

# **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)

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

De: exercici 6.24 Fins: exercici 6.26

© 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

**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)  $Na[Co(CH_3NH_2)_2(CN)_2(OH)_2]$
- b)  $[CoBrCII(NH_3)(H_2O)py]$  (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

$$\begin{array}{c}
c \\
m \\
e
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
d \\
d \\
d
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
ab \\
cd \\
ef
\end{array}$$

Si mantenim **a** i **b** fixes. La variació dels lligands *trans* a **c** generen 3 diastereòmers

$$\begin{array}{c|c}
c_{IIIIII} & a \\
d & M & e
\end{array}$$

$$\begin{array}{c|c}
c_{IIIIIII} & a \\
b & a \\
c_{IIIIIII} & a
\end{array}$$

$$\begin{array}{c|c}
c_{IIIIIIII} & a \\
c_{IIIIIIII} & a \\
d & c_{IIIIIIIIIII}
\end{array}$$

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

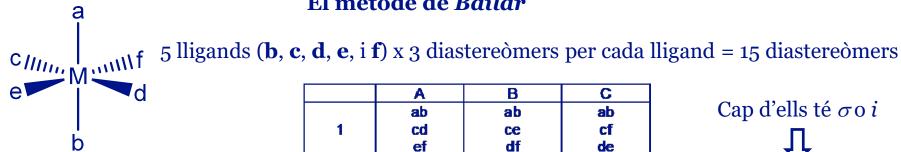


Exercici 6.24. Dibuixa les estructures dels diferents estereoisòmers dels següents compostos. Relacionals entre ells. Assigna'ls-hi els símbols polièdrics i índexs de configuració. Si és el cas, determina el seu símbol de quiralitat configuracional.

- a)  $Na[Co(CH_3NH_2)_2(CN)_2(OH)_2]$
- b)  $[CoBrCII(NH_3)(H_2O)py]$  (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



poden posar en forma de taula:

Totes aquestes combinacions es

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

Cap d'ells té  $\sigma$ o i



Tots són quirals  $(C_i)$ (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)  $Na[Co(CH_3NH_2)_2(CN)_2(OH)_2]$
- b)  $[CoBrCII(NH_3)(H_2O)py]$  (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.

 $M(L_a)(L_b)(L_c)(L_d)(L_e)(L_f) \rightarrow 15$  parells d'enantiòmers

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

2.- py  $\rightarrow$  N tres enllaços amb C (Z=6); 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)  $Na[Co(CH_3NH_2)_2(CN)_2(OH)_2]$
- b)  $[CoBrCII(NH_3)(H_2O)py]$  (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)    CI   NH <sub>3</sub> (OC-6-56-)   Br	Br	Br H <sub>2</sub> O////////////////////////////////////	Br	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-6-56) (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)  $Na[Co(CH_3NH_2)_2(CN)_2(OH)_2]$
- b)  $[CoBrCII(NH_3)(H_2O)py]$  (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.

$$M(L_a)(L_b)(L_c)(L_d)(L_e)(L_f) \Rightarrow M(L_a)_2(L_b)_2(L_c)_2$$

### El mètode de Bailar

	Α	В	С
	ab	ab	ab
1	cd	ce	cf
	ef	df	de
	ac	ac	ac
2	bd	be	bf
	ef	df	de
	ad	ad	ad
3	bc	be	bf
	ef	cf	ce
	ae	ae	ae
4	bc	bd	bf
	df	cf	cd
5	af	af	af
	bc	bd	be
	de	ce	cd

c e	a   	d=a e=b f=c →>	c <sub>IIII</sub>	a     MIIIC   a   b
Prioritats: $L_a > L_b > L_c$			(OC-6 (OC-6 (OC-6 (OC-6	- <mark>33)</mark> -13)

	Α	В	C
	ab	ab	ab
1	cd	ce R	cf
	ef	df	de
	ac	ac	ac
2	bd R	be	bf R
	ef	df	de
	ad	ad	ad
3	bc	be	bf R
	ef	cf	ce
	ae	ae	ae
4	bc R	bd R	bf R
	df	cf	cd
	af _	af _	af
5	bc R	bd R	be R
	de	ce	cd

**a**)

**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)  $Na[Co(CH_3NH_2)_2(CN)_2(OH)_2]$
- b)  $[CoBrCII(NH_3)(H_2O)py]$  (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.

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

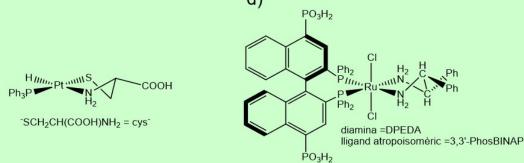
Resposta:  $\delta$  i  $\lambda$  respectivament

$$\begin{array}{c} H_2 \\ H_2 \\ H_2 \end{array} \qquad \begin{array}{c} H_2 \\ C \\ H_2 \end{array} \qquad \begin{array}{c} H_2 \\ H_2 \end{array} \qquad \begin{array}{c} H_2 \\ H_2 \\ H_2 \\ H_2 \end{array} \qquad \begin{array}{c} H_2 \\ H_2 \\ H_2 \\ H_2 \end{array} \qquad \begin{array}{c} H_2 \\ H_2 \\ H_2 \\ H_2 \\ H_2 \end{array} \qquad \begin{array}{c} H_2 \\ H_3 \\ H_3 \\ H_4 \\ H_4 \\ H_4 \\ H_5 \\$$

**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(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(NO)<sub>2</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] (NO<sub>2</sub> = unit al metall pel N)

c)



Resposta: c) (SP-4-2)-[Pt( $(\delta,S)$ -cys- $\kappa^2N$ ,S)(H)(PPh<sub>3</sub>)]. d) (OC-6-13)-[RuCl<sub>2</sub>( $(\delta,S,S)$ -DPEDA- $\kappa^2N$ )( $(R_a)$ -3,3'-PhosBINAP- $\kappa^2P$ )].

Cloro(nitro)metanol:

O<sub>2</sub>N HO

Apliquem CIP:

Mirem des de la part diametralment oposada a 4:

(R)-Cloro(nitro)metanol:

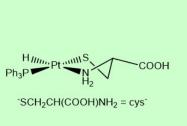
$$\frac{1}{R}$$

**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(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(NO)<sub>2</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] (NO<sub>2</sub> = unit al metall pel N)

c)



PO<sub>3</sub>H<sub>2</sub>

Ph<sub>2</sub>
Plum, Ru MN
Ph
Ph<sub>2</sub>
CI
Glamina = DPEDA
Iligand atropoisomèric = 3,3'-PhosBINAF

Resposta: c) (SP-4-2)-[Pt( $(\delta,S)$ -cys- $\kappa^2N$ ,S)(H)(PPh<sub>3</sub>)]. d) (OC-6-13)-[RuCl<sub>2</sub>( $(\delta,S,S)$ -DPEDA- $\kappa^2N$ )( $(R_a)$ -3,3'-PhosBINAP- $\kappa^2P$ )].

 $[Co(NH_3)_2(NO)_2(NO_2)_2]$ : 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(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(NO)<sub>2</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]:



**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(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(NO)<sub>2</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] (NO<sub>2</sub> = unit al metall pel N)

c)

Resposta: c) (SP-4-2)-[Pt( $(\delta,S)$ -cys- $\kappa^2N$ ,S)(H)(PPh<sub>3</sub>)]. d) (OC-6-13)-[RuCl<sub>2</sub>( $(\delta,S,S)$ -DPEDA- $\kappa^2N$ )( $(R_a)$ -3,3'-PhosBINAP- $\kappa^2P$ )].

$$\begin{array}{c} 4 \\ H_{1111111} \\ Ph_3P \\ \hline \\ 2 \\ \hline \\ 3 \\ \hline \end{array}$$

$$\begin{array}{c} COOH \\ A \\ \hline \\ SH_2C \\ \hline \\ \\ \end{array}$$

$$\begin{array}{c} 1 \\ S \\ \hline \\ \\ \end{array}$$

$$\begin{array}{c} S \\ SH_2C \\ \hline \\ \end{array}$$

 $(SP-4-2)-[Pt((\delta, S)-cys-\kappa^2N, S)(H)(PPh_3)]$ 

Apliquem 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 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(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(NO)<sub>2</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] (NO<sub>2</sub> = unit al metall pel N)

c)

Resposta: c) (SP-4-2)-[Pt( $(\delta,S)$ -cys- $\kappa^2N$ ,S)(H)(PPh<sub>3</sub>)]. d) (OC-6-13)-[RuCl<sub>2</sub>( $(\delta,S,S)$ -DPEDA- $\kappa^2N$ )( $(R_a)$ -3,3'-PhosBINAP- $\kappa^2P$ )].

S'aplica CIP als lligands  $\rightarrow$  (OC-6-13)- Es mira l'àtom central des del cicle quelat  $\rightarrow$  [RuCl<sub>2</sub>(( $\delta$ ,

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(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(NO)<sub>2</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] (NO<sub>2</sub> = unit al metall pel N)

c)

Resposta: c) (SP-4-2)-[Pt(( $\delta$ ,S)-cys- $\kappa^2N$ ,S)(H)(PPh<sub>3</sub>)]. d) (OC-6-13)-[RuCl<sub>2</sub>(( $\delta$ ,S,S)-DPEDA- $\kappa^2 N$ )(( $R_a$ )-3,3'-PhosBINAP- $\kappa^2 P$ )].

 $PO_3H_2$ **d)** CI

CH(Ph)NH<sub>2</sub>

 $\rightarrow$  *S*,*S*)-DPDEA- $\kappa^2 N$ )

 $(OC-6-13)-[RuCl_{2}((\delta,$ 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(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(NO)<sub>2</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] (NO<sub>2</sub> = unit al metall pel N)

c)

Resposta: c) (SP-4-2)-[Pt(( $\delta$ ,S)-cys- $\kappa^2N$ ,S)(H)(PPh<sub>3</sub>)]. d) (OC-6-13)-[RuCl<sub>2</sub>(( $\delta$ ,S,S)-DPEDA- $\kappa^2 N$ )(( $R_a$ )-3,3'-PhosBINAP- $\kappa^2 P$ )].

 $(OC-6-13)-[RuCl_2((d,S,S)-DPEDA-\kappa^2N)]$   $(OC-6-13)-[RuCl_2((\delta,S,S)-DPEDA-\kappa^2N)((R_a)-3,3'-PhosBINAP-k^2P)]$ 

**d**)