# Tema 4. Introducció a la química orgànica

- 4.1. Introducció a la Química Orgànica
- 4.2. Propietats generals dels diferents tipus de compostos orgànics
- 4.3. Nucleòfil/electròfil i moviment d'electrons
- 4.4. Isòmers
  - 4.4.1. Definició i classificació dels isòmers
  - 4.4.2. Estereoisòmers òptics o enantiòmers
  - 4.5.3. Diastereoisòmers i formes *meso*
- 4.5. Introducció a les biomolècules

### Isòmers

Compostos que tenen la mateixa fórmula molecular però que difereixen en la manera com estan units entre si els àtoms (constitució) o en la disposició dels àtoms en l'espai (configuració)

**Constitucionals o Estructurals**Presenten diferent connectivitat entre els àtoms

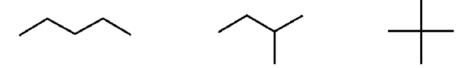
### Isòmers

### **Estereoisòmers**

Presenten la mateixa connectivitat entre els àtoms Però es diferencien en la disposició dels àtoms a l'espai

### Isòmers Constitucionals o Estructurals

• Isòmers constitucionals de cadena



Propietats Físiques i Químiques

**Semblants** 

• Isòmers constitucionals de posició

**Semblants** 

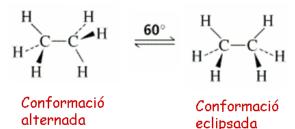
• Isòmers constitucionals de grup funcional

**Diferents** 

### Estereoisòmers

### Estereoisòmers conformacionals

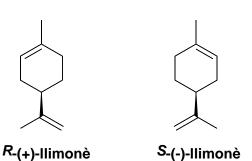
Generats per la rotació al voltant d'un enllaç senzill S'interconverteixen ràpidament a temperatura ambient No es poden separar



### • Estereoisòmers configuracionals

No s'interconverteixen. Es poden separar

• Estereoisòmers òptics o enantiòmers parella d'espècies moleculars que són imatges especulars l'una de l'altra i no són sobreposables



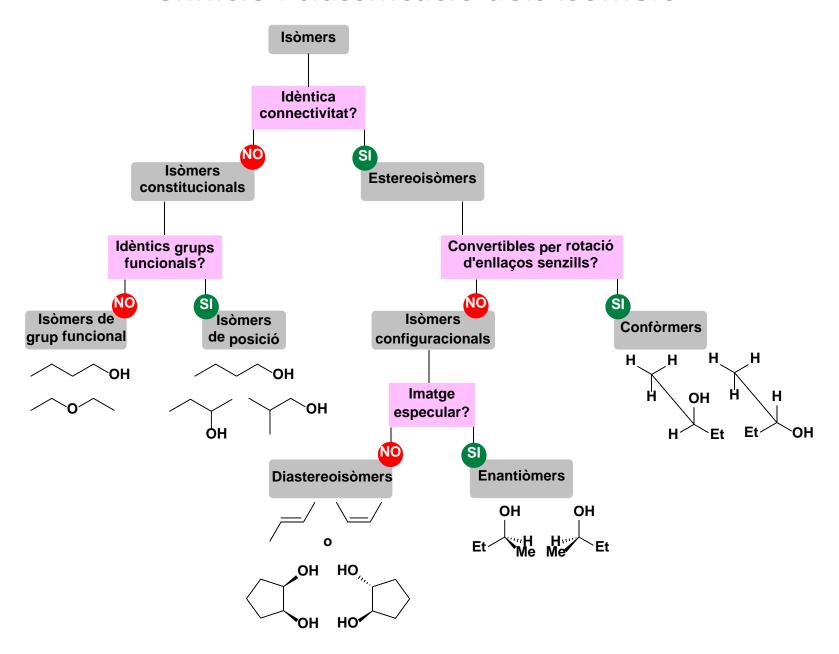
### Diastereoisòmers

estereoisòmers que no es relacionen entre ells com a imatges especulars

Olòr de taronia

**D**-galactosa

Olor de Ilimona



# **Propietats Químiques**

Els enantiòmers tenen idèntiques propietats químiques excepte quan interaccionen amb altres molècules quirals

Els receptors biològics són molècules quirals òpticament pures

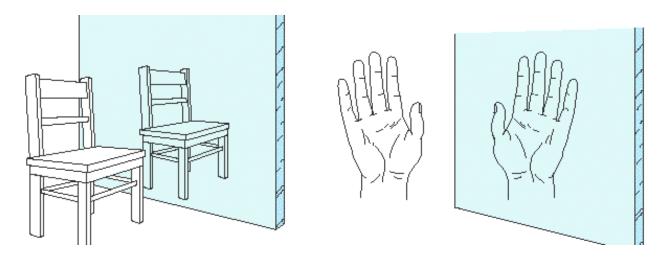
### (R)-talidomida

Compost amb efectivitat per combatre les nàusees

### (S)-talidomida

Compost amb propietats teratogèniques

Són imatges especulars (no són superposables)



**Aquiral (superposables)** 

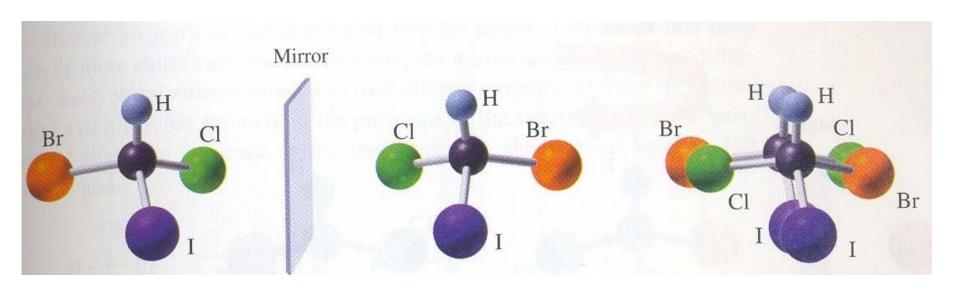
**Quiral (no superposables)** 

Una molècula és **quiral** si quan es representa en forma tridimensional, la molècula no es pot superposar a la seva imatge especular. Contràriament, quan una molècula es pot superposar a la seva imatge especular es diu que és **aquiral**.

La forma més segura per comprovar la quiralitat és examinar acuradament les imatges especulars des del punt de vista de la superposició.

Una molècula que tingui un pla de simetria o un centre d'inversió serà superposable a la seva imatge especular i, per tant, serà aquiral.

- La característica més comuna (però no l'única) que aporta quiralitat a una molècula és un àtom de carboni unit a quatre grups diferents.
- Els carbonis  $sp^3$  tenen geometria tetraèdrica i només existeixen dues maneres diferents de col·locar quatre substituents a les puntes d'un tetraedre. Les dues formes resultants són imatges especulars no superposables.
- Per passar d'una forma a l'altra només cal intercanviar la posició de dos dels substituents.



L'àtom de carboni tetraèdric que té els quatre substituents diferents pot ser anomenat carboni quiral o asimètric i es sol assenyalar mitjançant un asterisc.

OH
$$= H_{3}C - C + CH_{2}CH_{3}$$

$$H^{1} - CH_{2}CH_{3}$$

$$H_{3}CH_{2}C - CH_{2}CH_{3}$$

### **ENANTIÒMERS**

Estereoisòmers que es relacionen entre sí com un objecte i la seva imatge especular no superposables.

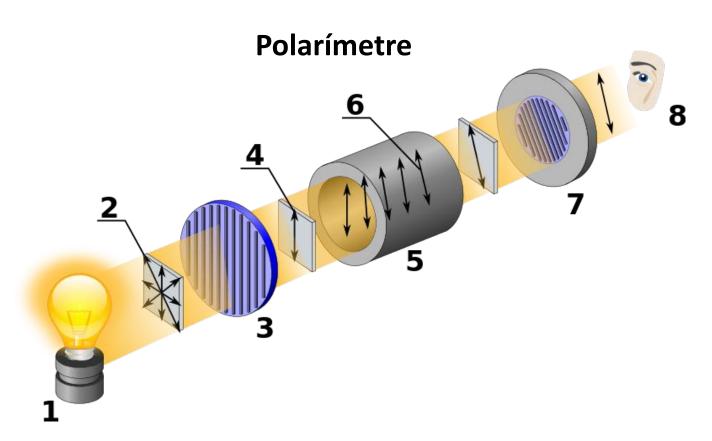
### **MESCLA RACÈMICA**

Mescles que contenen quantitats iguals dels dos enantiòmers

Els enantiòmers tenen les mateixes propietats físiques (punt de fusió, d'ebullició, solubilitat, etc.) excepte l'activitat òptica.

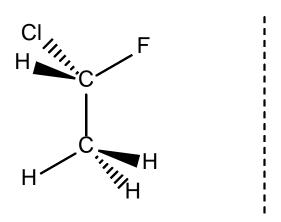
### **Activitat òptica**

Capacitat de fer rotar el pla de la llum polaritzada (propietat física derivada de la quiralitat)



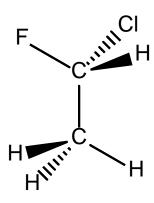
# Activitat òptica

Els enantiòmers giren el pla de la llum polaritzada en direccions oposades però amb els mateixos graus



d-1-cloro-1-fluoroetà

Dextrorotatori Rotació: +5,9°

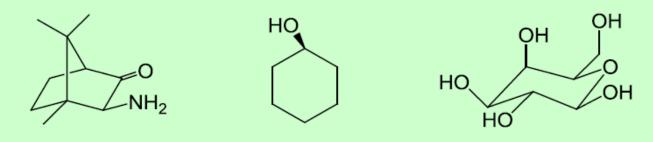


*I*-1-cloro-1-fluoroetà

Levorotatori Rotació: -5,9°

Les mescles racèmiques són òpticament inactives

Exercici 4.37. Marca amb un asterisc tots els estereocentres de les molècules que es mostren a continuació:



Exercici 4.37. Marca amb un asterisc tots els estereocentres de les molècules que es mostren a continuació:

No té cap estereocentre! Té un pla de simetria

**Enantiòmers:** isòmers que es relacionen com a imatge especular; parelles de compostos que no són superposables a les seves imatges especulars.

Quiral: diferent de la seva imatge especular; té un enantiòmer

Aquiral: idèntic a la seva imatge especular; no quiral

Tot compost quiral ha de tenir un enantiòmer. Qualsevol compost aquiral no pot tenir un enantiòmer.

L'enantiòmer és la imatge especular (no superposable) d'una molècula donada. Per tant per dibuixar l'enantiòmer tenim dues opcions:

(S)-Ibuprofè (forma activa)

Representar la imatge especular

(S)-2-butanol

Canviar la configuració absoluta de tots els estereocentres presents en la molècula (intercanviar la posició de dos dels substituents)

### Què són la (S) i la (R) que apareixen als noms??

El sistema més àmpliament acceptat per anomenar la configuració absoluta d'un centre estereogènic és la convenció de Cahn-Ingold-Prelog (CIP), en la que s'assigna a cada carboni asimètric la lletra R o S depenent de com estiguin col·locats els seus substituents.

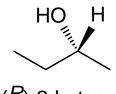
> Si una molècula és quiral i té un estereocentre amb configuració absoluta R, el seu enantiòmer tindrà l'estereocentre amb configuració absoluta S.

**ENANTIÒMERS** 

### Molècules originals

(S)-Ibuprofè (forma activa)

### **Imatge especular**



(R)-2-butanol

### "Intercanvi posicions"

(R)-2-butanol

(R)-Ibuprofè

àcid (2S,3S)-tartàric

(R)-Ibuprofè

àcid (2S,3S)-tartàric

# Configuració absoluta. Nomenclatura dels enantiòmers.

La configuració absoluta és la disposició exacta dels substituents al voltant d'un estereocentre. El sistema més àmpliament acceptat per anomenar la configuració absoluta d'un centre quiral és la convenció de Cahn-Ingold-Prelog, en la que s'assigna a cada carboni asimètric la lletra R o S depenent de com estiguin col·locats els seus substituents

1. Identifiqueu el/s estereocentre/s de la molècula

El fet que s'indiqui la disposició tridimensional dels substituents en una molècula no implica necessàriament que contingui estereocentres.

2. Assigneu prioritats als àtoms directament units al centre quiral. La major prioritat és per l'àtom amb el major nombre atòmic. En el cas que hi hagi isòtops d'un mateix element, cal utilitzar el nombre màssic per assignar-los prioritat.

Donat que el nombre atòmic de l'hidrogen és 1, sempre que aquest àtom estigui present com a substituent de l'estereocentre, serà el substituent de menor prioritat.

# Configuració absoluta. Nomenclatura dels enantiòmers.

3. Orienteu la molècula de manera que l'àtom o grup de menor prioritat es dirigeixi el més lluny possible de l'observador.

Ajudeu-vos dels models moleculars si us costa la visió tridimensional.

$$H_3C$$
 $NH_2$ 
 $2$ 

4. Determineu quin és l'ordre de prioritat dels substituents: si s'ordenen en ordre decreixent de prioritat  $(1 \rightarrow 2 \rightarrow 3)$  en el sentit de les agulles del rellotge la configuració absoluta és R, si l'ordre de prioritat  $1 \rightarrow 2 \rightarrow 3$  segueix el sentit contrari de les agulles del rellotge, la configuració absoluta és S.

# Configuració absoluta. Nomenclatura dels enantiòmers.

Si en el pas 2 hi ha dos o més àtoms del mateix tipus directament units al centre quiral, caldrà mirar quin d'ells té àtoms directament units a aquests primers amb major nombre atòmic per fer un desempat. El procés es repeteix fins que l'empat es trenca. Si la molècula conté dobles o triples enllaços, els substituents es conten dobles o triples, respectivament.

# Configuració absoluta. Nomenclatura dels enantiòmers.

Cal tenir en compte que ni el signe ni la magnitud de la rotació òptica donen informació sobre la configuració absoluta de les substàncies. Per tant, no hi ha cap relació entre la nomenclatura R o S (que ens indica un paràmetre estructural com és la configuració absoluta) i el fet que una substància sigui levorotatòria o dextrorotatòria (que ens indica informació sobre una de les propietats físiques de les molècules, l'activitat òptica).

Per tal de determinar la configuració absoluta d'un compost és generalment necessari obtenir l'estructura de raig-X del mateix.

# Configuració absoluta. Nomenclatura dels enantiòmers.

# Configuració absoluta. Nomenclatura dels enantiòmers.

Cal tenir en compte que ni el signe ni la magnitud de la rotació òptica donen informació sobre la configuració absoluta de les substàncies. Per tant, no hi ha cap relació entre la nomenclatura R o S (que ens indica un paràmetre estructural com és la configuració absoluta) i el fet que una substància sigui levorotatòria o dextrorotatòria (que ens indica informació sobre una de les propietats físiques de les molècules, l'activitat òptica).

Per tal de determinar la configuració absoluta d'un compost és generalment necessari obtenir l'estructura de raig-X del mateix.

Exercici 4.39. Indica si les frases a continuació són certes o falses:

- a) Els enantiòmers tenen el mateix punt d'ebullició
- b) L'enantiòmer amb configuració R d'una molècula quiral és sempre dextrògir
- c) Els enantiòmers poden presentar diferent activitat biològica degut a la quiralitat del centre actiu receptor
- d) Els enantiòmers tenen la mateixa densitat
- e) Els enantiòmers roten el pla de la llum polaritzada amb magnitud i signe diferent

Exercici 4.39. Indica si les frases a continuació són certes o falses:

- Cert a) Els enantiòmers tenen el mateix punt d'ebullició
- Fals b) L'enantiòmer amb configuració R d'una molècula quiral és sempre dextrògir
- Cert c) Els enantiòmers poden presentar diferent activitat biològica degut a la quiralitat del centre actiu receptor
- Cert d) Els enantiòmers tenen la mateixa densitat
- Fals e) Els enantiòmers roten el pla de la llum polaritzada amb magnitud i signe diferent magnitud igual i signe diferent

b) La convenció de Cahn-Ingold-Prelog (CIP), en la que s'assigna a cada carboni asimètric la lletra R o S depenent de com estiguin col·locats els seus substituents, ens informa sobre la configuració absoluta (informació estructural). Aquesta no té relació unívoca amb dextrògir/levògir que indica el sentit de rotació de la llum polaritzada (propietat física).

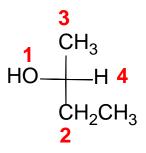
# **Projeccions de Fischer**

Projectar consisteix en dibuixar una molècula intrínsecament tridimensional en dues dimensions.

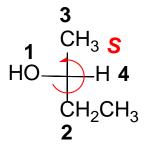
Per representar una molècula mitjançant una projecció de Fischer els quatre substituents del carboni es dibuixen en forma de creu amb el carboni quiral en el punt de intersecció. Les línies horitzontals representen els enllaços dirigits cap a l'observador, mentre que les línies verticals apunten cap a fora.

# **Projeccions de Fischer**

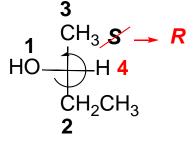
Per determinar la configuració absoluta en una projecció de Fischer, es pot fer directament en la projecció però cal tenir en compte que si el substituent de menor prioritat està en alguna de les posicions horitzontals, la configuració absoluta del compost serà la contrària a la que hem llegit a la projecció



1. Assignem prioritats

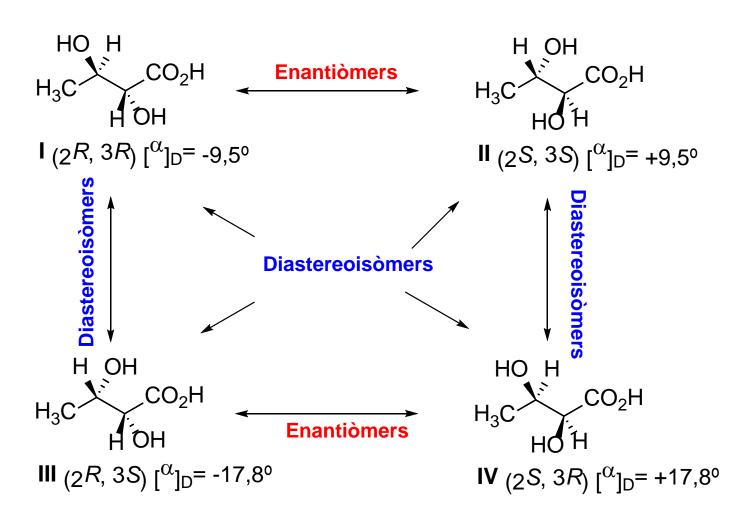


2. Mirem el sentit de rotació

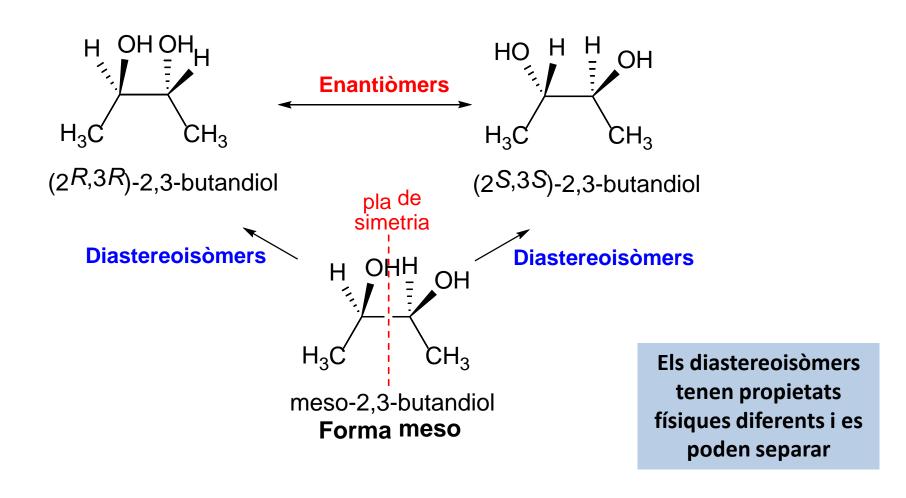


3. Si el substituent de menor prioritat està a la vertical la configuració absoluta és la que hem <sub>llegit</sub>, si està a l'horitzontal és la contrària

Nombre màxim d'estereoisòmers per a una molècula amb n carbonis quirals és 2<sup>n</sup>



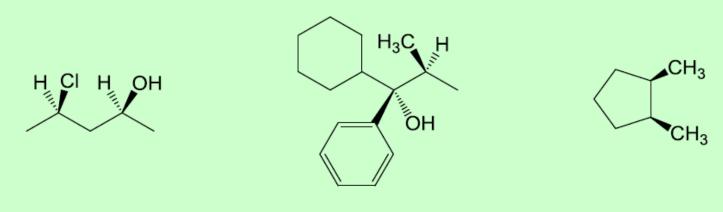
Nombre màxim d'estereoisòmers per a una molècula amb n carbonis quirals és 2<sup>n</sup>



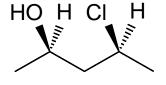
Exercici 4.40. Dibuixa, en cas que existeixin, l'enantiòmer i un diastereoisòmer de cada una de les estructures següents:



Exercici 4.40. Dibuixa, en cas que existeixin, l'enantiòmer i un diastereoisòmer de cada una de les estructures següents:



0



(2R,4S)-4-cloro-2-pentanol (imatge especular)

CI H HO H

**ENANTIÒMER** 

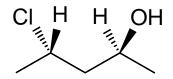
(2R,4S)-4-cloro-2-pentanol

("inversió dels 2C asimètrics")

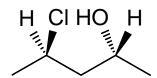
(2*S*,4*R*)-4-cloro-2-pentanol

OH

Té dos estereocentres

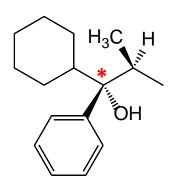


(2S,4S)-4-cloro-2-pentanol ("inversió del C asimètric 4")



**DIASTEREOISÒMER** 

(2R,4R)-4-cloro-2-pentanol ("inversió del C asimètric 2")



Té un únic estereocentre

# HO

Donat que té un únic estereocentre no té cap diastereoisòmer

**ENANTIÒMER** 

**DIASTEREOISÒMER** 

\*CH<sub>3</sub>

Té dos estereocentres i un pla de simetria FORMA MESO Les formes meso són aquirals per tant no tenen enantiòmer

CH<sub>3</sub>

CH<sub>3</sub>

CH<sub>3</sub>

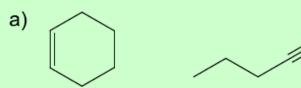
**ENANTIÒMER** 

**DIASTEREOISÒMER** 

("inversió un dels C asimètrics")

# Classificació dels isòmers

Exercici 4.41. Indica la relació d'isomeria que tenen els compostos a continuació (isòmers constitucionals, enantiòmers, diastereoisòmers, el mateix o cap):





# Classificació dels isòmers

Exercici 4.41. Indica la relació d'isomeria que tenen els compostos a continuació (isòmers constitucionals, enantiòmers, diastereoisòmers, el mateix o cap): a) b) Isòmers constitucionals de grup El mateix compost **funcional** c) d) OH OH OH ОН HO<sub>mm</sub>.  $HO_{IIIII}$ OH HO. **Diastereoisòmers** El mateix compost

## Exercicis extra estereoisomeria

Indiqueu la configuració absoluta de tots els carbonis asimètrics de la següent molècula:

$$HO_2C$$
  $H$   $H$   $C$   $CH_2CH_3$ 

Quin dels següents termes (enantiomers, diasteroisomers o el mateix compost) descriu la relació de la parella de compostos que es mostren a continuació?

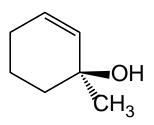
$$H_2N$$
  $H_3C$   $H_3$   $H_3C$   $H_3$   $H_3$   $H_3$   $H_3$   $H_3$   $H_2$ 

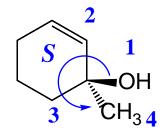
Dibuixeu l'estructura del (2R,3S)-2,3-dicloropentà, l'(S)-1-bromo-1-cloropropà i el meso-1,3-diclorociclopentà. Feu especial atenció a indicar adequadament l'estereoquímica tridimensionalment.

Dibuixeu en projecció de Fischer l'àcid (S)-2-hidroxibutanoic.

## Exercicis extra estereoisomeria

Indiqueu la configuració absoluta de tots els carbonis asimètrics de la següent molècula:





El substituent amb menor prioitat està orientat cap a nosaltres. Per tant la configuració absoluta és la contrària de la llegida.

Represento un altre conforme rotacional per poder determinar més fàcilment la configuració absoluta

# Exercicis extra estereoisomeria

Quin dels següents termes (enantiomers, diasteroisomers o el mateix compost) descriu la relació de la parella de compostos que es mostren a continuació?

#### Exercicis extra estereoisomeria

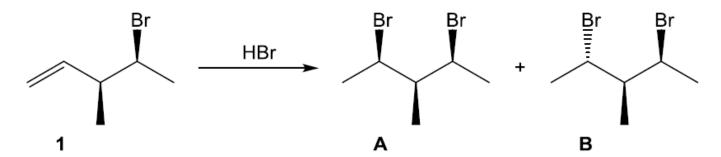
Dibuixeu l'estructura del (2R,3S)-2,3-dicloropentà, l'(S)-1-bromo-1-cloropropà i el meso-1,3-diclorociclopentà. Feu especial atenció a indicar adequadament l'estereoquímica tridimensionalment.

Dibuixeu en projecció de Fischer l'àcid (S)-2-hidroxibutanoic.

$$CO_2H$$
 $HO$ 
 $H$ 
 $H_3CH_2C$ 

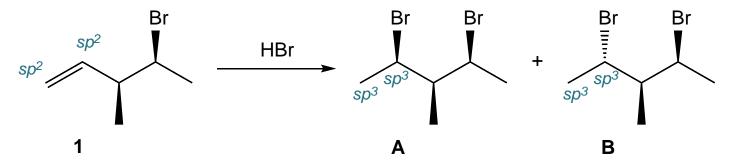
#### Part Recuperable

R1) (10 punts) Quan el (3S,4S)-4-bromo-3-metil-1-pentè (1) es fa reaccionar amb àcid bromhídric s'obtenen els dos estereoisòmers A i B que es mostren a continuació.



- a) La reacció representada és una reacció d'addició. Indica els canvis d'hibridació i geometria que tenen lloc al passar de reactius a productes.
- b) Quina relació d'estereoisomeria existeix entre A i B?
- c) Un cop aïllats i separats els dos compostos A i B es mesura la seva activitat òptica mitjançant un polarímetre. Un dels dos compostos mostra una activitat òptica de -26º, mentre que l'altre no presenta activitat òptica. Assigna cada valor al compost corresponent i justifica la teva resposta.
- d) Dibuixa i l'enantiòmer del reactiu 1 i anomena'l.
- e) Si el producte de partida 1 es fa reaccionar amb etòxid sòdic té lloc una reacció de substitució nucleòfila. Indica quin és el nucleòfil i l'electròfil d'aquesta reacció i marca amb la corresponent fletxa el moviment d'electrons.

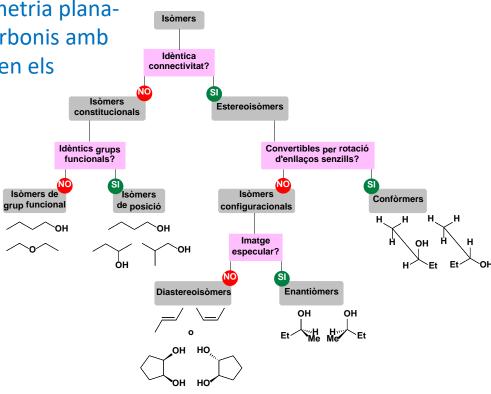
a) La reacció representada és una reacció d'addició. Indica els canvis d'hibridació i geometria que tenen lloc al passar de reactius a productes.



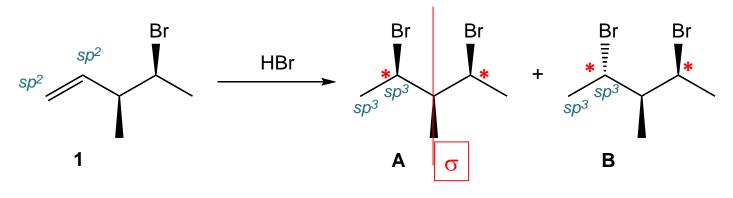
Dos carbonis amb hibridació  $sp^2$ , amb geometria planatrigonal, en el reactiu es transformen en carbonis amb hibridació  $sp^3$ , amb geometria tetraèdrica, en els productes

**b)** Quina relació d'estereoisomeria existeix entre **A** i **B**?

A i B són diastereisòmers.



c) Un cop aïllats i separats els dos compostos A i B es mesura la seva activitat òptica mitjançant un polarímetre. Un dels dos compostos mostra una activitat òptica de -26º, mentre que l'altre no presenta activitat òptica. Assigna cada valor al compost corresponent i justifica la teva resposta.



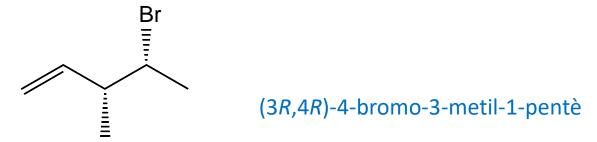
Forma meso (aquiral)

$$[\alpha]^D = 0_{\overline{0}}$$

Compost quiral

$$[\alpha]_{D} = -26^{\circ}$$

d) Dibuixa l'enantiòmer del reactiu 1 i anomena'l.



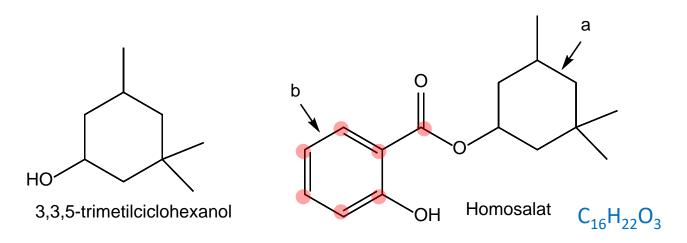
**e)** Si el producte de partida **1** es fa reaccionar amb etòxid sòdic té lloc una reacció de substitució nucleòfila. Indica quin és el nucleòfil i l'electròfil d'aquesta reacció i marca amb la corresponent fletxa el moviment d'electrons.

Prova de la part recuperable de Química. Grau de Biotecnologia.		22/6/2	2016
COGNOMS	NOM	DNI	

3) (10 punts) En el camp de la cosmètica, el 3,3,5-trimetilciclohexanol és un compost d'interès com a fragància i com a producte de partida per a la síntesi d'èsters actius com l'Homosalat, un èster de l'àcid salicílic que s'utilitza en les cremes protectores per absorbir els rajos UVB.

- a) Doneu la fórmula molecular de l'Homosalat.
- **b)** Quants carbonis amb hibridació  $sp^2$  té l'Homosalat?
- c) Indiqueu quins orbitals se solapen per formar els dos enllaços a i b marcats amb una fletxa a l'estructura de l'Homosalat.
- d) Dibuixeu un isòmer constitucional de posició i un isòmer constitucional de grup funcional del 3,3,5-trimetilciclohexanol.
- e) El 3,3,5-trimeticlciclohexanol té dos estereocentres, marqueu-los a l'estructura amb un asterisc, dibuixeu tots els possibles estereoisòmers d'aquest compost i indiqueu la relació d'isomeria que existeix entre ells (enantiòmers diastereoisòmers).

a) Doneu la fórmula molecular de l'Homosalat.



**b)** Quants carbonis amb hibridació sp² té l'Homosalat?

L'homosalat té 7 carbonis amb hibridació  $sp^2$ .

**c)** Indiqueu quins orbitals se solapen per formar els dos enllaços **a** i **b** marcats amb una fletxa a l'estructura de l'Homosalat.

L'enllaç a es forma per solapament de dos orbitals  $sp^3$ . L'enllaç b es forma pel solapament de dos orbitals  $sp^2$ .

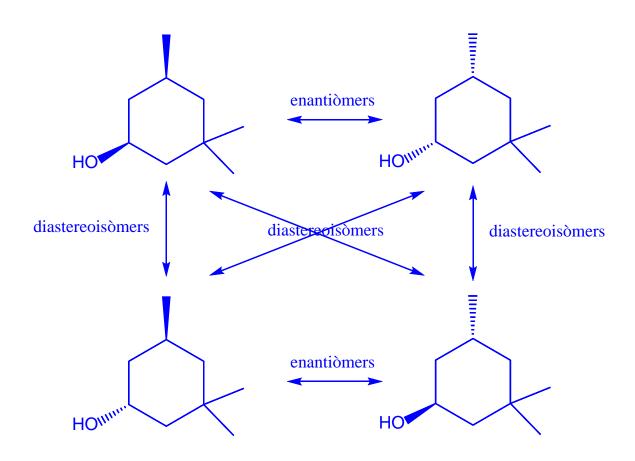
**d)** Dibuixeu un isòmer constitucional de posició i un isòmer constitucional de grup funcional del 3,3,5-trimetilciclohexanol.

3,3,5-trimetilciclohexanol

isòmer constitucional de posició

isòmers constitucional de grup funcional

e) El 3,3,5-trimeticlciclohexanol té dos estereocentres, marqueu-los a l'estructura amb un asterisc, dibuixeu tots els possibles estereoisòmers d'aquest compost i indiqueu la relació d'isomeria que existeix entre ells (enantiòmers – diastereoisòmers).



f) L'Homosalat es pot sintetitzar segons la reacció que es mostra a continuació. Dibuixa els parells d'electrons no compartits sobre els heteroàtoms en les estructures dels reactius, intermedis i productes de la reacció. Indica quin és el nucleòfil i l'electròfil en la primera etapa d'aquesta reacció i marca amb la corresponent fletxa el moviment dels electrons en les dues etapes.

Prova de Química. Grau de Biotecnologia 20/12/20	16
COGNOMS	

#### Part Recuperable

R1) (10 punts) Considereu la reacció següent:

- a) Dibuixeu els compostos 1 i 2 utilitzant les estructures de línies i angles, i indiqueu amb un asterisc els carbonis asimètrics.
- b) Utilitzant projeccions de Fisher dibuixeu: (i) la forma meso de 1; (ii) dos diastereoisòmers de 2.
- c) Classifiqueu com a primaris, secundaris o terciaris els grups hidroxil de 1.
- d) Dibuixeu i anomeneu el compost que s'obtindria en tractar 2 amb NaOH.

R1) (10 punts) Considereu la reacció següent:

a) Dibuixeu els compostos 1 i 2 utilitzant les estructures de línies i angles, i indiqueu amb un asterisc els carbonis asimètrics.

b) Utilitzant projeccions de Fisher dibuixeu: (i) la forma meso de 1; (ii) dos diastereoisòmers de 2.

#### Forma meso de 1

Dos possibles diastereoisòmers de 2

c) Classifiqueu com a primaris, secundaris o terciaris els grups hidroxil de 1.

d) Dibuixeu i anomeneu el compost que s'obtindria en tractar 2 amb NaOH.

$$HO \xrightarrow{OH} OH + NaOH \longrightarrow HO \xrightarrow{OH} O^{\Theta} Na^{\Theta} + H_2O$$

2,3,4-trihidroxibutanoat de sodi