

Continguts i Pautes

Sessió de teoria del 04/05/2021

Contingut

De: 6.2.6.1 Notació estereoquímica (des de símbol de quiralitat configuracional, geometria octaèdrica)

Fins: 6.2.6.1 Notació estereoquímica (fins símbols de quiralitat no configuracional)

Pautes

De: exercici 6.24
Fins: exercici 6.26

Alfonso Polo Ortiz
Departament de Química (Química Inorgànica)
Universitat de Girona



© Alfonso Polo Ortiz [Nom del titular dels drets d'explotació], 2021
Els continguts d'aquest document (excepte textos i imatges no creats per l'autor) estan subjectes a la llicència de Creative Commons: [Reconeixement-NoComercial-CompartirIgual 4.0](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/)

Exercici 6.24. Dibuixa les estructures dels diferents estereoisòmers dels següents compostos. Relacionals entre ells. Assigna'ls-hi els símbols polièdrics i índexs de configuració. Si és el cas, determina el seu símbol de quiralitat configuracional.

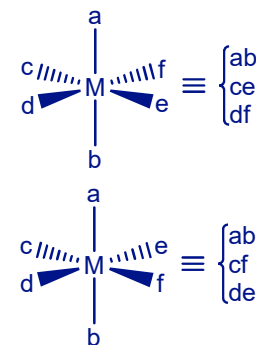
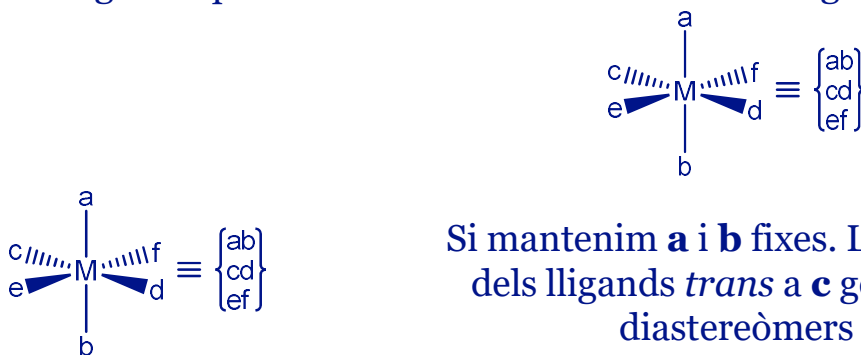
- a) $\text{Na}[\text{Co}(\text{CH}_3\text{NH}_2)_2(\text{CN})_2(\text{OH})_2]$
b) $[\text{CoBrCl}(\text{NH}_3)(\text{H}_2\text{O})\text{py}]$ (py = piridina)

Resposta: a) (OC-6-32), (OC-6-22), (OC-6-33), (OC-6-13) i (OC-6-12), el primer d'ells com parell d'enantiòmers. b) 15 parells d'enantiòmers, diastereòmers entre ells.

El mètode de *Bailar*

Mètode que permet conèixer el nombre d'estereoisòmers que presenta un complex octaèdric, segons la seva estequiometria i mitjançant la construcció d'una llista sistemàtica.

L'estereoquímica del complex es descriu mitjançant una matriu 3 x 2 on cada una de les tres files conté els lligands que es troben mútuament en *trans*. e.g. Complex amb 6 lligands diferents



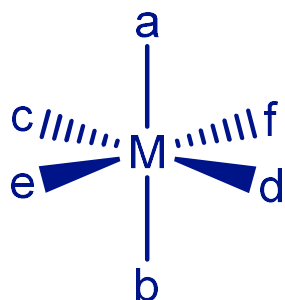
Si es repeteix el mateix procés per cada lligand que pot estar en *trans* a **a** (ligand de referència), obtindrem:
5 lligands (**b**, **c**, **d**, **e**, i **f**) x 3 diastereòmers per cada lligand = 15 diastereòmers.

Exercici 6.24. Dibuixa les estructures dels diferents estereoisòmers dels següents compostos. Relacionals entre ells. Assigna'ls-hi els símbols polièdrics i índexs de configuració. Si és el cas, determina el seu símbol de quiralitat configuracional.

- a) $\text{Na}[\text{Co}(\text{CH}_3\text{NH}_2)_2(\text{CN})_2(\text{OH})_2]$
b) $[\text{CoBrCl}(\text{NH}_3)(\text{H}_2\text{O})\text{py}]$ (py = piridina)

Resposta: a) (OC-6-32), (OC-6-22), (OC-6-33), (OC-6-13) i (OC-6-12), el primer d'ells com parell d'enantiòmers. b) 15 parells d'enantiòmers, diastereòmers entre ells.

El mètode de *Bailar*



5 lligands (**b**, **c**, **d**, **e**, i **f**) x 3 diastereòmers per cada lligand = 15 diastereòmers

Totes aquestes combinacions es poden posar en forma de taula:

	A	B	C
1	ab cd ef	ab ce df	ab cf de
2	ac bd ef	ac be df	ac bf de
3	ad bc ef	ad be cf	ad bf ce
4	ae bc df	ae bd cf	ae bf cd
5	af bc de	af bd ce	af be cd

Cap d'ells té σ o i



Tots són quirals (C_1)
(parells d'enantiòmers)



$15 \times 2 = 30$
estereoisòmers

Exercici 6.24. Dibuixa les estructures dels diferents estereoisòmers dels següents compostos. Relacionals entre ells. Assigna'ls-hi els símbols polièdrics i índexs de configuració. Si és el cas, determina el seu símbol de quiralitat configuracional.

- a) $\text{Na}[\text{Co}(\text{CH}_3\text{NH}_2)_2(\text{CN})_2(\text{OH})_2]$
b) $[\text{CoBrCl}(\text{NH}_3)(\text{H}_2\text{O})\text{py}]$ (py = piridina)

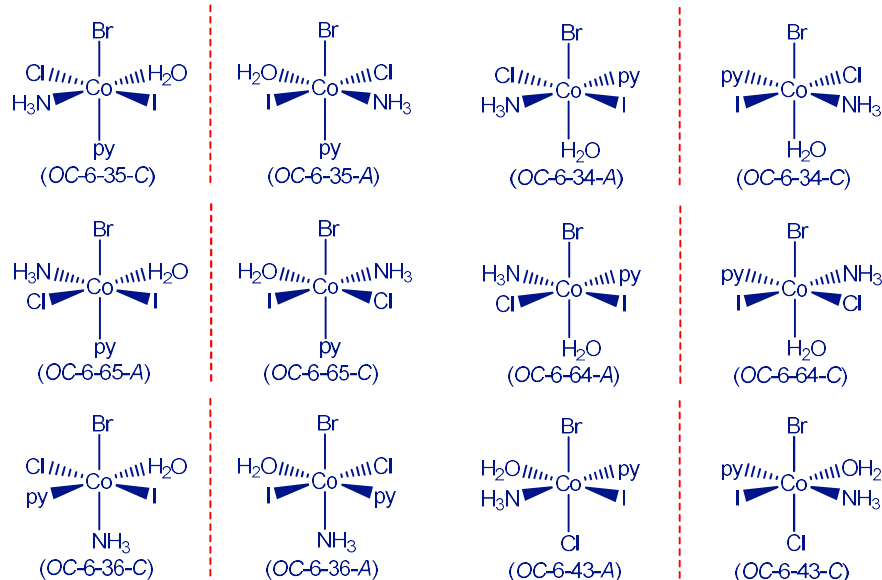
Resposta: a) (OC-6-32), (OC-6-22), (OC-6-33), (OC-6-13) i (OC-6-12), el primer d'ells com parell d'enantiòmers. b) 15 parells d'enantiòmers, diastereòmers entre ells.

$\text{M}(\text{L}_a)(\text{L}_b)(\text{L}_c)(\text{L}_d)(\text{L}_e)(\text{L}_f) \rightarrow 15 \text{ parells d'enantiòmers}$

1.- $Z_{\text{I}} = 53 > Z_{\text{Br}} = 35 > Z_{\text{Cl}} = 17 > Z_{\text{O}} = 8 > Z_{\text{N}} = 7$

2.- py \rightarrow N tres enllaços amb C ($Z=6$); $\text{NH}_3 \rightarrow$ N tres enllaços amb H ($Z=1$)

b)

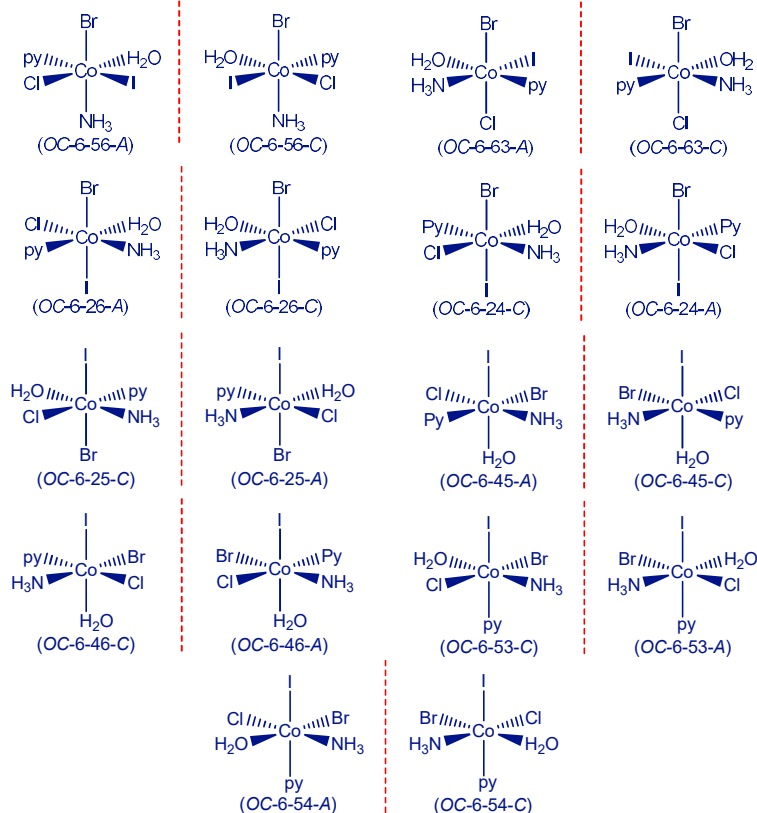


Exercici 6.24. Dibuixa les estructures dels diferents estereoisòmers dels següents compostos. Relacionals entre ells. Assigna'ls-hi els símbols polièdrics i índexs de configuració. Si és el cas, determina el seu símbol de quiralitat configuracional.

- a) $\text{Na}[\text{Co}(\text{CH}_3\text{NH}_2)_2(\text{CN})_2(\text{OH})_2]$
b) $[\text{CoBrCl}(\text{NH}_3)(\text{H}_2\text{O})\text{py}]$ (py = piridina)

Resposta: a) (OC-6-32), (OC-6-22), (OC-6-33), (OC-6-13) i (OC-6-12), el primer d'ells com parell d'enantiòmers. b) 15 parells d'enantiòmers, diastereòmers entre ells.

b)



15 parells d'enantiòmers

(OC-6-24)
(OC-6-25)
(OC-6-26)
(OC-6-34)
(OC-6-35)
(OC-6-36)
(OC-6-43)
(OC-6-45)
(OC-6-46)
(OC-6-53)
(OC-6-54)
(OC-6-63)
(OC-6-64)
(OC-6-65)

Exercici 6.24. Dibuixa les estructures dels diferents estereoisòmers dels següents compostos. Relacionals entre ells. Assigna'ls-hi els símbols polièdrics i índexs de configuració. Si és el cas, determina el seu símbol de quiralitat configuracional.

- a) $\text{Na}[\text{Co}(\text{CH}_3\text{NH}_2)_2(\text{CN})_2(\text{OH})_2]$
b) $[\text{CoBrCl}(\text{NH}_3)(\text{H}_2\text{O})\text{py}]$ (py = piridina)

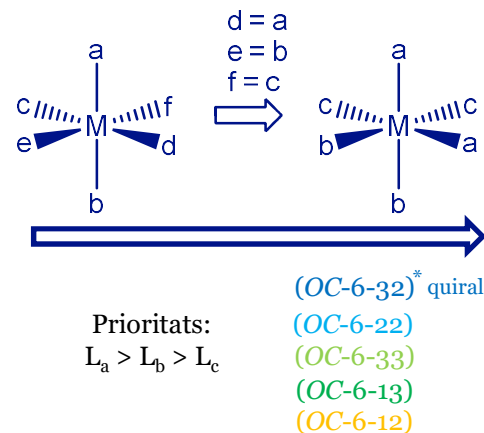
Resposta: a) (OC-6-32), (OC-6-22), (OC-6-33), (OC-6-13) i (OC-6-12), el primer d'ells com parell d'enantiòmers. b) 15 parells d'enantiòmers, diastereòmers entre ells.



El mètode de *Bailar*

a)

	A	B	C
1	ab cd ef	ab ce df	ab cf de
2	ac bd ef	ac be df	ac bf de
3	ad bc ef	ad be cf	ad bf ce
4	ae bc df	ae bd cf	ae bf cd
5	af bc de	af bd ce	af be cd



5 diastereòmers \rightarrow 6 estereoisòmers

	A	B	C
1	ab cd ef	ab ce df	ab cf de
2	ac bd ef	ac be df	ac bf de
3	ad bc ef	ad be cf	ad bf ce
4	ae bc df	ae bd cf	ae bf cd
5	af bc de	af bd ce	af be cd

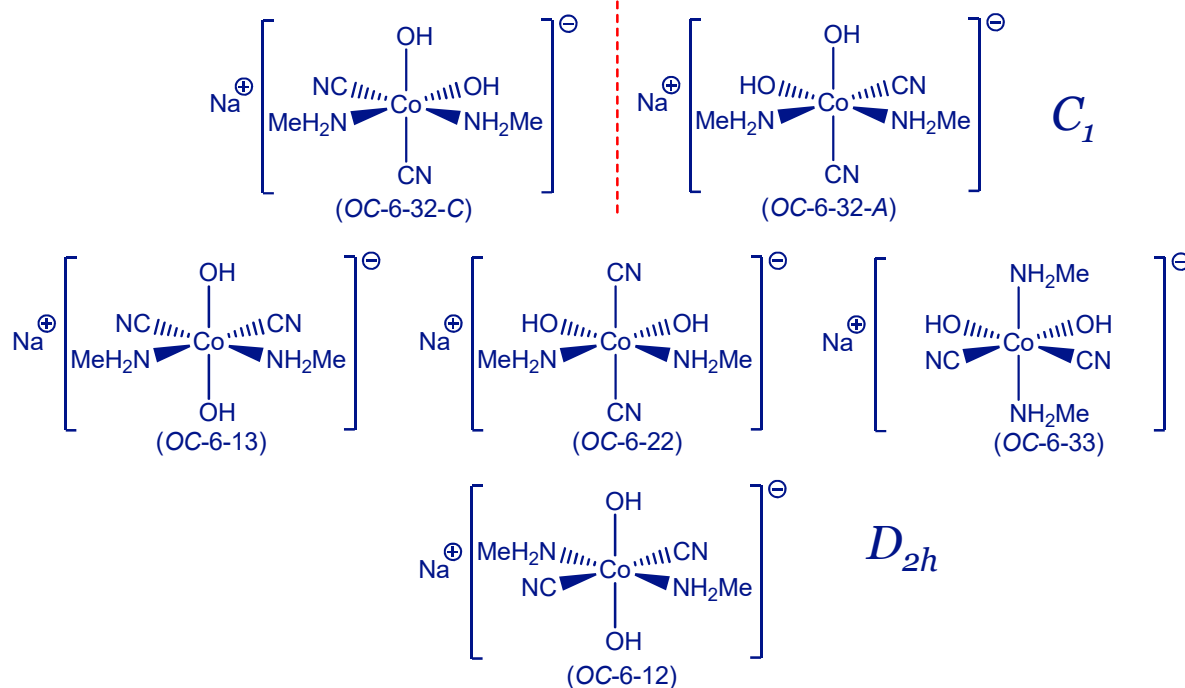
Exercici 6.24. Dibuixa les estructures dels diferents estereoisòmers dels següents compostos. Relacionals entre ells. Assigna'ls-hi els símbols polièdrics i índexs de configuració. Si és el cas, determina el seu símbol de quiralitat configuracional.

- a) $\text{Na}[\text{Co}(\text{CH}_3\text{NH}_2)_2(\text{CN})_2(\text{OH})_2]$
b) $[\text{CoBrCl}(\text{NH}_3)(\text{H}_2\text{O})\text{py}]$ (py = piridina)

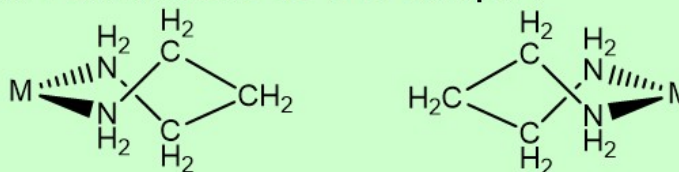
Resposta: a) (OC-6-32), (OC-6-22), (OC-6-33), (OC-6-13) i (OC-6-12), el primer d'ells com parell d'enantiòmers. b) 15 parells d'enantiòmers, diastereòmers entre ells.

a)

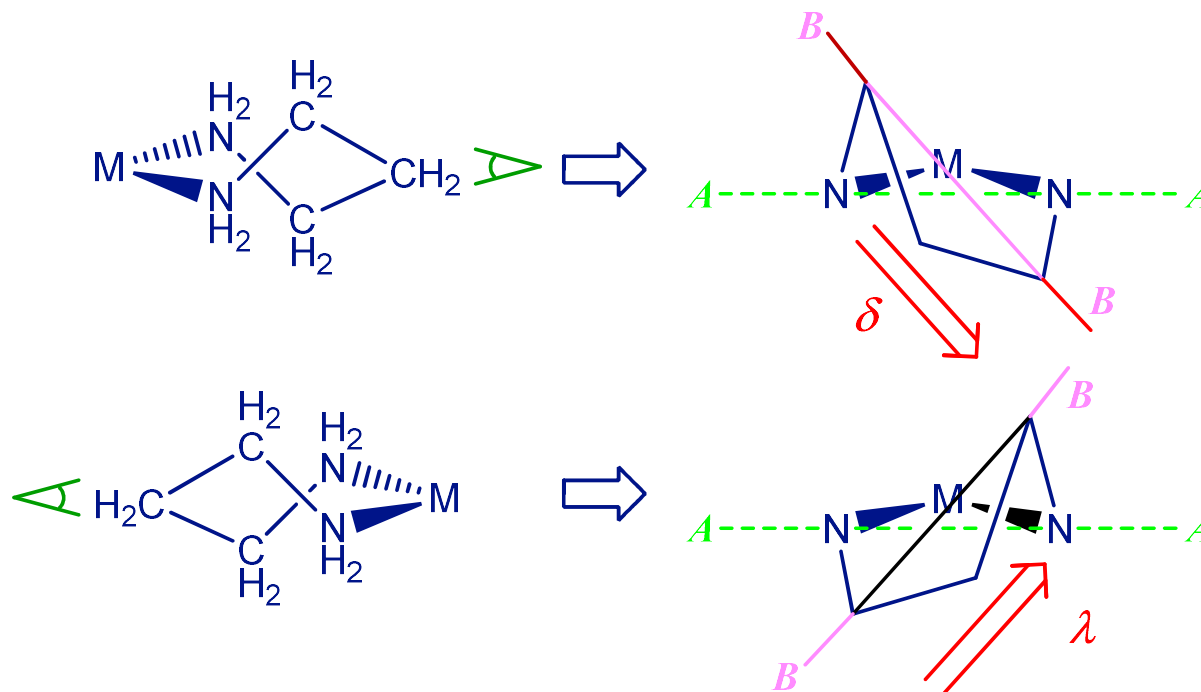
$$Z_{\text{O}} = 8 > Z_{\text{N}} = 6 > Z_{\text{N}} = 6$$



Exercici 6.25. Els cicles quelats de 6 membres també poden aparèixer com dos enantiòmers. Assigna el símbol de quiralitat conformational als dos exemples següents que compten amb un lligand 1,3-propilendiamina en conformació de bot obliqua:

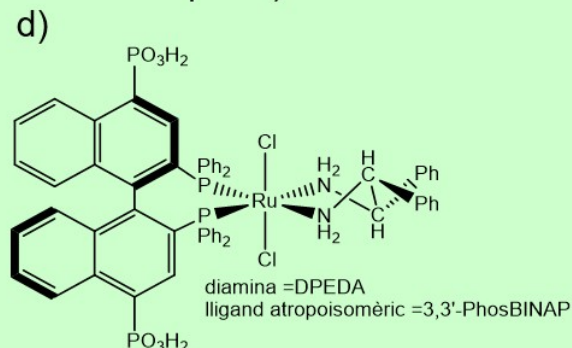
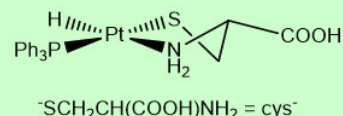


Resposta: δ i λ respectivament



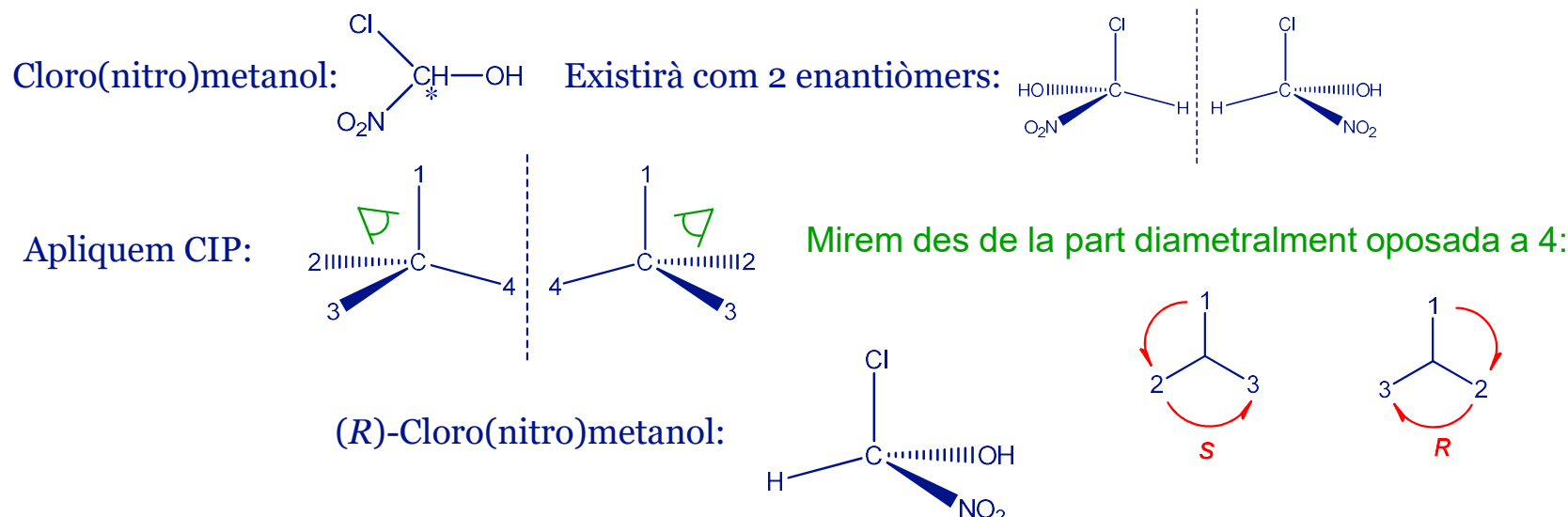
Exercici 6.26. Dibuixa les estructures dels dos primers compostos i estableix la notació estereoquímica i la fórmula dels tercer i quart:

- a) (*R*)-cloro(nitro)metanol
b) (*C*)-[Co(NH₃)₂(NO)₂(NO₂)₂] (NO₂ = unit al metall pel N)
c)



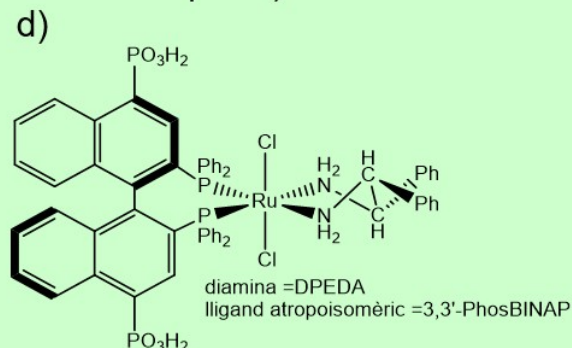
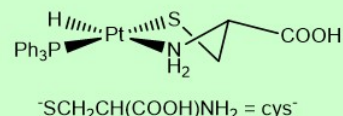
Resposta: c) (*SP*-4-2)-[Pt((δ ,*S*)-cys- κ^2 N,*S*)(H)(PPh₃)]. d) (*OC*-6-13)-[RuCl₂((δ ,*S*,*S*)-DPEDA- κ^2 N)((*R*_a)-3,3'-PhosBINAP- κ^2 P)].

a)



Exercici 6.26. Dibuixa les estructures dels dos primers compostos i estableix la notació estereoquímica i la fórmula dels tercer i quart:

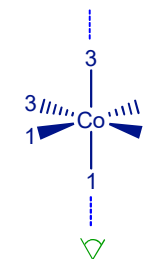
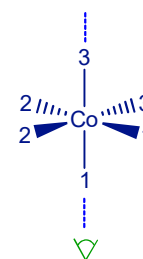
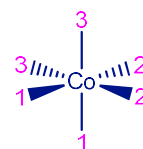
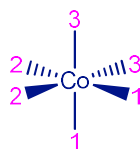
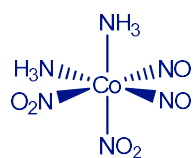
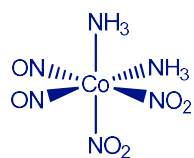
- a) (*R*)-cloro(nitro)metanol
b) (*C*)-[Co(NH₃)₂(NO)₂(NO₂)₂] (NO₂ = unit al metall pel N)
c)



Resposta: c) (*SP*-4-2)-[Pt((δ ,*S*)-cys- κ^2 N,*S*)(H)(PPh₃)]. d) (*OC*-6-13)-[RuCl₂((δ ,*S*,*S*)-DPEDA- κ^2 N)((*R*_a)-3,3'-PhosBINAP- κ^2 P)].

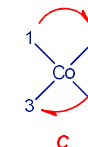
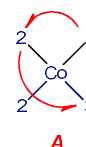
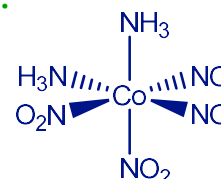
b)

[Co(NH₃)₂(NO)₂(NO₂)₂]: Per poder ser quiral no pot tenir lligands iguals en *trans*



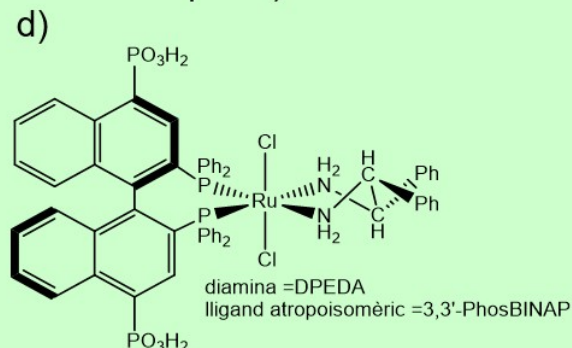
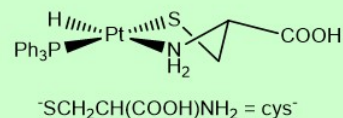
Apliquem CIP, definim l'eix de referència,
i observem des del substituent amb màxima prioritat:

(*C*)-[Co(NH₃)₂(NO)₂(NO₂)₂]:



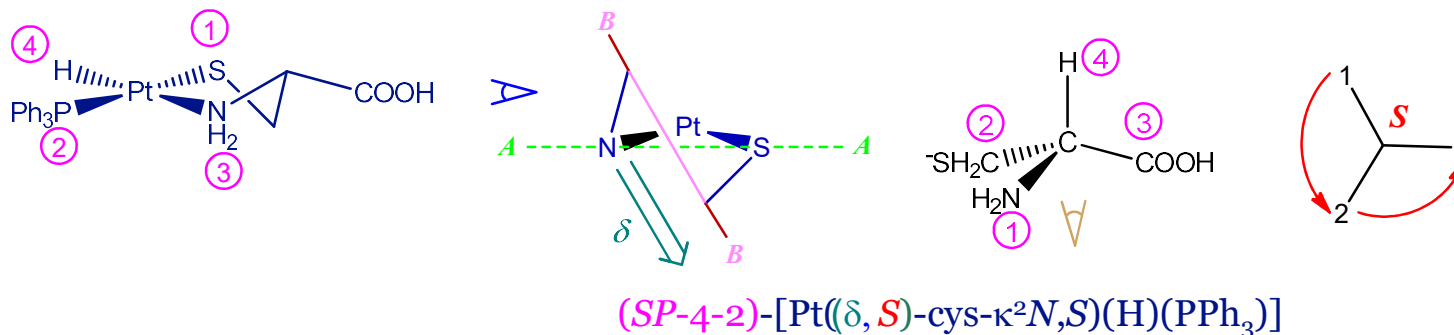
Exercici 6.26. Dibuixa les estructures dels dos primers compostos i estableix la notació estereoquímica i la fórmula dels tercer i quart:

- a) (*R*)-cloro(nitro)metanol
b) (*C*)-[Co(NH₃)₂(NO)₂(NO₂)₂] (NO₂ = unit al metall pel N)
c)



Resposta: c) (*SP*-4-2)-[Pt((δ ,*S*)-*cys*- κ^2 N,*S*)(H)(PPh₃)]. d) (*OC*-6-13)-[RuCl₂((δ ,*S*,*S*)-DPEDA- κ^2 N)((*R_a*)-3,3'-PhosBINAP- κ^2 P)].

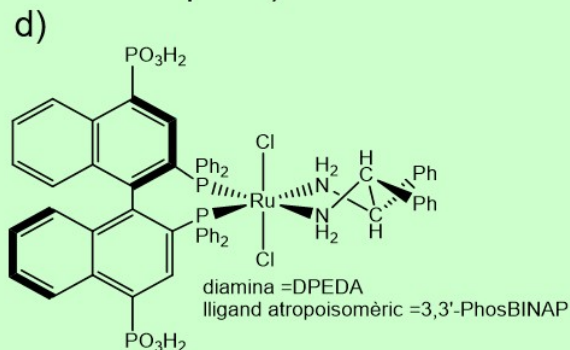
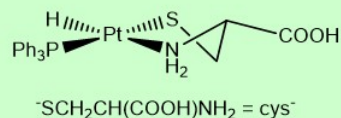
c)



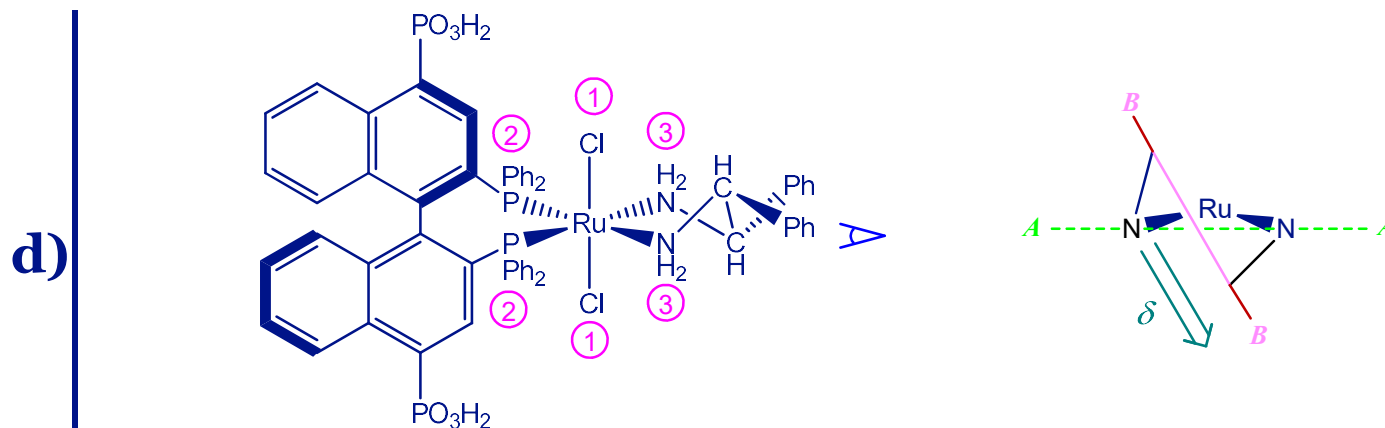
Aplicuem CIP als lligands, es mira l'àtom central des del cicle quelat, es torna a aplicar CIP al carboni quiral, i es mira des de la posició contrària a 4.

Exercici 6.26. Dibuixa les estructures dels dos primers compostos i estableix la notació estereoquímica i la fórmula dels tercer i quart:

- a) (*R*)-cloro(nitro)metanol
b) (*C*)-[Co(NH₃)₂(NO)₂(NO₂)₂] (NO₂ = unit al metall pel N)
c)



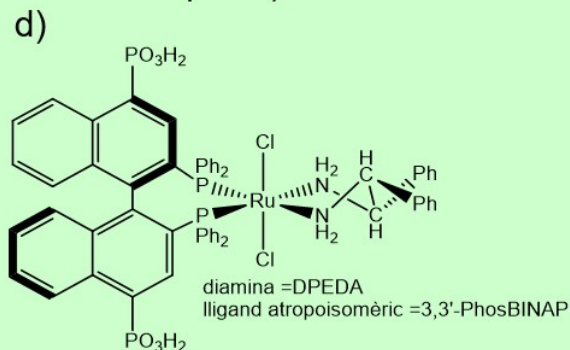
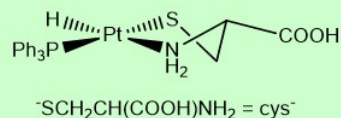
Resposta: c) (*SP*-4-2)-[Pt((δ ,*S*)-cys- κ^2 N,*S*)(H)(PPh₃)]. d) (*OC*-6-13)-[RuCl₂((δ ,*S*,*S*)-DPEDA- κ^2 N)((*R*_a)-3,3'-PhosBINAP- κ^2 P)].



S'aplica CIP als lligands → (*OC*-6-13)- Es mira l'àtom central des del cicle quelat → [RuCl₂((δ ,

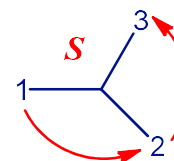
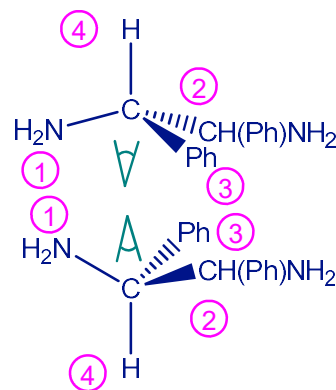
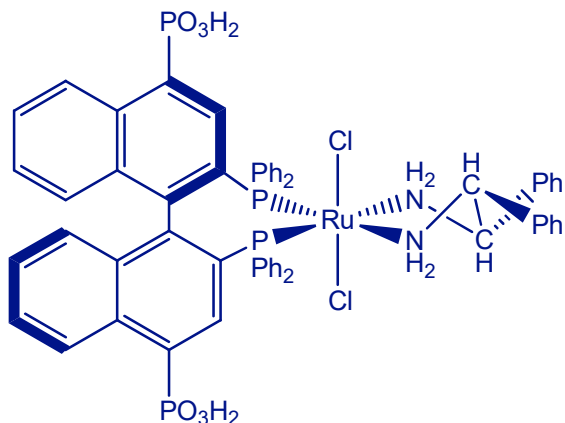
Exercici 6.26. Dibuixa les estructures dels dos primers compostos i estableix la notació estereoquímica i la fórmula dels tercer i quart:

- a) (*R*)-cloro(nitro)metanol
b) (*C*)-[Co(NH₃)₂(NO)₂(NO₂)₂] (NO₂ = unit al metall pel N)
c)



Resposta: c) (*SP*-4-2)-[Pt((δ ,*S*)-cys- κ^2 N,*S*)(H)(PPh₃)]. d) (*OC*-6-13)-[RuCl₂((δ ,*S*,*S*)-DPEDA- κ^2 N)((*R*_a)-3,3'-PhosBINAP- κ^2 P)].

d)

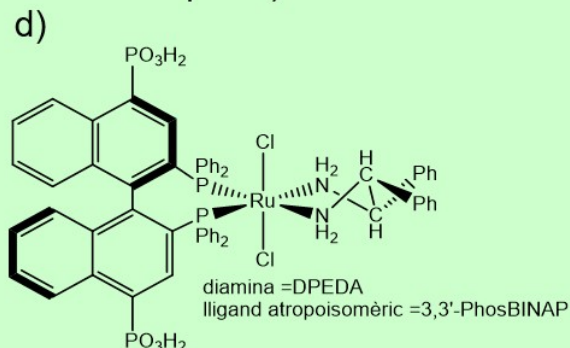
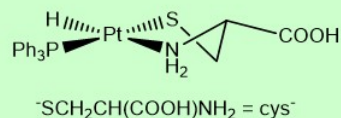


→ *S,S*-DPEDA- κ^2 N)

Es torna a aplicar CIP als carbonis quirals i es mira des de la posició contraria a 4

Exercici 6.26. Dibuixa les estructures dels dos primers compostos i estableix la notació estereoquímica i la fórmula dels tercer i quart:

- a) (*R*)-cloro(nitro)metanol
b) (*C*)-[Co(NH₃)₂(NO)₂(NO₂)₂] (NO₂ = unit al metall pel N)
c)



Resposta: c) (*SP*-4-2)-[Pt((δ ,*S*)-cys- κ^2 N,*S*)(H)(PPh₃)]. d) (*OC*-6-13)-[RuCl₂((δ ,*S*,*S*)-DPEDA- κ^2 N)((*R_a*)-3,3'-PhosBINAP- κ^2 P)].

