, al formarse cuatro enlaces covalentes.

Así, tenemos un átomo que es capaz de formar 4 enlaces con 4 átomos de H. Como los cuatro electrones no tienen el mismo contenido energético, cabe esperar que los cuatro enlaces no fuesen iguales. Sin embargo, esto está en contra de lo observado experimentalmente. Sabemos que el metano responde a la fórmula molecular CH_4 , que los cuatro H son indistinguibles y que los ángulos, distancias y energías de enlace C-H son iguales en los cuatro, 109.5° , 1.09 \AA y 104 Kcal/mol , respectivamente.

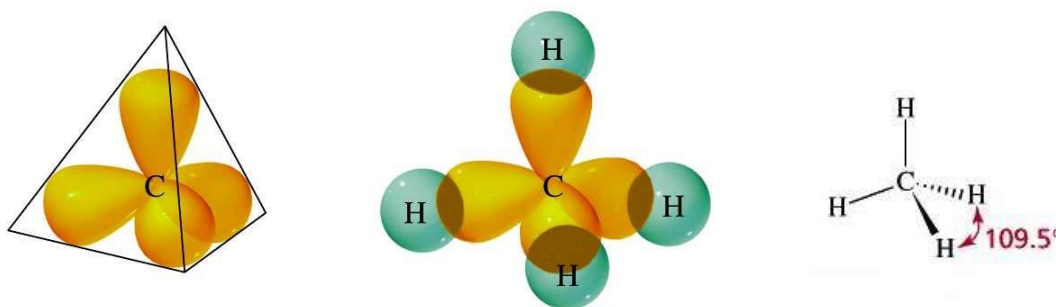
Esto significa que los cuatro electrones del carbono son energéticamente iguales. Ha debido de haber una redistribución de los niveles energéticos de los electrones. Debemos pues, considerar algo más, que sería una mezcla (una **hibridación**) de estos orbitales. La hibridación de orbitales no es más que la combinación de dos o más orbitales iguales o diferentes que nos permite llegar a nuevos orbitales todos ellos de igual energía.

Si hibridamos cuatro orbitales del C^* , un orbital “s” y tres orbitales “p”, formaremos 4 orbitales nuevos denominados “ sp^3 ”, cada uno de los cuales alojará 1 electrón, cuya forma es:

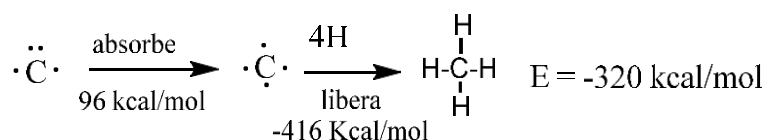
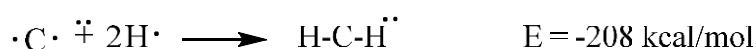


5.1.- Hibridación sp^3 . Enlace del metano

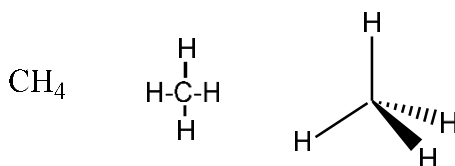
Los lóbulos de los 4 orbitales sp^3 estarán dirigidos hacia los vértices de un tetraedro regular. Esta hibridación tetraédrica supone el máximo distanciamiento (109.5°) entre los orbitales híbridos.



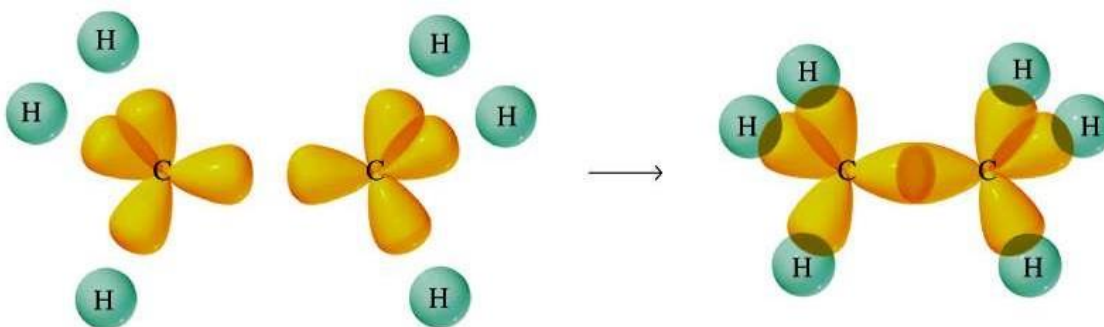
Esto sí permite explicar la no diferencia de los H y las distancias, ángulos y energías de enlace indicados. Tal y como dijimos antes, que sea necesario suministrar 96 Kcal/mol para pasar de C a C* se ve ampliamente compensado con la posibilidad de formar 4 enlaces C-H (que liberan 104 kcal/mol cada uno). Además, ello justifica que se formen cuatro enlaces en vez de dos:



Así pues, ya se puede representar el metano como:



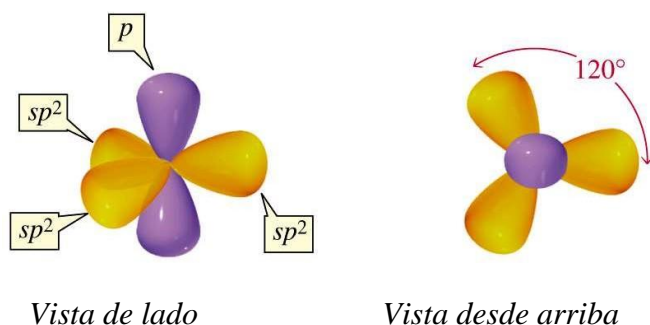
El etano responde a la fórmula C₂H₆. Conociendo la estructura del metano es fácil imaginar la del etano y toda la serie de hidrocarburos saturados. Dos orbitales híbridos sp^3 de dos átomos de carbono pueden solaparse dando lugar a un enlace σ , C-C, y los 6 sp^3 restantes solapan con 6 orbitales s de los H.



5.2.- Hibridación sp^2 . Enlace del eteno

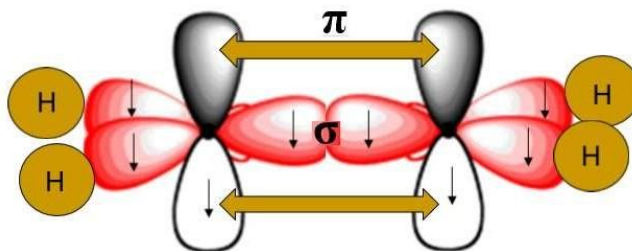
La hibridación es, como se ha dicho, la combinación de orbitales iguales o diferentes para formar otros nuevos. Sin embargo, no hay por qué hibridar todos los orbitales disponibles, sino que podemos hibridar un orbital “s” y dos orbitales “p” obteniendo en este caso 3 orbitales sp^2 (cuya forma es parecida a los sp^3 , con un lóbulo grande y otro pequeño). La disposición geométrica será aquella en la que las repulsiones entre electrones sean mínimas, o sea los orbitales estarán dirigidos hacia los vértices de un triángulo equilátero. Por eso se llama **hibridación trigonal**.

Los tres orbitales sp^2 se sitúan en un plano, quedando el orbital p sin hibridar perpendicular a dicho plano:

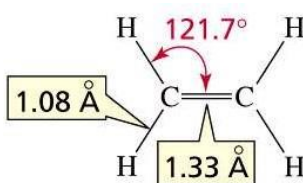


Este tipo de hibridación sirve para justificar moléculas como el eteno o etileno, de fórmula molecular C_2H_4 . Tiene dos enlaces distintos entre los dos carbonos. Uno se debe al solapamiento frontal de dos orbitales sp^2 y otro a un solapamiento lateral de los dos orbitales p sin hibridar. Así se obtiene, respectivamente, un enlace σ y otro π .

El solapamiento lateral es menos efectivo y por tanto el enlace π es mucho más débil que el σ .

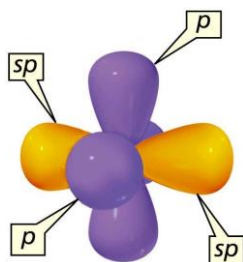


El solapamiento de los orbitales sp^2 libres con cuatro orbitales “s” de 4 átomos de hidrógeno nos permite describir la estructura del eteno como una molécula plana, con una distancia para el enlace C-C de 1.33 Å y una energía de $E = 163$ kcal/mol. El doble enlace C=C es más fuerte que el C-C, pero, a diferencia de éste, no tiene giro libre.



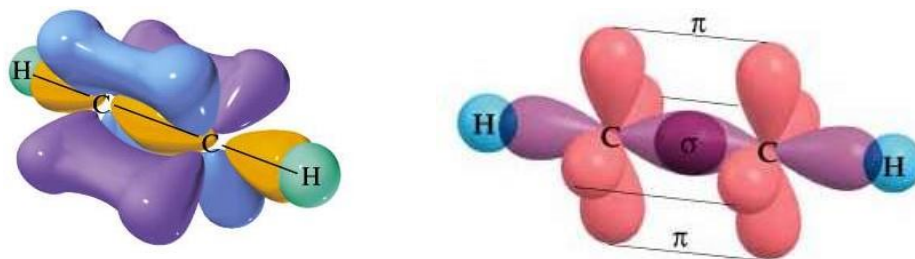
5.3.- Hibridación sp . Enlace del etino o acetileno

Un tercer tipo de hibridación es la que combina un orbital “s” con solo uno de los orbitales “p” obteniéndose dos híbridos sp . Se llama hibridación digonal. Los dos orbitales sp están en una misma línea formando un ángulo de 180° .

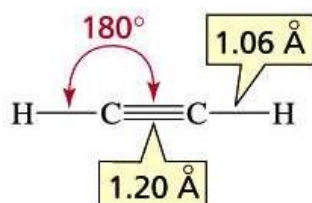


Esto justifica la estructura de moléculas con triples enlaces como el acetileno ($CH\equiv CH$). Los dos

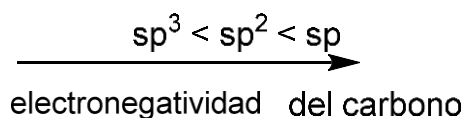
híbridos sp solapan frontalmente y dan un enlace σ . Los dos orbitales atómicos p de cada carbono (que quedan formando ángulos de 90° entre sí y con el eje de los dos orbitales híbridos sp) solapan lateralmente dando dos enlaces π . Tendremos, por tanto, un triple enlace.



La nube electrónica " π " forma en esta molécula un cilindro hueco alrededor del enlace " σ ". La molécula es lineal, con una distancia de enlace C-C de 1.20 \AA y $E = 230 \text{ kcal/mol}$.



Como vemos, en los diferentes orbitales utilizados para formar los enlaces (p , sp^3 , sp^2 , sp) el grado de carácter " s " varía. El orbital sp tiene un 50% de carácter s , el sp^2 un 33% y el sp^3 solo un 25%. Cuanto mayor sea el carácter s del orbital híbrido, más se va a parecer a un orbital s , es decir, va a ser más esférico y va a retener con más fuerza los electrones. Esto se traduce en una mayor electronegatividad del átomo de carbono y en que los enlaces σ ($Csp-Csp$) sean más cortos que los enlaces π (Csp^3-Csp^3) y también más fuertes.



6. ISOMERÍA Y ESTEREOISOMERÍA

6.1- Concepto

Por definición, se denominan **isómeros** los compuestos que tienen idénticas fórmulas moleculares pero que se diferencian en la naturaleza u ordenación de los enlaces entre sus átomos o en la disposición de sus átomos en el espacio.

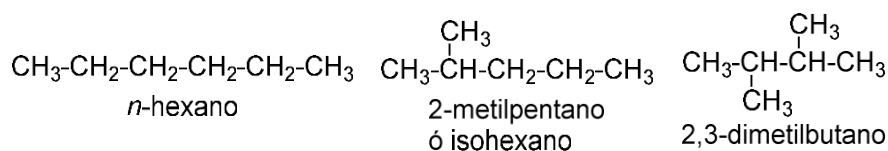
De esta definición ya se deduce la existencia de dos tipos de isómeros: los **isómeros constitucionales**, que son los que se diferencian en la naturaleza u ordenación de los enlaces entre sus átomos, y los **estereoisómeros**, que son los que *sólo* se diferencian en la disposición de sus átomos en el espacio.

6.2.- Isomería constitucional

Los isómeros constitucionales, es decir, los isómeros que tienen diferente constitución, se pueden clasificar en tres grupos: isómeros de esqueleto, isómeros de posición e isómeros de función.

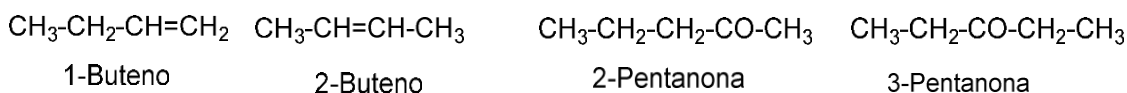
6.2.1.- Isomería de esqueleto o de ramificación en cadena

Pertenecen a este tipo los isómeros que tienen distinto esqueleto hidrocarbonado, o dicho de otra manera, los que tienen esqueletos con distintas ramificaciones. Ejemplos claros y sencillos de isómeros constitucionales de esqueleto son los alcanos isómeros, como el butano y el isobutano, o los tres pentanos, o los cinco hexanos, etc.



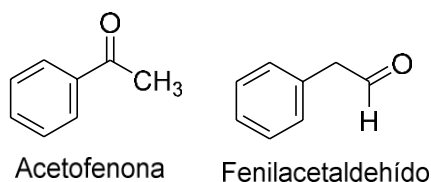
6.2.2.- Isomería de posición

Los isómeros de posición son los que se diferencian en la distinta posición de sus grupos funcionales. En cualquier serie homóloga existen ejemplos claros y representativos. Isómeros de posición entre los alquenos, son el 1-buteno y el 2-buteno. O entre la 2- pentona y la 3-pentona.

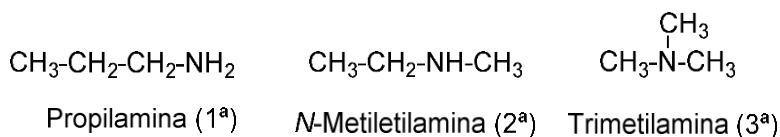


6.2.3 Isomería de función

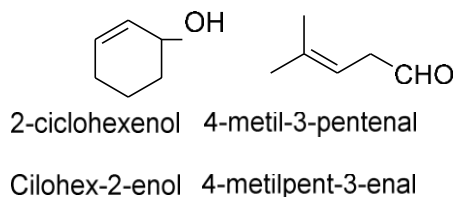
Pertenecen a este tipo de isomería, los isómeros constitucionales que se diferencian en que sus grupos funcionales son distintos. Entre otros, por ejemplo, son isómeros funcionales o de función los aldehídos y las cetonas, como:



Las aminas primarias, secundarias y terciarias, como:



Naturalmente, existen isómeros constitucionales que no se pueden clasificar en ninguno de los tres grupos, pues no sólo tienen distinto esqueleto hidrocarbonado, sino que también distintas funciones y hasta en posiciones muy dispares, como por ejemplo:



Compuestos que, salvo su misma fórmula molecular ($C_6H_{10}O$), tienen muy poco en común.

Los isómeros constitucionales, en general, poseen propiedades físicas y químicas diferentes que permiten separarlos sin dificultad.

6.3.-Estereoisomería

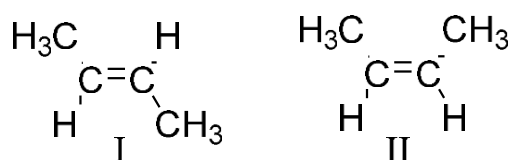
Se denominan **estereoisómeros** a aquellos compuestos isómeros cuyos átomos están conectados en el mismo orden, pero con una disposición espacial diferente. Nos podemos encontrar:

6.3.1.-Isomería *cis-trans*

Reciben el nombre de isómeros *cis-trans* aquellos estereoisómeros que se diferencian sólo en la distinta disposición, *respecto de un plano determinado*, de sus átomos o grupos atómicos siempre que formen parte de una estructura rígida o se considere que así lo sea. El fenómeno recibe el nombre de **isomería *cis-trans***.

La rigidez estructural puede tener su origen en la existencia en la molécula de dobles enlaces, no sólo $C=C$, sino también entre otros elementos, o por la existencia de ciclos.

Como ya sabemos, en los alquenos los dos átomos de carbono del doble enlace y los cuatro átomos o sustituyentes a ellos unidos están situados en un plano. Debido a esta planaridad, cuando los dos sustituyentes de cada átomo de carbono son distintos, como ocurre, por ejemplo, en el 2-buteno en donde cada átomo de carbono del doble enlace está unido a un átomo de hidrógeno y a un grupo metilo, puede haber dos orientaciones distintas, una (I), en la que los dos grupos metilo (o los dos átomos de hidrógeno) están situados al mismo lado del plano que pasando por el doble enlace es perpendicular a la molécula, y otra (II), en la que están situados a lados distintos:

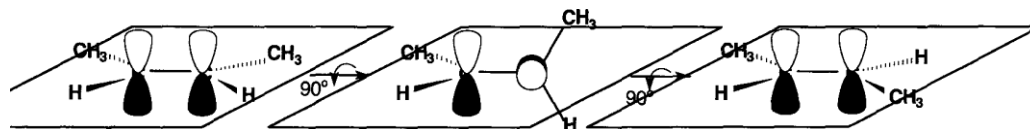


Estas dos disposiciones en el espacio conducen a dos compuestos estereoisómeros porque:

a) *Tienen la misma constitución.* Ambos tienen un doble enlace $C=C$ y, en ambos casos, cada átomo de carbono está unido a un grupo metilo y un átomo de hidrógeno, es decir, tienen los mismos átomos y la misma ordenación de los enlaces entre estos.

b) *Tienen distinta configuración.* Es diferente la orientación en el espacio de los dos átomos de hidrógeno (o los dos grupos metilo); al mismo lado del plano de referencia, perpendicular a la molécula, en un caso, y a distinto lado en el otro.

c) *No son interconvertibles*. Esto equivale a afirmar que existe rigidez estructural. La conversión de uno en otro exige dar un giro de 180° en torno al doble enlace $C=C$ y para ello es preciso romper el enlace π o solapamiento lateral de los orbitales p de los dos átomos de carbono sp^2 del doble enlace, que han de pasar de paralelos a perpendiculares con solapamiento nulo (al girar 90°) y de nuevo a paralelos al recuperarse el doble enlace:



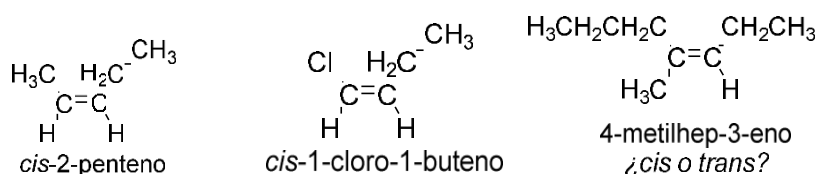
Para este giro se precisa suministrar la energía del enlace π , que se evalúa en 270 kJ/mol. A la temperatura ambiente es imposible vencer una barrera energética tan elevada. Se puede, por tanto, asegurar que *en torno a un doble enlace $C=C$ la rotación no es libre*.

La transformación de un estereoisómero en otro exige, por tanto, la ruptura de un enlace y la formación de otro nuevo.

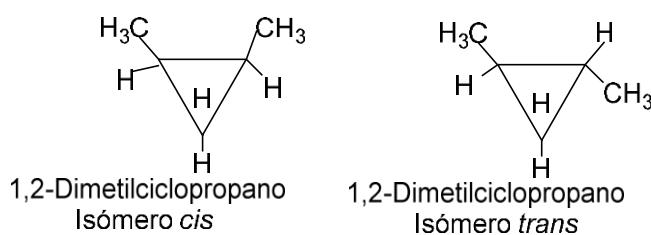
Como consecuencia de la falta de libertad de giro en torno a un doble enlace, pueden existir dos compuestos distintos, aislables, que son una pareja de estereoisómeros, por tener la misma constitución pero diferente configuración. Se trata de dos compuestos que, *formando parte de una estructura rígida, se diferencian en la disposición de sus átomos respecto de un plano determinado*.

Esta isomería se llama isomería *cis-trans* (del latín, *cis*, del lado de acá, y *trans*, al otro lado). Los dos isómeros se llaman también isómeros *cistrans*, uno es el isómero *cis* y el otro el *trans*. En el caso de los 2-butenos, el isómero de configuración I es el *cis*-2-buteno y el de configuración II el *trans*-2-buteno.

Lo mismo ocurre con otros muchos alquenos u otras moléculas orgánicas con dobles enlaces con la única condición de que sean distintos los dos sustituyentes de cada átomo de carbono del doble enlace, aunque pueden ser iguales a los del otro átomo de carbono, como sucede en los dos 2-butenos.

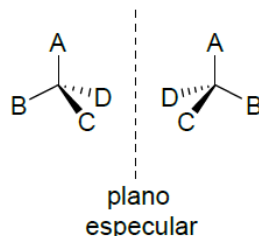


En los compuestos cíclicos también puede existir isomería *cis-trans*. Los cicloalcanos tienen dos caras o lados, arriba y abajo, lo cual abre la posibilidad a la isomería de los cicloalcanos sustituidos. Existen, por ejemplo, dos isómeros del 1,2-dimetilpropano distintos, uno con los dos metilos del mismo lado de la molécula (isómero *cis*) y otro con un metilo en cada lado de la molécula (isómero *trans*). Ambos isómeros son compuestos estables, se pueden aislar y no es posible interconvertirlos sin romper y volver a formar enlaces químicos.



6.3.2- Enantiomería

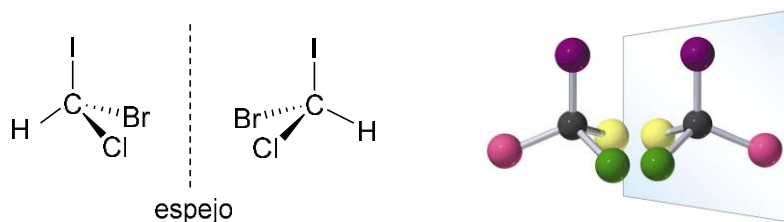
Esta estereoisomería está basada en la propiedad que poseen ciertas moléculas de poder existir en dos formas distintas, tienen entre sí la misma relación que las manos. Estas estructuras no se pueden superponer a su imagen reflejada en un espejo, de la misma manera que la mano derecha no es superponible a la izquierda.



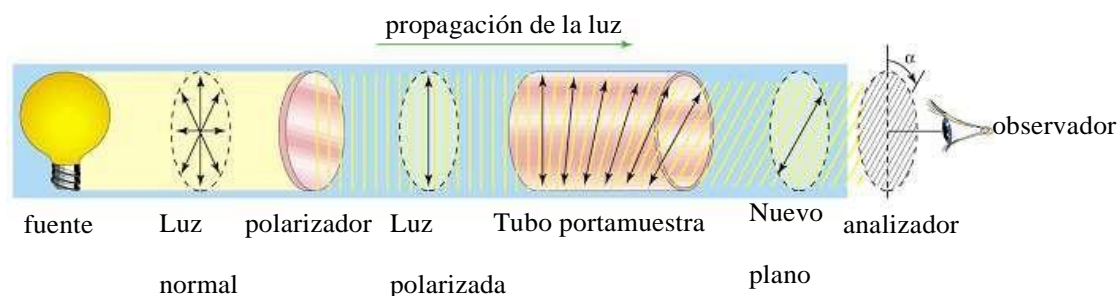
Este tipo de isómeros se denominan enantiómeros (del griego enantio, opuesto). Los enantiómeros son, por tanto, objetos diferentes y, en general, tiene propiedades muy similares (densidad, punto de fusión) pero se diferencian en la velocidad de reacción con otros compuestos ópticamente activos, y el sentido en el que desvían la luz polarizada.

Consideremos el metano y algunos derivados suyos: CH_3Cl , CH_2BrCl , CHClBr .

Solo este último será una mezcla de enantiómeros, sus imágenes especulares no son superponibles:



En el polarímetro, la luz monocromática emitida por el foco de luz pasa a través del polarizador, transformándose así en luz polarizada que atraviesa a continuación el tubo con la sustancia objeto de estudio.



Si ésta es ópticamente activa, el plano de vibración de la luz que emerge del tubo cambiará “ α ” grados, lo que el observador notará por una variación de la intensidad de luz. Girando entonces el analizador “ α ” grados, volverá a percibir la misma intensidad de luz, al cambiar de esta manera el plano de vibración de la luz al mismo que tenía al salir del polarizador. Cuando la sustancia es inactiva no es necesario rotar el analizador.

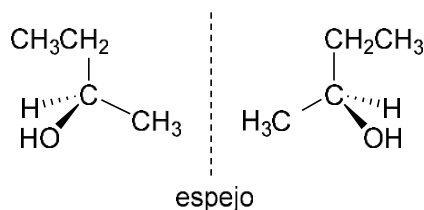
Existen sustancias dextrógiras (+) que desvían el plano de luz polarizada a la derecha (en el mismo sentido que las agujas del reloj) y al valor de “ α ” se le asigna signo positivo y levógiras (-) que lo desvían hacia la izquierda (en el sentido contrario de las agujas del reloj) y a “ α ” se le da un valor negativo.

El valor de “ α ” depende, en primer lugar, de la naturaleza del compuesto en estudio, pero también de:

- La concentración (si el análisis se realiza con la sustancia en disolución).
- La longitud del portamuestras.

La causa de la actividad óptica es la quiralidad. El término quiralidad deriva de la palabra griega “cheiros” que significa “mano” y cuando una molécula o cualquier objeto se califican de quiral se quiere indicar que su simetría es similar a la de una mano, es decir, no es idéntica a su imagen especular. En otras palabras, aquellos objetos que no son superponibles a sus imágenes especulares se dice que son quirales; y los que lo son se les llama aquirales.

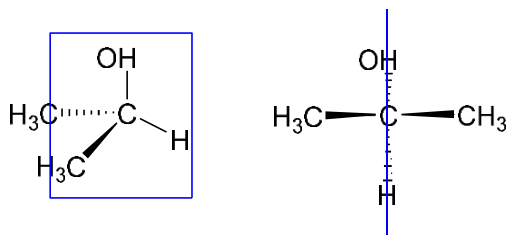
Una molécula quiral es el 2-butanol, en donde pueden existir dos moléculas con la constitución de este alcohol, una imagen especular de la otra, pero que no son idénticas.



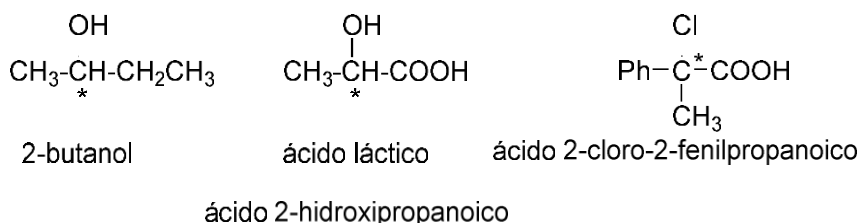
El átomo de carbono donde está situado el grupo hidroxilo tiene cuatro sustituyentes distintos. La molécula es **asimétrica**.

Una molécula es asimétrica cuando tiene un carbono con cuatro sustituyentes diferentes pues no puede presentar ningún elemento de simetría.

En el isopropanol, el carbono unido al OH tiene dos sustituyentes iguales, existe un plano de simetría, la molécula no es asimétrica y por tanto no presenta actividad óptica.



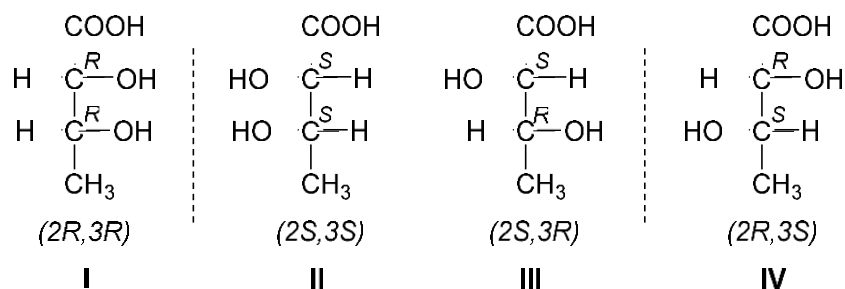
Un átomo de carbono con los cuatro sustituyentes distintos se denomina carbono asimétrico. Cuando en una molécula hay un átomo de carbono asimétrico se dice que la molécula posee un **centro quiral** (porque es un centro que origina quiralidad), o mejor, un **centro estereogénico**.



Una mezcla **equimolecular** de ambos enantiómeros no produce giro del plano de polarización y se denomina **racémico**.

El **número máximo de isómeros ópticos** que puede presentar una sustancia es “**2n**”, siendo “n” el número de carbonos asimétricos que contiene su molécula.

Para el ácido 2,3-dihidroxibutanoico son posibles dos parejas de enantiómeros (4 isómeros):



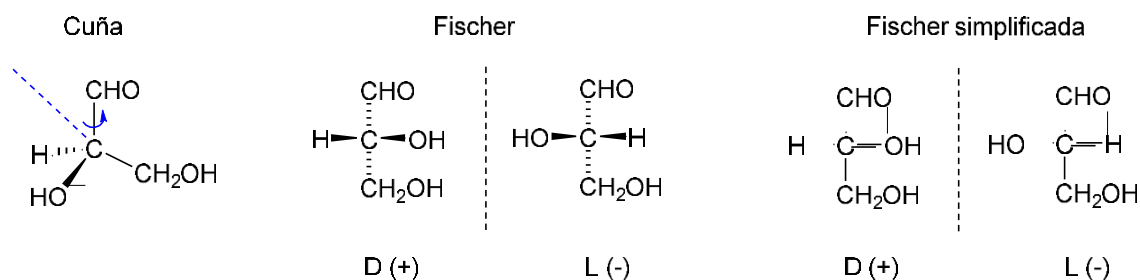
Obsérvese que los isómeros de la pareja (1)-(2) no son imagen especular de ninguno de los enantiómeros (3)-(4). La relación entre enantiómeros de dos parejas distintas se conoce como diastereoisomería, y así, por ejemplo, los compuestos (1) y (3) son diastereoisómeros: ambos provocan un giro en el plano de polarización de la luz, pero de magnitud diferente.

El diferente comportamiento químico que muestran dos isómeros ópticos cuando reaccionan con otra sustancia ópticamente activa puede ilustrarse con el siguiente símil: las manos derecha e izquierda (objetos quirales) interaccionan aproximadamente igual con una pelota (objeto aquiral), pero de manera claramente diferente con un guante derecho (objeto quiral).

6.4.- Configuración relativa y absoluta

La disposición exacta de los sustituyentes en un centro quiral es su **configuración absoluta**. Ni el signo, ni la magnitud de la rotación, proporcionan por sí mismos ninguna información acerca de la configuración absoluta de una sustancia. Es decir, de las dos estructuras se han dibujado antes para el 2-butanol una es el (+)-2-butanol y la otra el (-)-2-butanol, pero no podemos decir cuál es cual.

Fischer, que asignó arbitrariamente las letras D y L a los dos enantiómeros del gliceraldehído. La representación en el plano de un centroestereogénico de una estructura tetraédrica suele hacerse mediante lo que se llama **proyección de Fischer**. Los cuatro sustituyentes se dibujan arriba, abajo, izquierda y derecha del centro estereogénico, pero de manera que a la derecha e izquierda queden los sustituyentes que realmente están por encima del plano de representación y, arriba y abajo, los que realmente están por detrás del plano.



Como se indica, se puede pasar de la representación en cuña a la de Fischer girando la molécula unos 90° en torno al enlace C-C señalado e inclinando ligeramente el grupo formilo (CHO) hacia detrás, con lo que el átomo de hidrógeno y el grupo hidroxilo (OH) quedan a la izquierda y derecha y hacia delante, mientras que los grupos formilo e hidroximetilo (CH₂OH) quedan arriba

y abajo y hacia atrás. La representación de Fischer se puede hacer marcando los enlaces que están hacia delante del plano con trazo grueso y los situados hacia detrás con trazo discontinuo, pero generalmente los cuatro enlaces se representan con trazo normal, aunque se sobreentiende que los *sustituyentes a derecha e izquierda están por encima del plano de representación y los representados arriba y abajo, por debajo de ese plano.*

Fischer designó al compuesto que tenía el OH a la derecha con la letra D y se asignó al (+)-gliceraldehído (insistimos, **arbitrariamente**), al enantiómero dextrógiro. Al (-) gliceraldehído, al enantiómero levógiro, se le asignó la configuración opuesta y se le designa como L.

Porque resulta que, a veces, compuestos que tienen la misma configuración en su centro estereogénico tienen rotaciones ópticas diferentes. Así, la configuración de una molécula no tiene nada que ver con su signo óptico.

El sistema ideado por Fischer resultaba útil para asignar configuraciones al gliceraldehído y a compuestos fácilmente relacionables con él, pero no sirve para aquellos compuestos que no se puedan relacionar con el gliceraldehído.

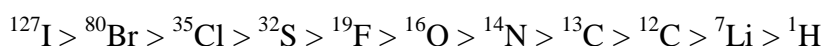
Es pues necesario un nuevo sistema de nomenclatura que nos indique cual es la configuración absoluta de un compuesto sin que se tenga que relacionar con un compuesto determinado. Este sistema fue desarrollado en 1956 por Cahn, Ingold y Prelog.

Reglas de Cahn, Ingold y Prelog

Las reglas de Cahn, Ingold y Prelog establecen una prioridad relativa entre átomos o grupos de átomos unidos al carbono asimétrico. Estas reglas son también aplicables en el caso de la estereoisomería de alquenos que hemos visto antes con la isomería **cis-trans**.

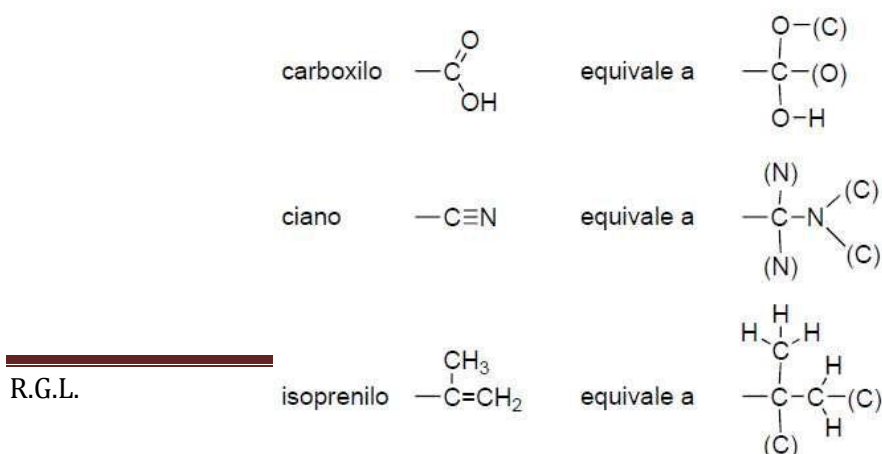
Se tratan de **4 reglas fundamentalmente**:

Regla 1. Si los átomos unidos al átomo de carbono en estudio son distintos, tienen prioridad los de número atómico más alto sobre los de número atómico más bajo.



Regla 2. Cuando los primeros átomos son iguales se consideran los átomos siguientes y si estos son iguales los otros y así sucesivamente. Así, un etilo (-CH₂CH₃) es prioritario sobre un metilo (-CH₃), un propilo es prioritario (-CH₂CH₂CH₃) más que un etilo, un butilo [-CH₂(CH₂)₂CH₃] más que un propilo, etc.

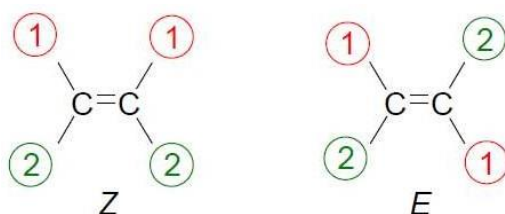
Regla 3. Un enlace múltiple, doble o triple, se considera como dos o tres enlaces sencillos con átomos idénticos al unido por el enlace múltiple.



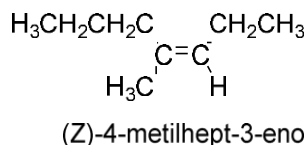
Si nos fijamos en el carboxilo como existe un doble enlace entre el átomo de carbono y el de oxígeno la regla establece que, en la equivalencia, el átomo de carbono ha de estar unido por enlaces simples a dos átomos de oxígeno y, a su vez, el átomo de oxígeno ha de estar unido, también por enlaces simples, a dos átomos de carbono. En la fórmula equivalente así se indica, marcando los átomos repetidos con un paréntesis, con lo que se hace notar que por esos átomos repetidos no se puede continuar la secuencia.

Regla 4. Entre dos restos de alqueno que difieren sólo en la geometría del C=C, el de configuración cis precede al de configuración trans. Entre dos sustituyentes quirales que sólo se diferencian en la configuración, tiene prioridad el de configuración R sobre el S (que veremos en unos párrafos).

Respecto a la **isomería cis-trans**, ahora podemos aplicarla a compuestos más complejos. Si en un alqueno los dos sustituyentes prioritarios de cada átomo están del mismo lado se le denomina *Z* (del alemán *zusammen*, juntos, contiguos) y si están de lados opuestos se le denomina *E* (del alemán *entgegen*, contrarios, opuestos). Podemos hablar de **isomería geométrica Z-E**.



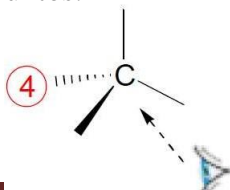
Rescatando el ejemplo que vimos antes:



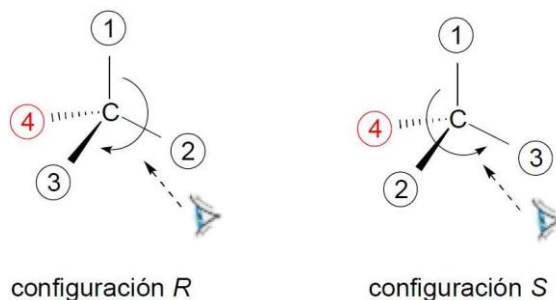
Recordad, que la isomería cis-trans es absoluta para compuestos sencillos, pero relativa para complejos. Podríamos decir que, en el ejemplo anterior, el grupo metilo y el etilo están en posición trans respectivamente (de manera relativa), pero se trata del (Z)-4 metilhept-3-eno (de manera absoluta).

De una forma similar para obtener la **configuración absoluta de centros quirales**, aplicaremos estas mismas reglas de una manera diferente. Y en vez de hablar de isomería D-L, utilizaremos los términos R-S.

- Se procede de la siguiente manera:
 - Los cuatro átomos o grupos de átomos unidos al centro estereogénico se ordenan siguiendo las reglas de secuencia mencionadas.
 - Se visualiza el centro quiral de manera que el grupo de menor prioridad debe encontrarse en la línea de puntos.



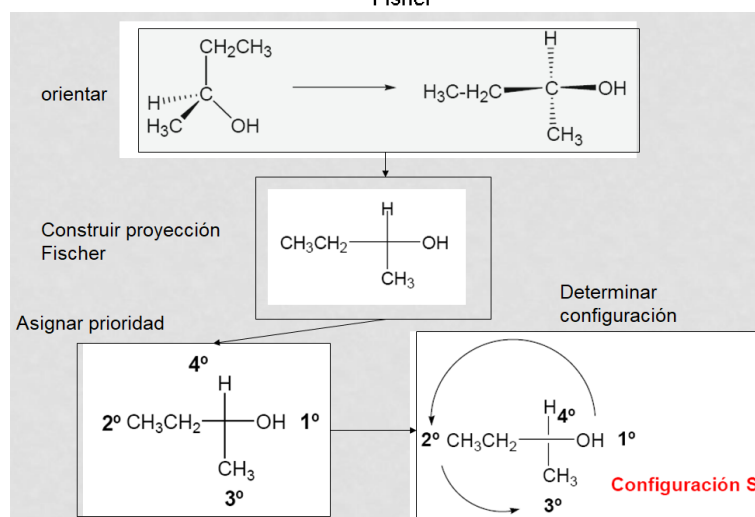
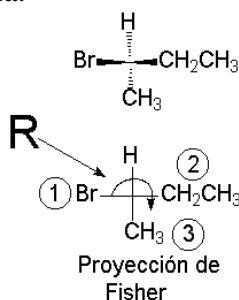
- Observando la orientación de los tres grupos de mayor prioridad se estudia si partiendo del grupo de mayor prioridad de los tres para llegar al de menor prioridad, a través del segundo en importancia, hay que describir una semicircunferencia en el mismo sentido de la agujas del reloj o en sentido contrario. Si la semicircunferencia que se describe sigue el mismo sentido, la configuración es *R* (del latín, *rectus* = derecha) y si el sentido descrito es el contrario al de las agujas de un reloj, la configuración es *S* (también del latín *sinister* = izquierda).



Si en la estructura el sustituyente “4” no se encontrase en la línea de puntos, debemos realizar un cambio pasando dicho sustituyente a dicha línea, y en esa nueva estructura identificaremos mediante la línea de giros si es “R” o “S”, luego la configuración primitiva presentará una configuración contraria a la que hemos obtenido.

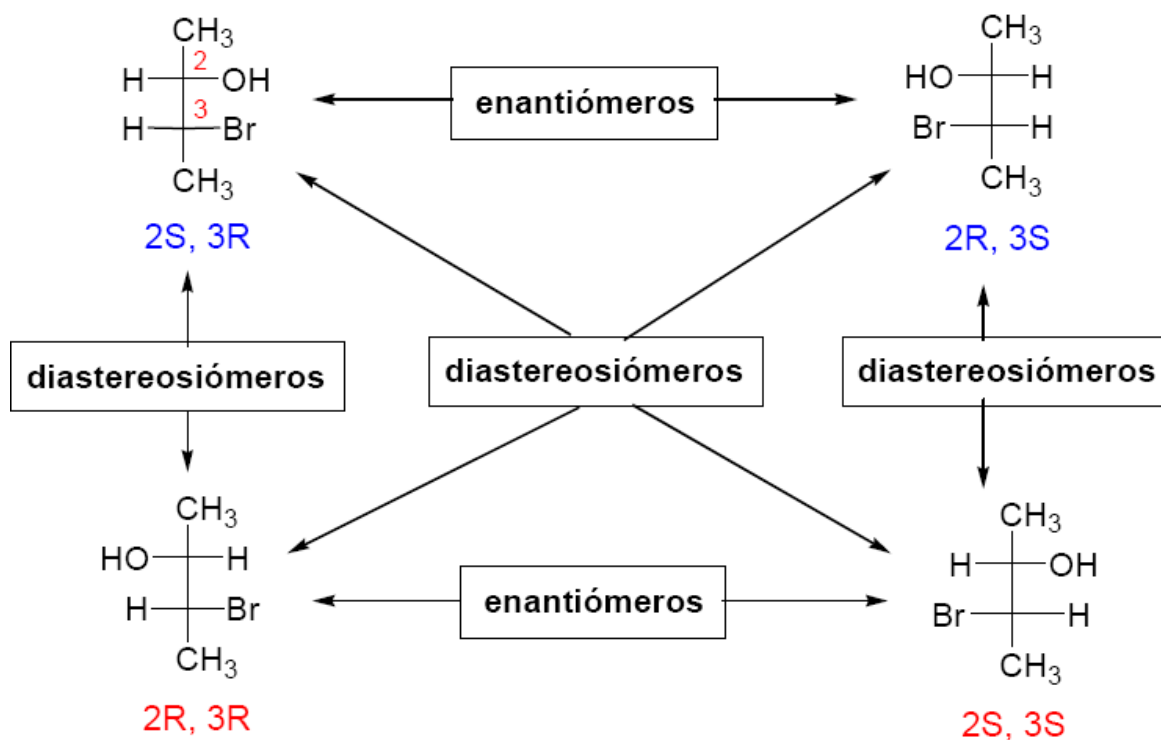
En **proyecciones de Fischer**: éste estableció que los centros quirales que presentaban configuración absoluta “R” o “S”, podían describirse con sus 4 sustituyentes dispuestos ortogonalmente.

Par poder identificar la estructura, según él debía cumplir que el sustituyente 4 esté en la vertical (lo más alejado), se estudia la orientación de los tres grupos de mayor prioridad y se identifica si es “R” o “S”. Si el sustituyente 4 no estuviera en la vertical hay que hacer un cambio y la configuración primitiva será la contraria.



6.5.- Moléculas con más de un centro quiral

Una molécula con n **estereocentros** tiene un máximo de 2^n **estereoisómeros**.



6.5.- Formas meso:

Las **formas meso** son aquellos enantiómeros que por compensación óptica intramolecular son ópticamente inactivos, luego para que la molécula presente formas meso, debe tener un número par de centros quirales y los sustituyentes de cada centro quiral deben ser iguales entre sí.

Los compuestos *meso* contienen un plano de simetría que divide la molécula en dos, de tal forma que una mitad es la imagen especular de la otra.

