

# 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

# Definició i classificació dels isòmers

## 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)

### Isòmers

#### **Constitucionals o Estructurals**

Presenten diferent connectivitat entre els àtoms

#### **Estereoisòmers**

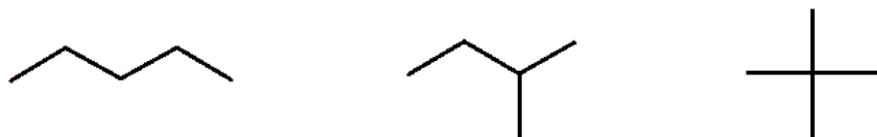
Presenten la mateixa connectivitat entre els àtoms

Però es diferencien en la disposició dels àtoms a l'espai

# Definició i classificació dels isòmers

## *Isòmers Constitucionals o Estructurals*

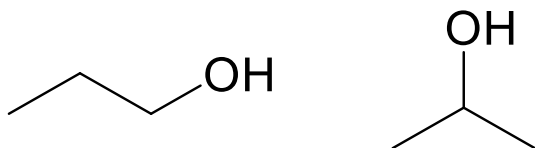
- Isòmers constitucionals de cadena



Propietats Físiques i  
Químiques

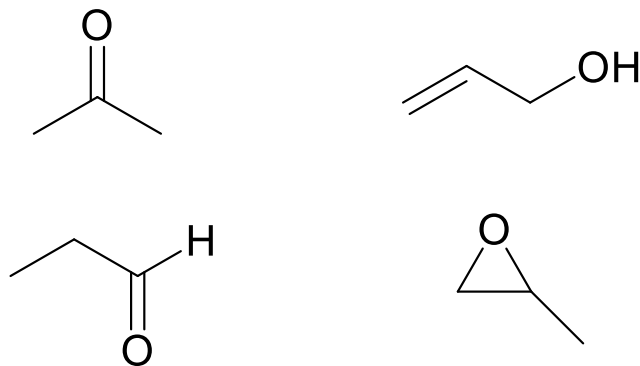
Semblants

- Isòmers constitucionals de posició



Semblants

- Isòmers constitucionals de grup funcional



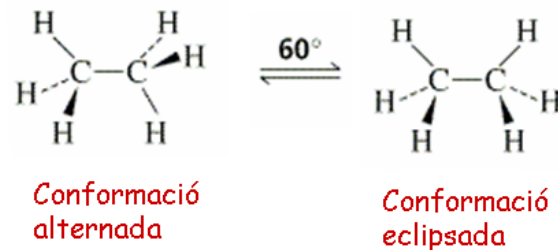
Diferents

# Definició i classificació dels isòmers

## Estereoisòmers

- **Estereoisòmers conformationals**

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

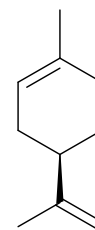


- **Estereoisòmers configuracionals**

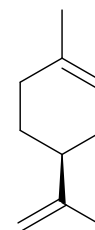
No s'interconverteixen. Es poden separar

- **Estereoisòmers òptics o enantiòmers**

parella d'espècies moleculars que són imatges especulars  
l'una de l'altra i no són sobreposables



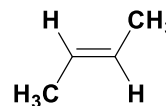
*R*-(+)-lilimonè  
Olor de taronja



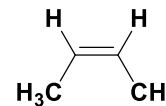
*S*-(-)-lilimonè  
Olor de llimona

- **Diastereoisòmers**

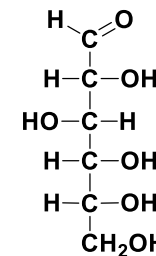
estereoisòmers que no es relacionen entre ells com a imatges especulars



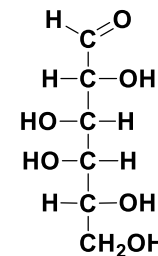
*trans*-2-butè



*cis*-2-butè

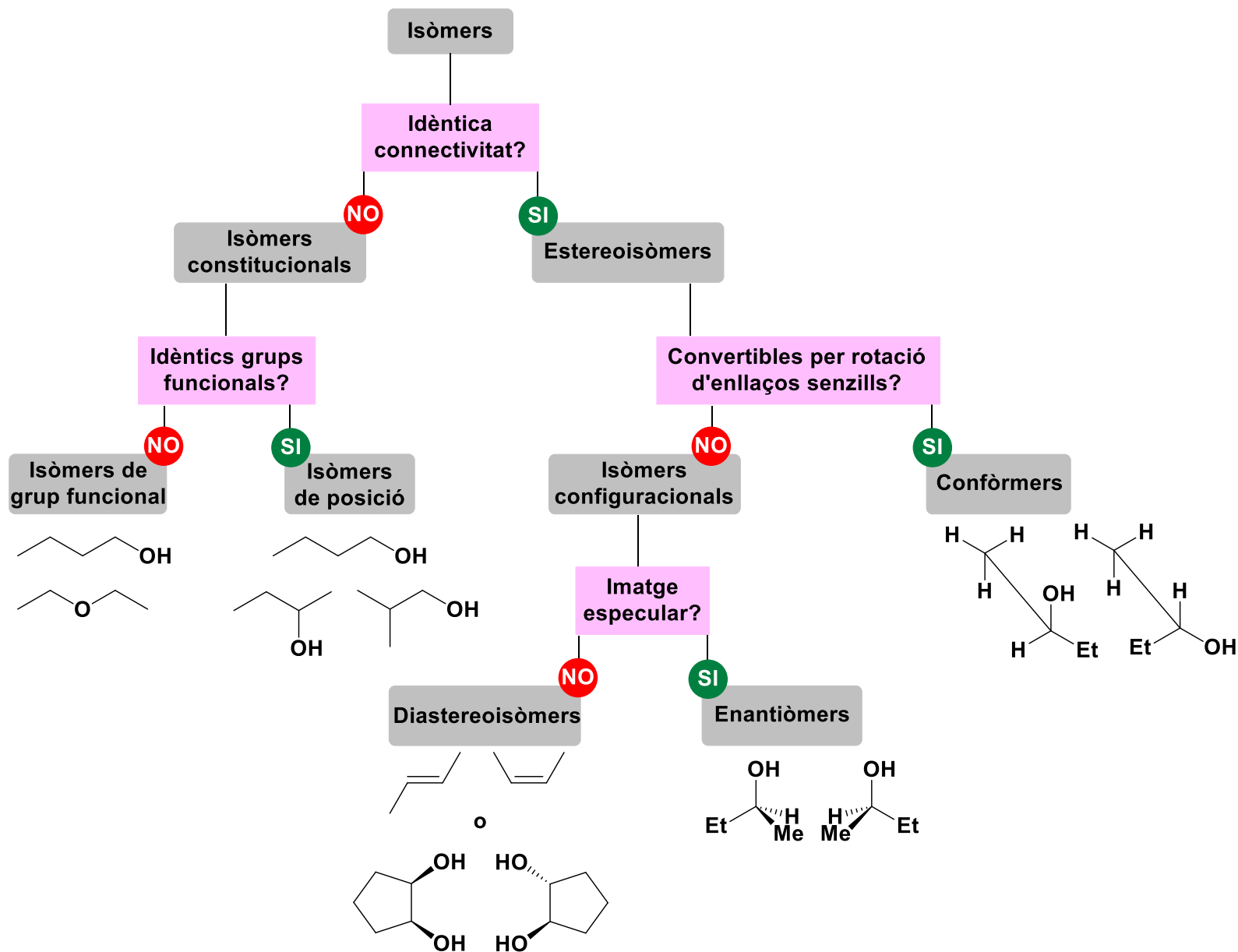


D-glucosa



D-galactosa

# Definició i classificació dels isòmers

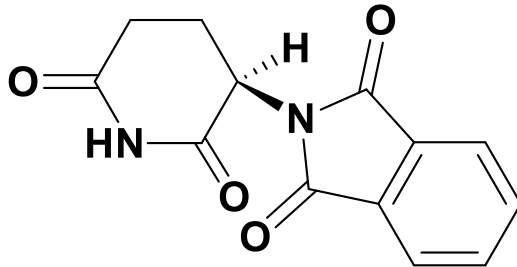


# Estereoisòmers òptics o enantiòmers

## Propietats Químiques

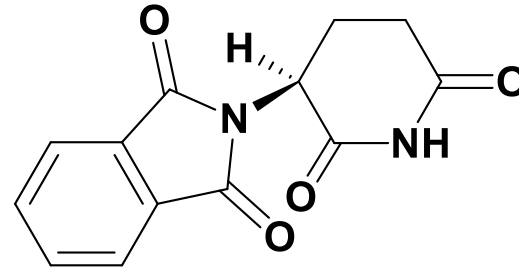
Els enantiòmers tenen idèntiques propietats químiques excepte quan interaccionen amb altres molècules quirals

Els receptors biològics són molècules quirals òpticament pures



**(R)-talidomida**

Compost amb efectivitat  
per combatre les nàusees

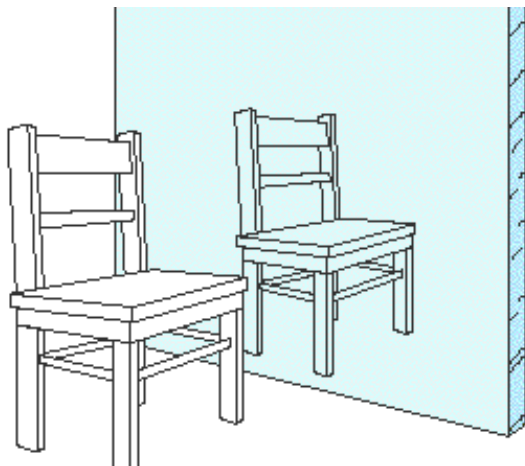


**(S)-talidomida**

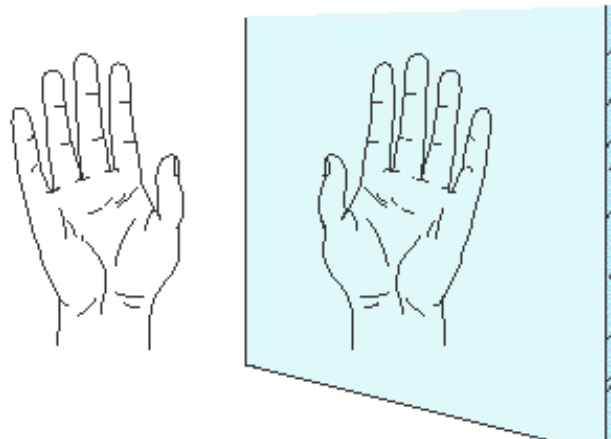
Compost amb propietats  
teratogèniques

# Estereoisòmers òptics o enantiòmers

Són imatges especulars (no són superposables)



**Aquiral (superposables)**



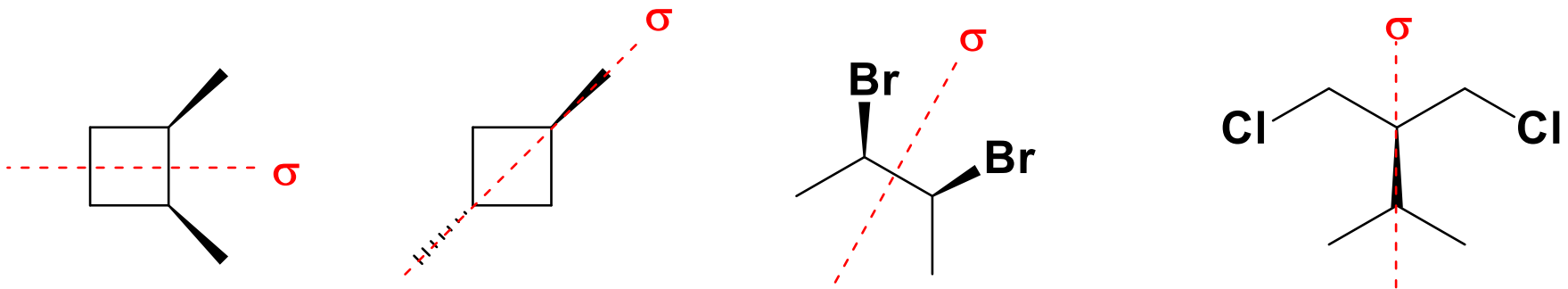
**Quiral (no superposables)**

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**.

# Estereoisòmers òptics o enantiòmers

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

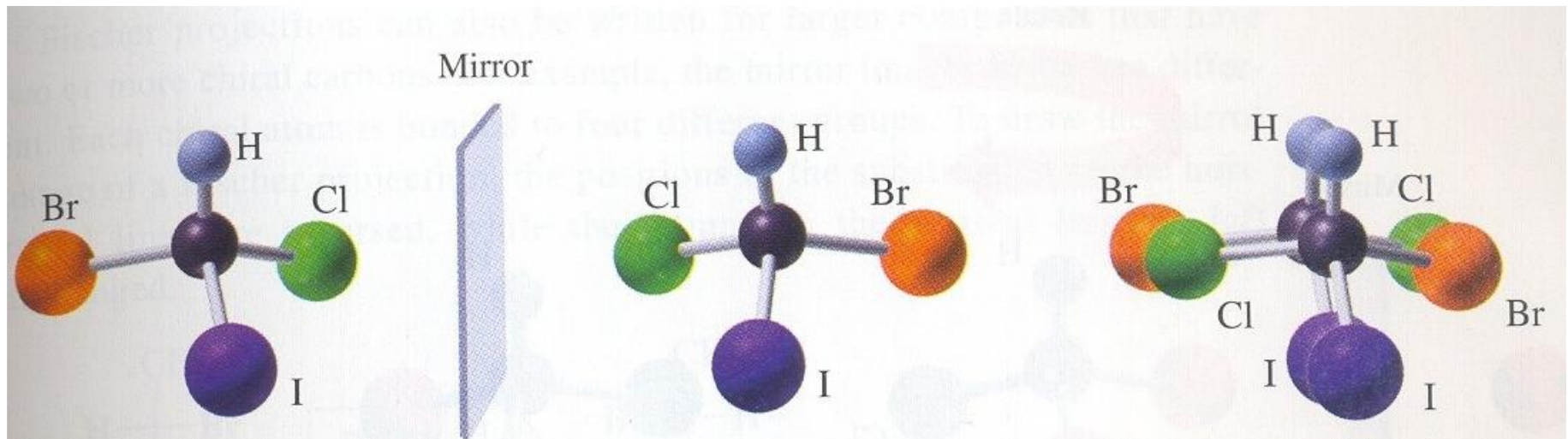
Una molècula que tingui un pla de simetria o un centre d'inversió serà superposable a la seva imatge especular i, per tant, serà aquiral.





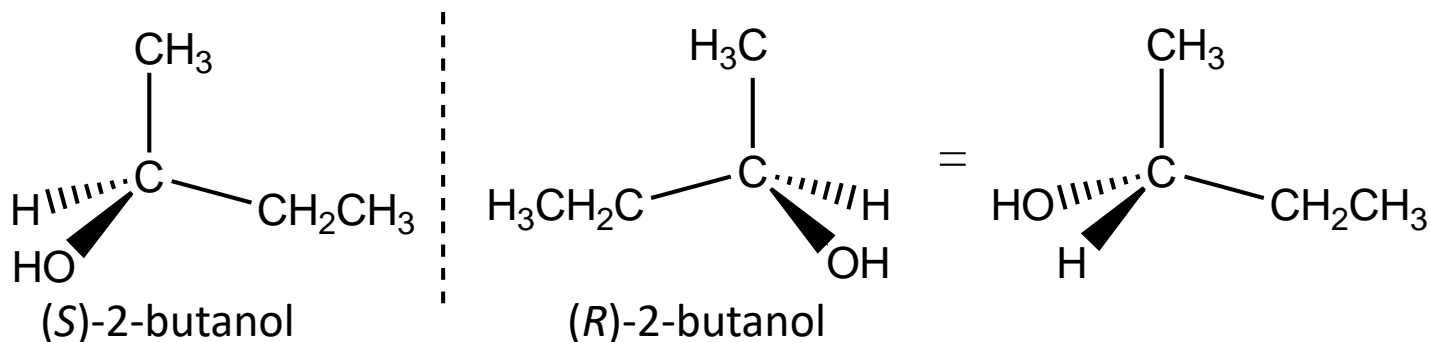
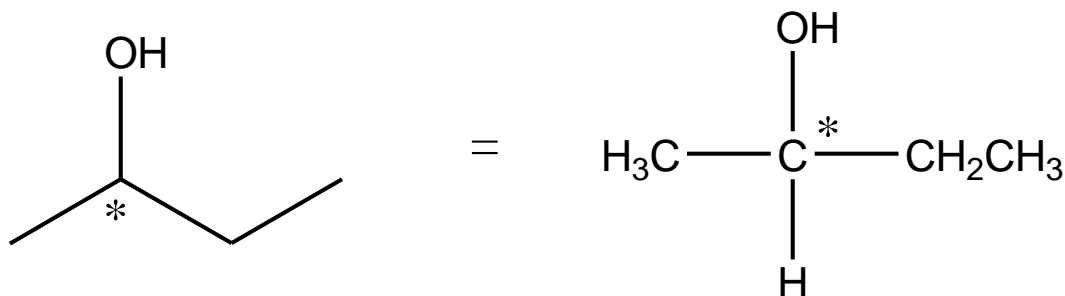
# Estereoisòmers òptics o enantiòmers

- 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.



# Estereoisòmers òptics o enantiòmers

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.



## 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

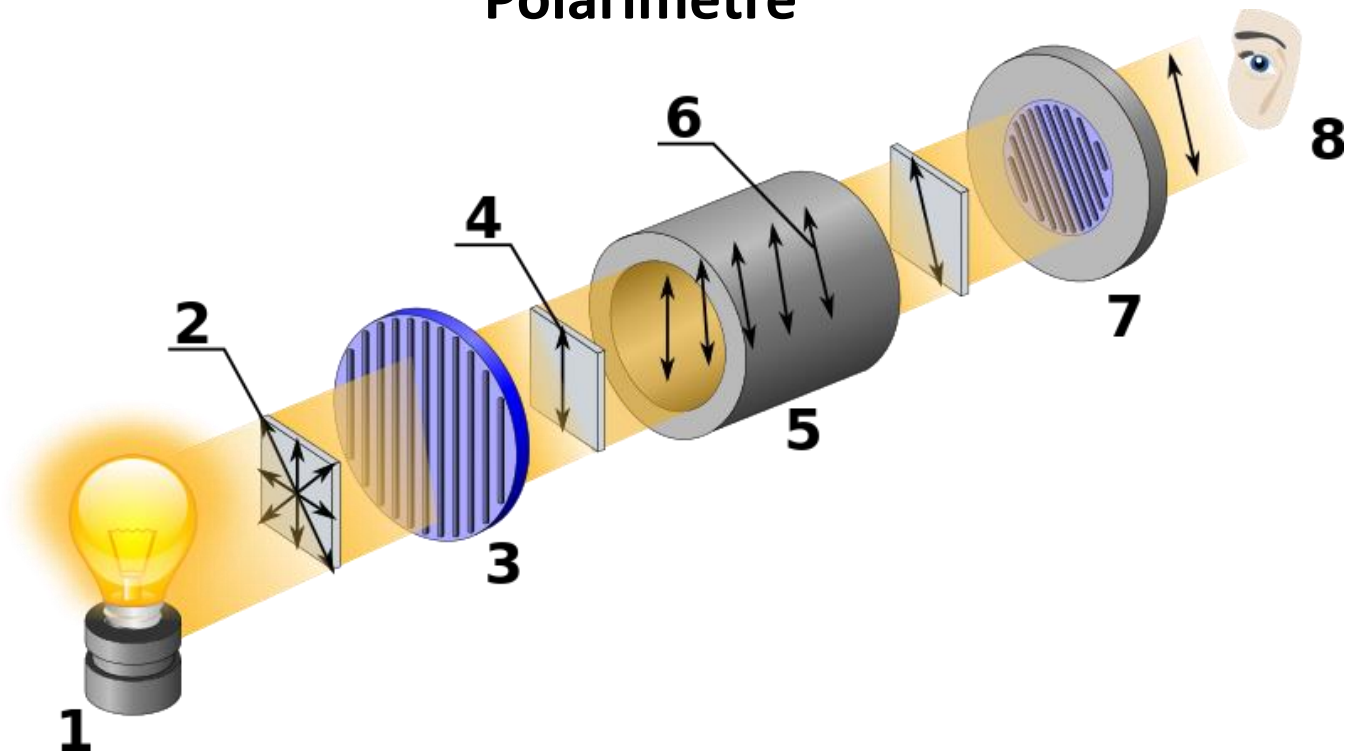
# Estereoisòmers òptics o enantiòmers

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)

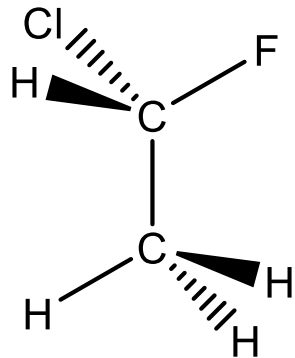
## Polarímetre



# Estereoisòmers òptics o enantiòmers

## Activitat òptica

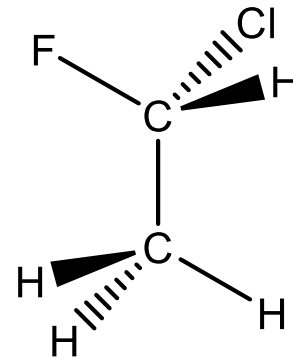
Els enantiòmers giren el pla de la llum polaritzada en direccions oposades però amb els mateixos graus



*d*-1-cloro-1-fluoroetà

Dextrorotatori

Rotació:  $+5,9^\circ$



*l*-1-cloro-1-fluoroetà

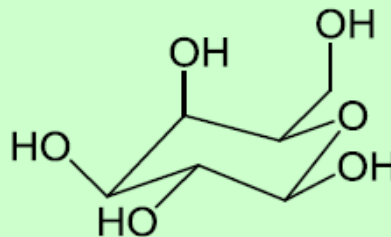
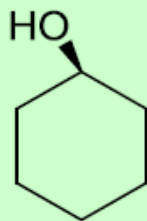
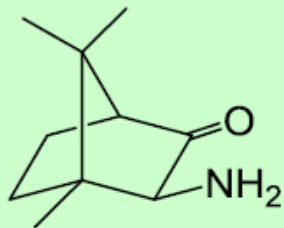
Levorotatori

Rotació:  $-5,9^\circ$

Les mescles racèmiques són òpticament inactives

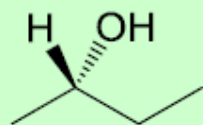
# Estereoisòmers òptics o enantiòmers

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

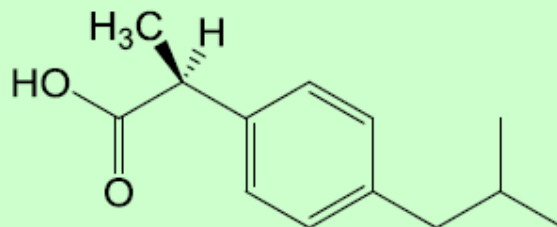


# Estereoisòmers òptics o enantiòmers

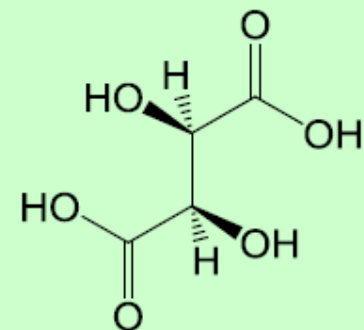
**Exercici 4.39.** Dibuixa i anomena l'enantiòmer de cada una de les estructures següents:



(S)-2-butanol



(S)-Ibuprofè (forma activa)



àcid (2R,3R)-tartàric

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

- Representar la imatge especular
- 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.**

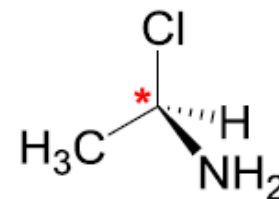
# Estereoisòmers òptics o enantiòmers

## 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

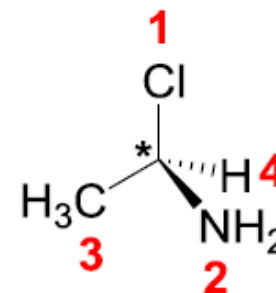
### 1. Identifiquen el/s estereocentre/s de la molècula

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



2. Assignen 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.*

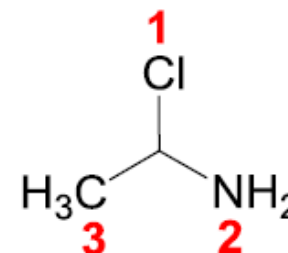


# Estereoisòmers òptics o enantiòmers

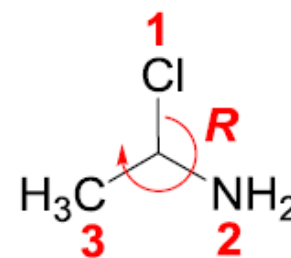
## Configuració absoluta. Nomenclatura dels enantiòmers.

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.*



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

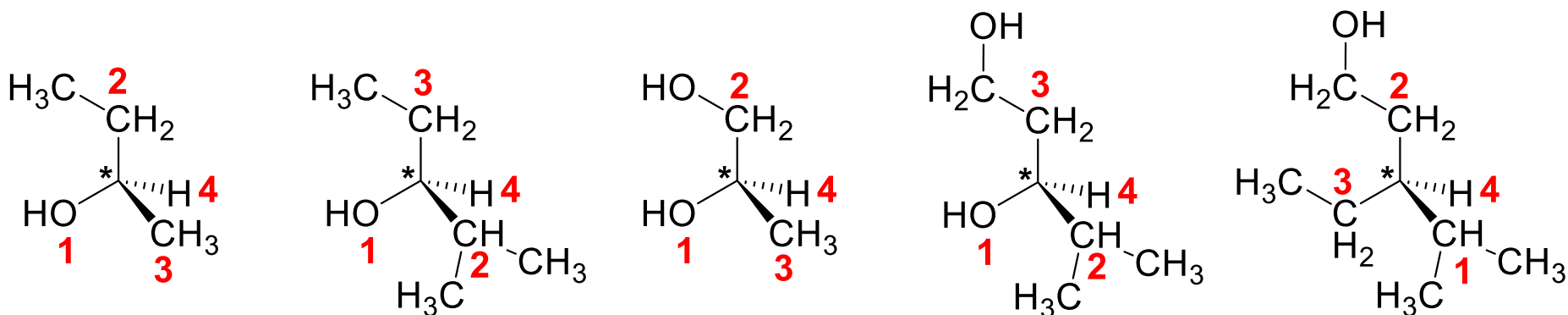




# Estereoisòmers òptics o enantiòmers

## 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 contenen dobles o triples, respectivament.



# Estereoisòmers òptics o enantiòmers

## Configuració absoluta. Nomenclatura dels enantiòmers.

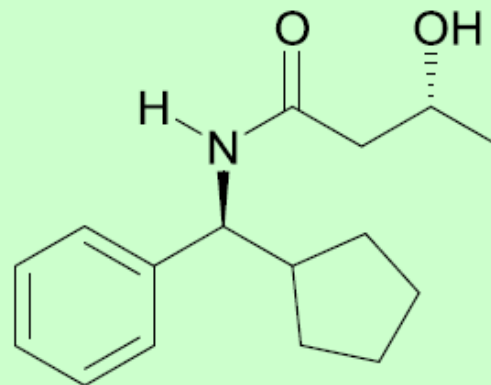
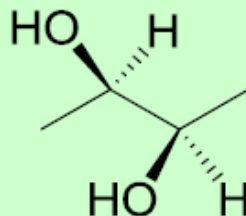
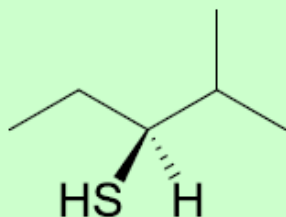
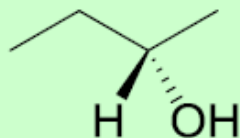
Cal tenir en compte que ni el signe ni la magnitud de la rotació òptica donen informació sobre la configuració absoluta de les substàncies. Per tant, no hi ha cap relació entre la nomenclatura *R* o *S* (que ens indica un paràmetre estructural com és la configuració absoluta) i el fet que una substància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

# Estereoisòmers òptics o enantiòmers

## Configuració absoluta. Nomenclatura dels enantiòmers.

**Exercici 4.39.** Determina la configuració absoluta dels carbonis quirals en les següents molècules:



# Estereoisòmers òptics o enantiòmers

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

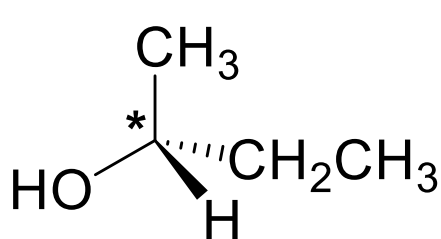
- a) Els enantiòmers tenen el mateix punt d'ebullició
- b) L'enantiòmer amb configuració *R* d'una molècula quiral és sempre dextrògir
- c) Els enantiòmers poden presentar diferent activitat biològica degut a la quiralitat del centre actiu receptor
- d) Els enantiòmers tenen la mateixa densitat
- e)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

# Estereoisòmers òptics o enantiòmers

## Projeccions de Fischer

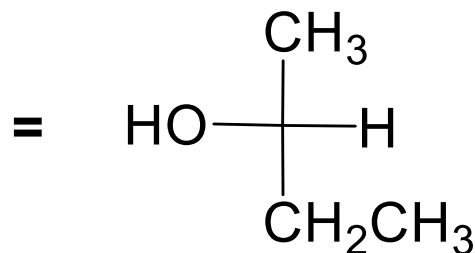
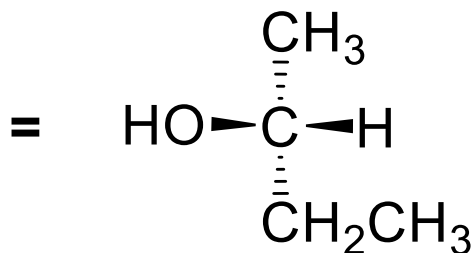
Projectar consisteix en dibuixar una molècula intrínsecament tridimensional en dues dimensions.

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.



**(R)-2-butanol**

Dibuix en perspectiva



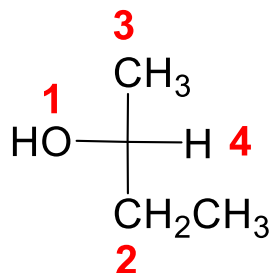
**(R)-2-butanol**

Projecció de Fischer

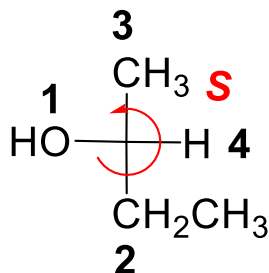
# Estereoisòmers òptics o enantiòmers

## Projeccions de Fischer

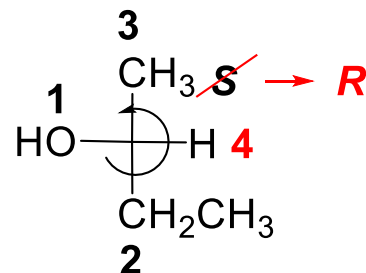
Per determinar la configuració absoluta en una projecció de Fischer, es pot fer directament en la projecció però cal tenir en compte que si el substituent de menor prioritats està en alguna de les posicions horitzontals, la configuració absoluta del compost serà la contrària a la que hem llegit a la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



1. Assignem prioritats



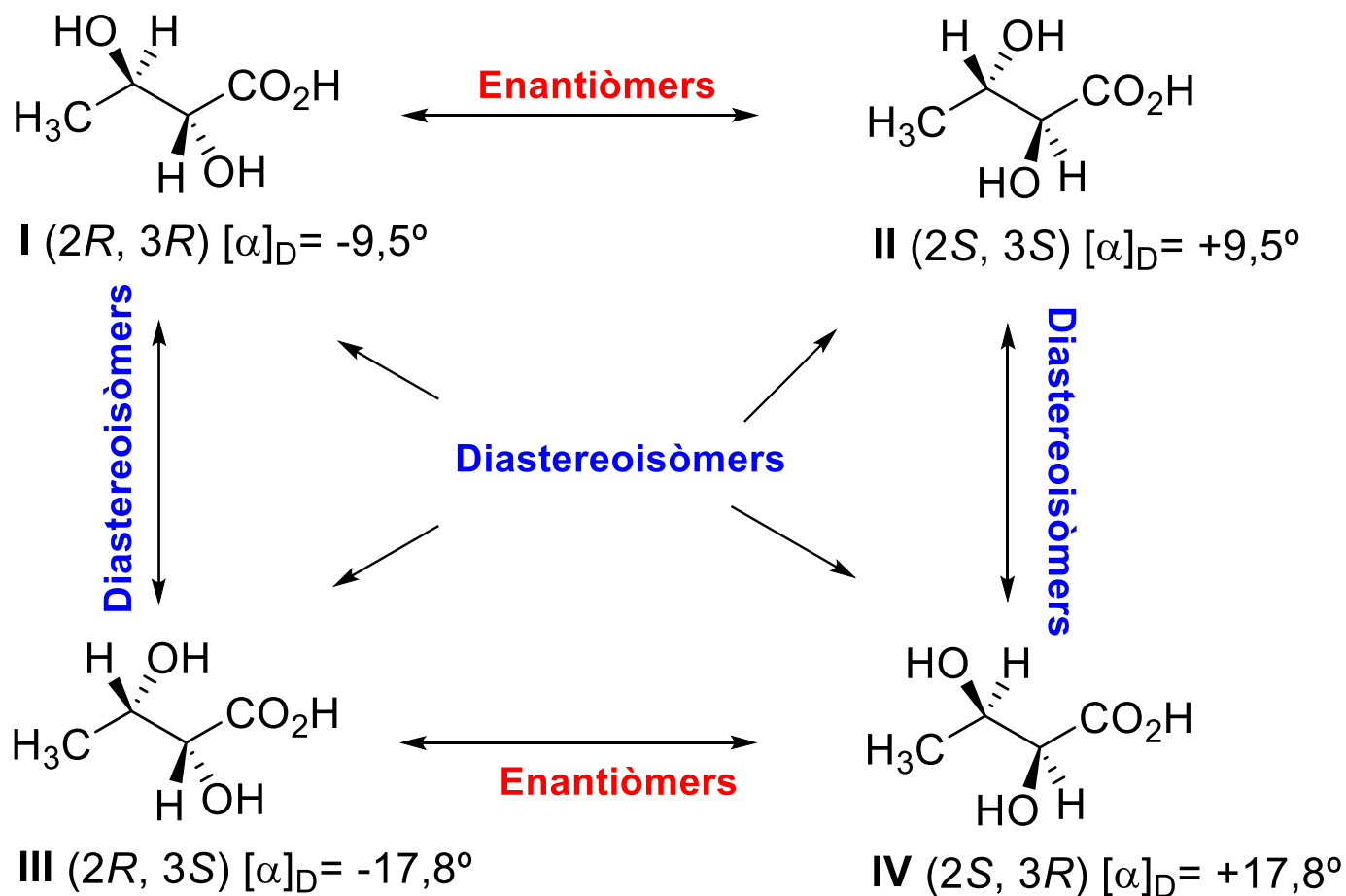
2. Mirem el sentit de rotació



3. Si el substituent de menor prioritats està a la vertical la configuració absoluta és la que hem llegit, si està a l'horitzontal és la contrària

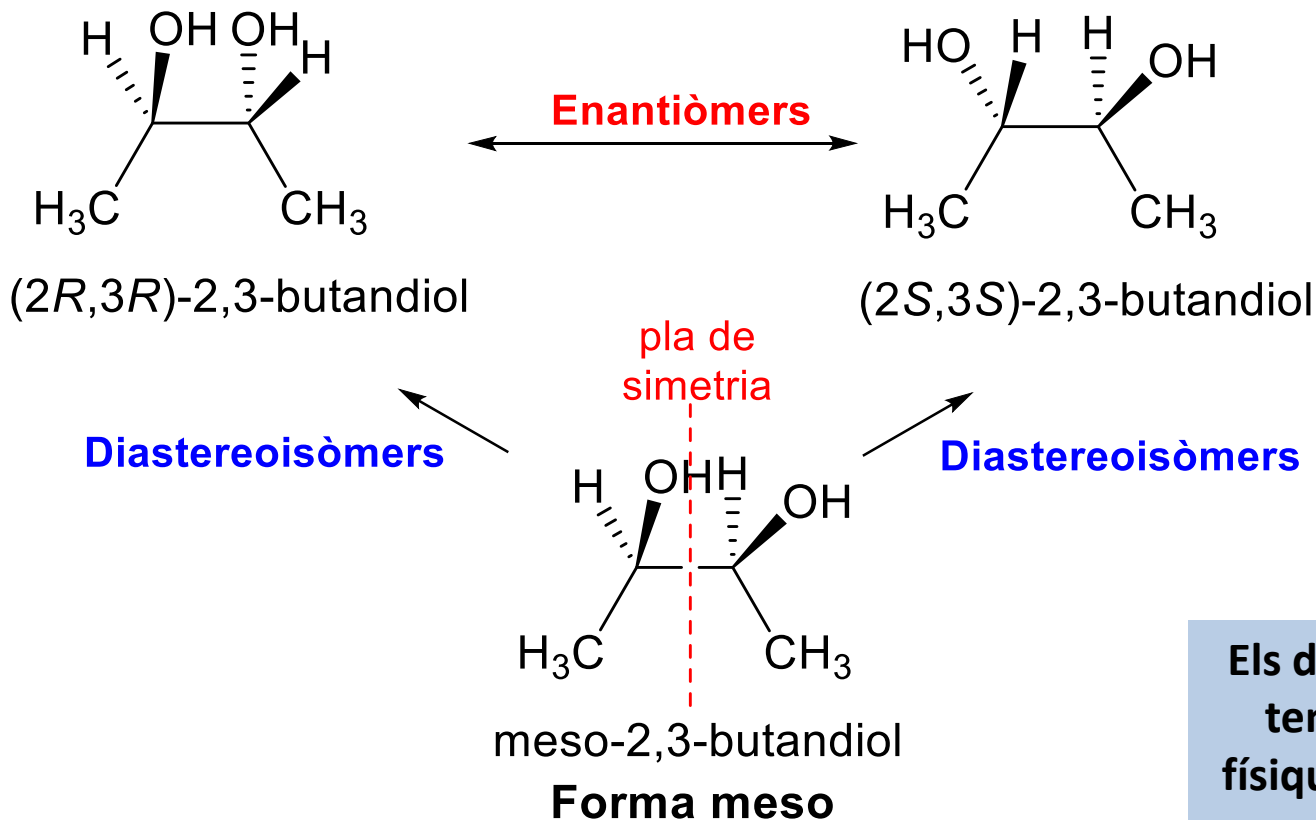
# Diastereoisòmers i formes meso

Nombre màxim d'estereoisòmers per a una molècula amb  $n$  carbonis quirals és  $2^n$



# Diastereoisòmers i formes meso

Nombre màxim d'estereoisòmers per a una molècula amb  $n$  carbonis quirals és  $2^n$

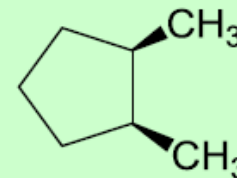
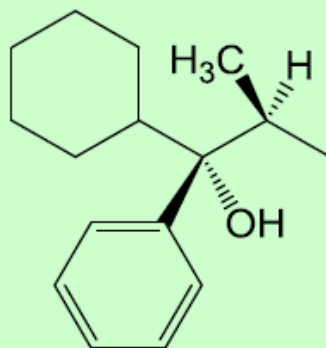
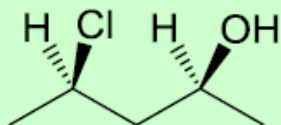


Els diastereoisòmers tenen propietats físiques diferents i es poden separar



# Diastereoisòmers i formes meso

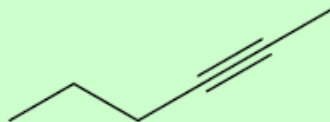
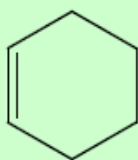
**Exercici 4.40.** Dibuixa, en cas que existeixin, l'enantiòmer i un diastereoisòmer de cada una de les estructures següents:



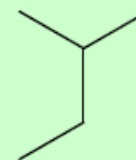
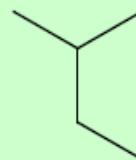
# Classificació dels isòmers

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

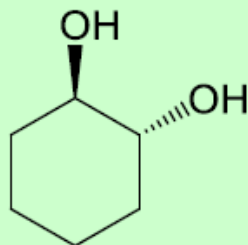
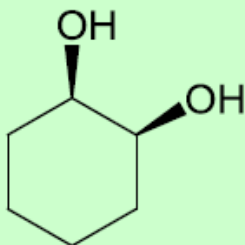
a)



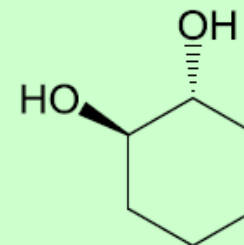
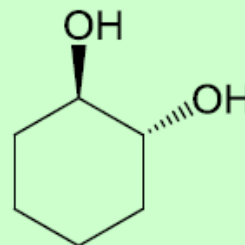
b)



c)

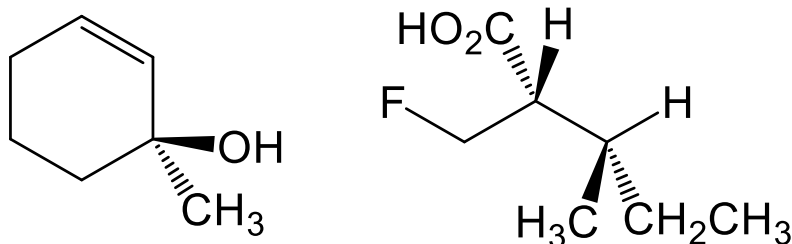


d)

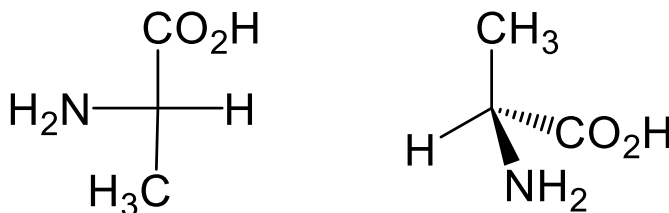


## Exercicis extra estereoisomeria

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



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

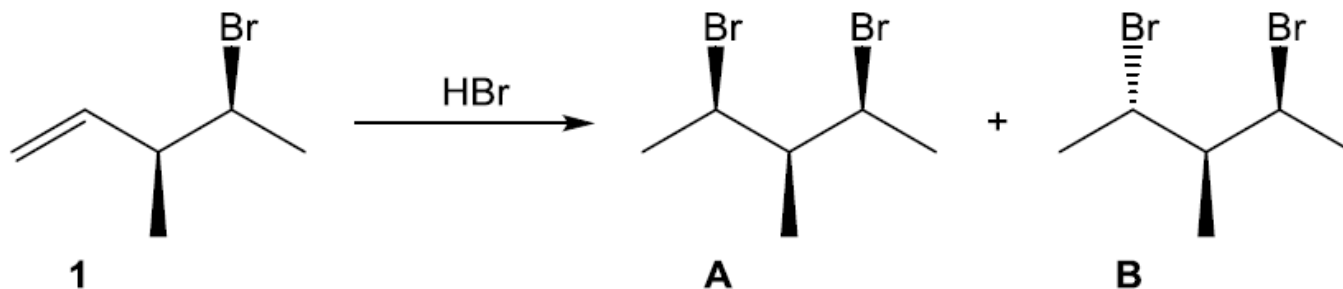


Dibuixeu l'estructura del (2*R*,3*S*)-2,3-dicloropentà, l'(*S*)-1-bromo-1-cloropropà i el *meso*-1,3-diclorociclopentà. Feu especial atenció a indicar adequadament l'estereoquímica tridimensionalment.

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

**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.



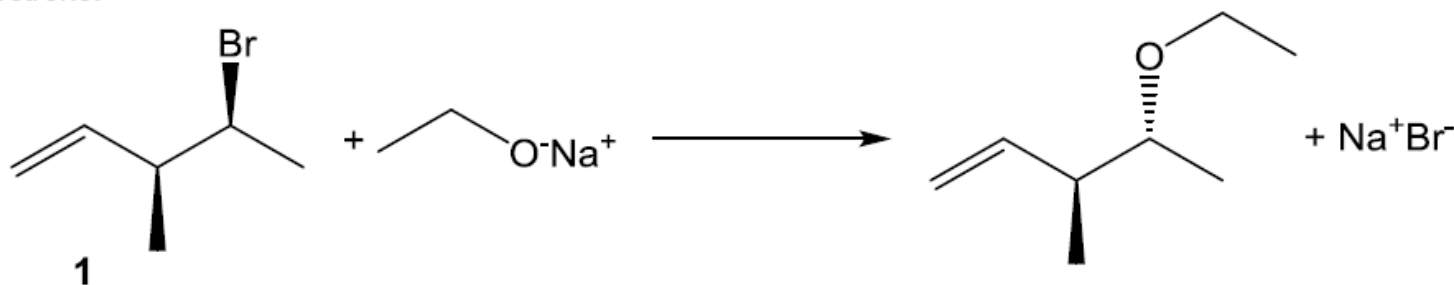
a) La reacció representada és una reacció d'addició. Indica els canvis d'hibridació i geometria que tenen lloc al passar de reactius a productes.

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  $-26^\circ$ , 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.



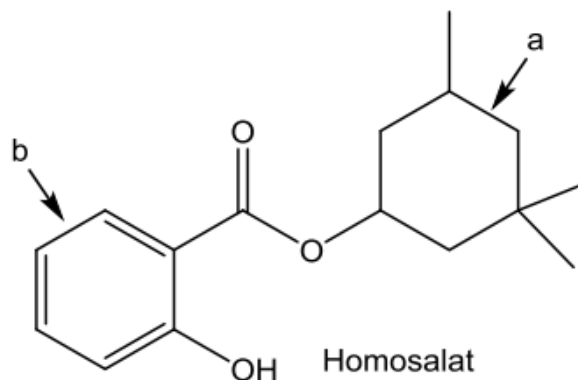
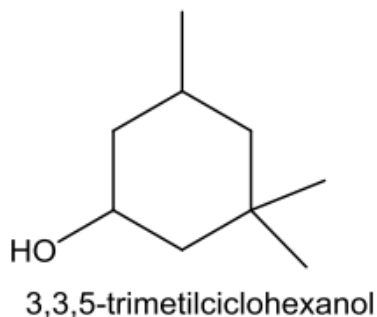
# Exercicis d'exàmens anteriors

Prova de la part recuperable de Química. Grau de Biotecnologia.

22/6/2016

COGNOMS ..... NOM ..... DNI .....

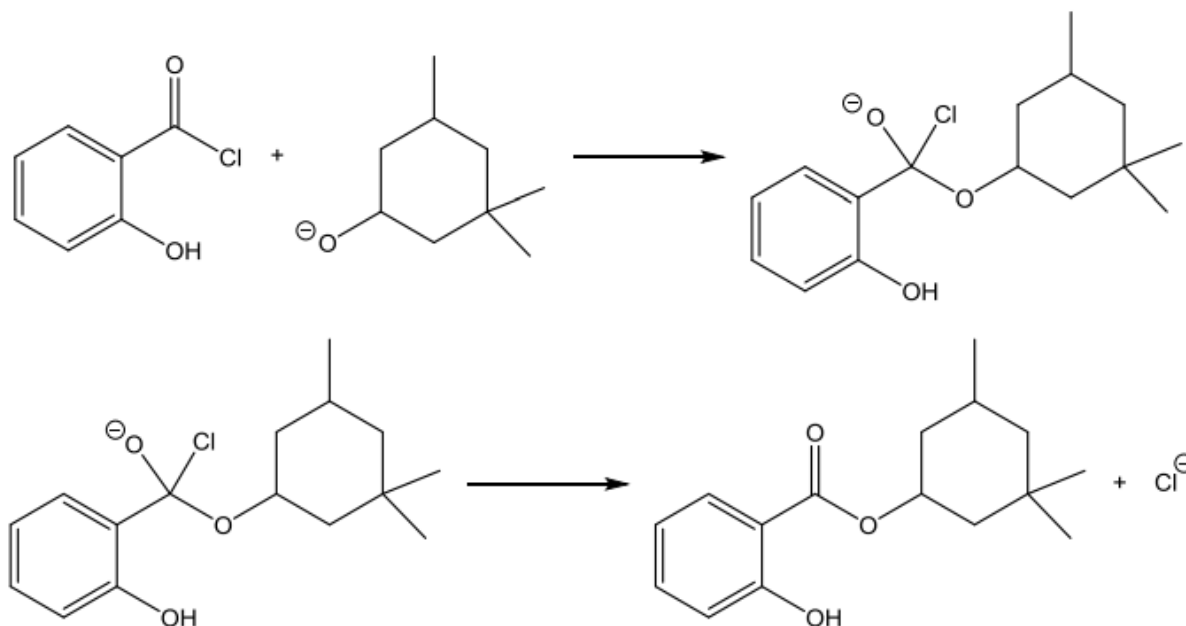
**3)** (10 punts) En el camp de la cosmètica, el 3,3,5-trimetilciclohexanol és un compost d'interès com a fragància i com a producte de partida per a la síntesi d'èsters actius com l'Homosalat, un èster de l'àcid salicílic que s'utilitza en les cremes protectores per absorbir els rajos UVB.



- 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-trimetilciclohexanol 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).

## Exercicis d'exàmens anteriors

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.



# Exercicis d'exàmens anteriors

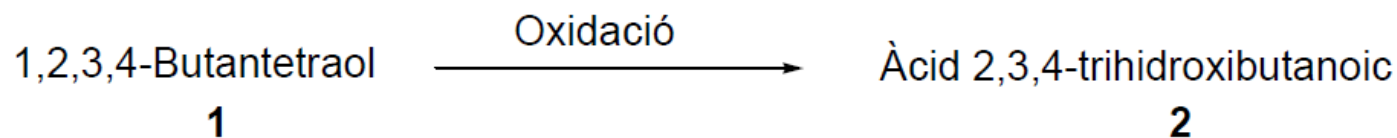
Prova de Química. Grau de Biotecnologia

20/12/2016

COGNOMS ..... NOM ..... DNI .....

## 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 anomenau el compost que s'obtingria en tractar **2** amb NaOH.