

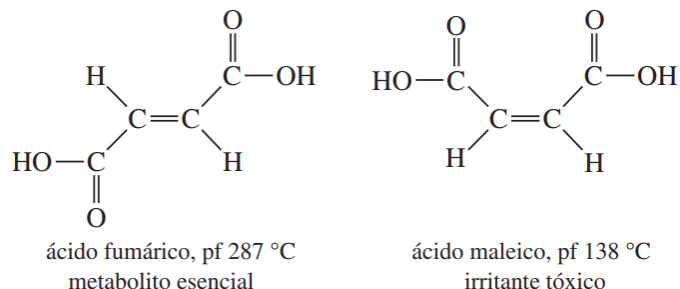
ESTEREOQUÍMICA

Es el estudio de la estructura tridimensional de las moléculas.

¿Por qué estudiar estereoquímica?

Las diferencias relacionadas con la orientación espacial les otorgan a los isómeros propiedades físicas, químicas y biológicas notablemente distintas.

Por ejemplo...



El ácido fumárico es un intermediario metabólico esencial tanto para las plantas como para los animales, pero el ácido maleico es tóxico e irritante para los tejidos.

1

¿Qué son los isómeros?

Compuestos distintos con la misma fórmula molecular.

Isómeros

Isómeros constitucionales

Difieren en su secuencia de enlace; es decir, sus átomos están conectados de manera distinta.

Estereoisómeros

enantiómeros

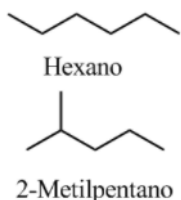
diastereoisómeros

2

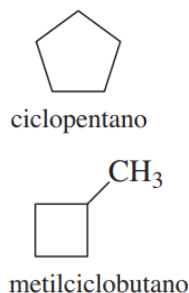
Isómeros constitucionales

- estructuras de carbono diferentes
- grupos funcionales diferentes
- posición diferente de grupos funcionales

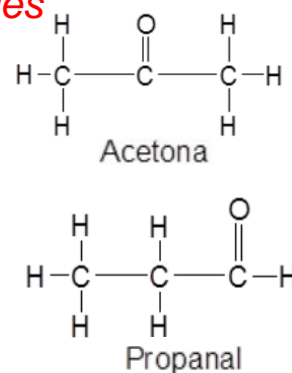
C_6H_{14}



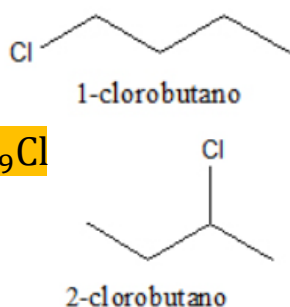
C_5H_{10}



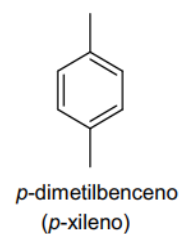
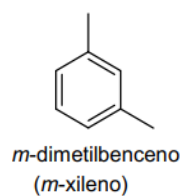
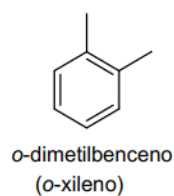
C_3H_6O



C_4H_9Cl



C_8H_{10}



3

Isómeros

Isómeros constitucionales

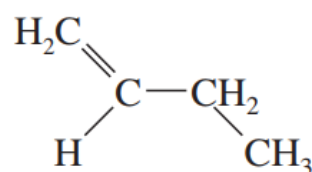
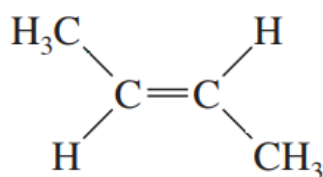
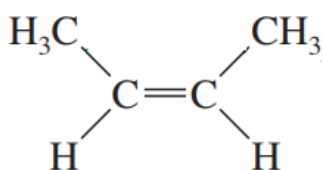
Estereoisómeros

-sólo difieren en cómo se orientan sus átomos en el espacio.

-son compuestos cuyos átomos se conectan en el mismo orden pero con geometría diferente.

estereoisómeros

isómeros constitucionales



4

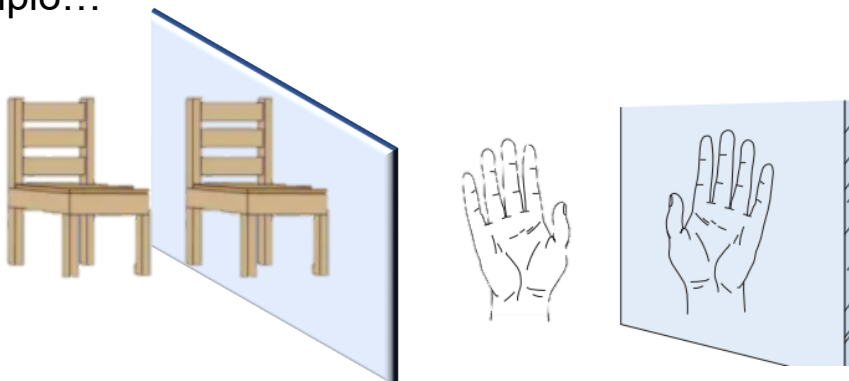
Estereoisómeros

enantiómeros
diastereoisómeros

Para estudiar los estereoisómeros, debemos conocer primero el concepto de quiralidad...

Quiralidad

Un objeto es quiral cuando su imagen especular es diferente del objeto original. Si su imagen especular es igual al objeto original, dicho objeto es aquiral. Por ejemplo...

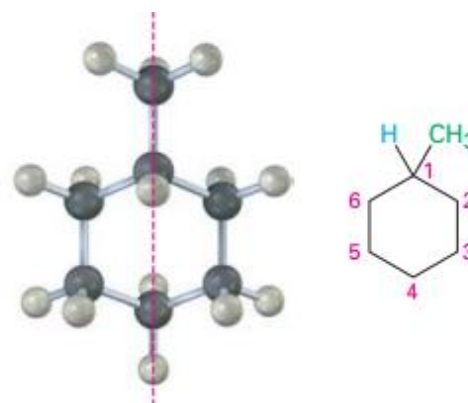
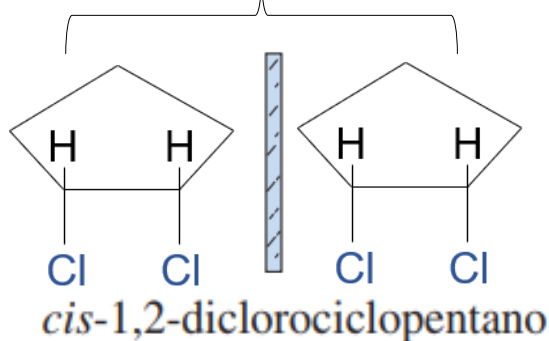


Las moléculas también pueden ser quirales o aquirales...

5

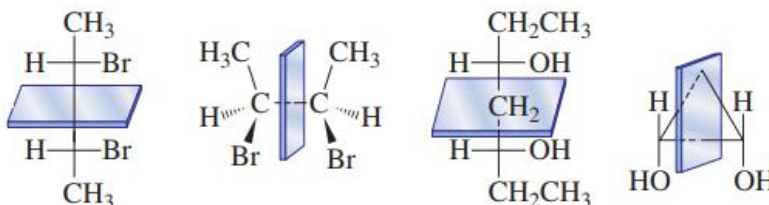
Tiene un plano de simetría interno

son el mismo compuesto, **aquiral**

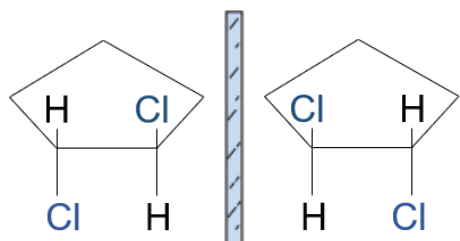


Metilciclohexano
(aquiral)

Ejemplos de moléculas con planos internos de simetría...



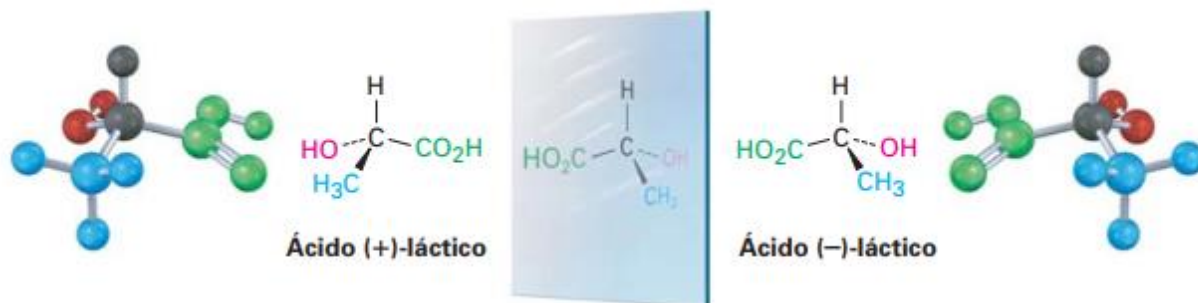
6



trans-1,2-diclorociclopentano

*Son
enantiómeros*

Son pares de compuestos diferentes, son imágenes especulares no superponibles (son moléculas **quirales**).



Ácido (+)-láctico

Ácido (-)-láctico

Isómeros

Isómeros constitucionales

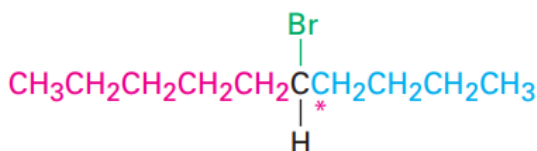
Estereoisómeros

enantiómeros
diastereoisómeros

La causa más común de la quiralidad en una molécula orgánica, aunque no la única, es la presencia de un átomo de carbono asimétrico.

Átomo de carbono
asimétrico

enlazado a cuatro grupos funcionales
diferentes, o cuatro ligandos diferentes.



5-bromodecano (quiral)

Sustituyentes en el carbono 5

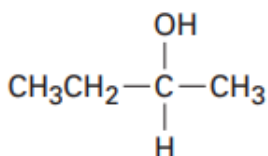
—H

—Br

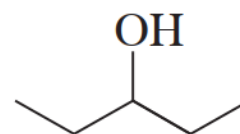
—CH₂CH₂CH₂CH₃ (butilo)

—CH₂CH₂CH₂CH₂CH₃ (pentilo)

Esta estructura
posee un carbono
asimétrico o quiral



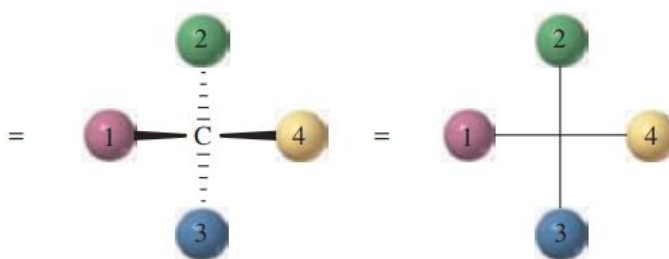
Esta estructura no
posee carbonos
asimétricos o quirales



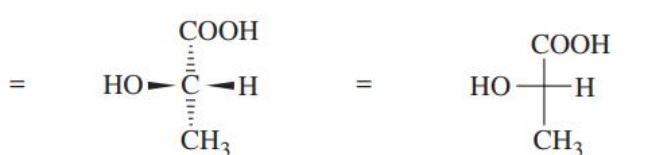
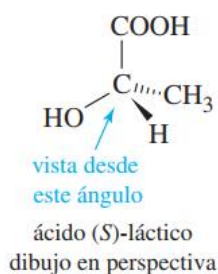
Formas de dibujar isómeros

Fórmulas en perspectiva

Proyecciones de Fischer



C_1
 C_2
 \dots
 \dots
 C_n



ácido (S)-láctico
 proyección de Fischer

Ejemplo

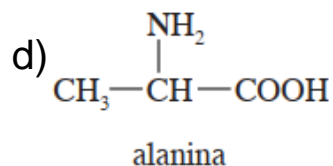
Ejercicios

- (1) Dibuje dos isómeros que tengan la fórmula molecular $C_5H_{13}N$
- (2) Dibuje las estructuras del ácido propanoico y del ácido láctico (o ácido 2-hidroxipropanoico) y conteste las siguientes preguntas para cada uno:
 - a) ¿Posee eje de simetría interno?
 - b) ¿Posee átomos de carbono asimétricos?
 - c) Dibuje su imagen especular y diga si son enantiómeros o no.
- (3) Dibuje la imagen especular de las siguientes moléculas y diga si ha dibujado un par de enantiómeros o si se trata del mismo compuesto.

a) pentan-2-ol

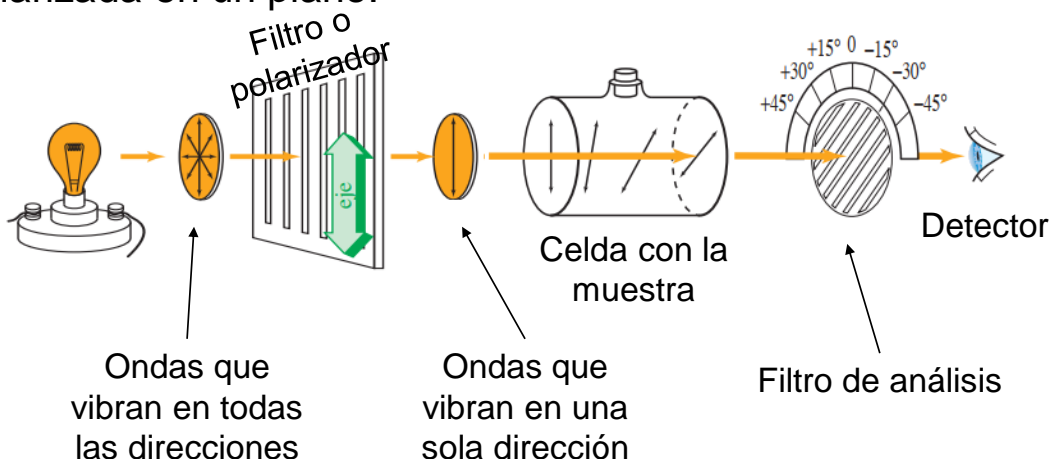
b) 2-propanol

c) 1-bromo-2-metilbutano



Actividad óptica

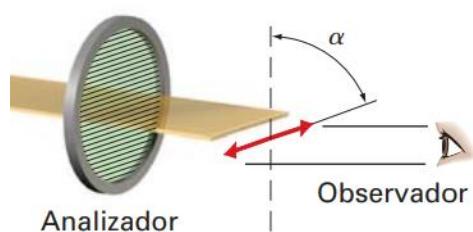
El estudio de la estereoquímica se originó a partir del estudio de la naturaleza de la luz polarizada en un plano.



Cuando un haz de una luz polarizada en un plano pasa a través de una disolución de ciertas moléculas orgánicas, se rota el plano de polarización, pero no todas las sustancias exhiben esta propiedad.

Aquellas sustancias que sí lo hacen son *ópticamente activas*.

17



Dextrorrotatoria (d, +)

Levorrotatoria (l, -)

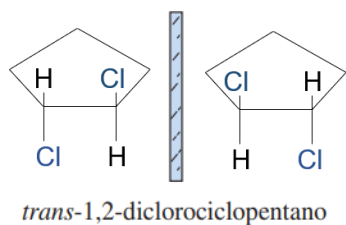
Cada molécula posee una **rotación específica**, que depende de la rotación observada, la longitud de la trayectoria del haz de luz a través de la muestra y de la concentración de la muestra.

Ejemplos de rotación específica (Tabla 9.1 – McMurry)

Compuesto	$[\alpha]_D$	Compuesto	$[\alpha]_D$
Penicilina V	+233	Colesterol	-31.5
Sacarosa	+66.47	Morfina	-132
Alcanfor	+44.26	Cocaína	-16
Cloroformo	0	Ácido acético	0

18

Enantiómeros

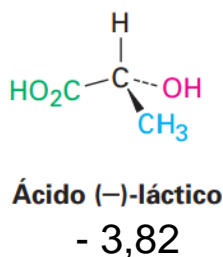


¿Cómo los diferenciamos?

De acuerdo con su capacidad de girar en direcciones opuestas el plano de luz polarizada, es decir, de acuerdo a su actividad óptica.

Dos enantiómeros tienen propiedades físicas idénticas, excepto por la dirección en la que giran el plano de la luz polarizada.

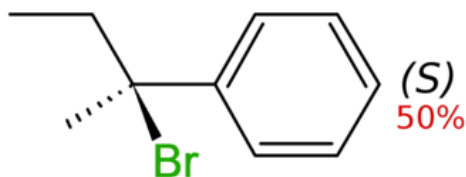
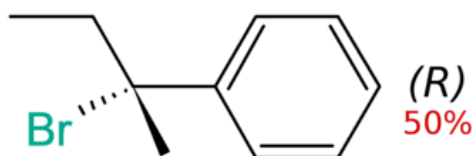
Los compuestos enantioméricos giran el plano de la luz polarizada con la misma magnitud, pero en sentidos opuestos.



19

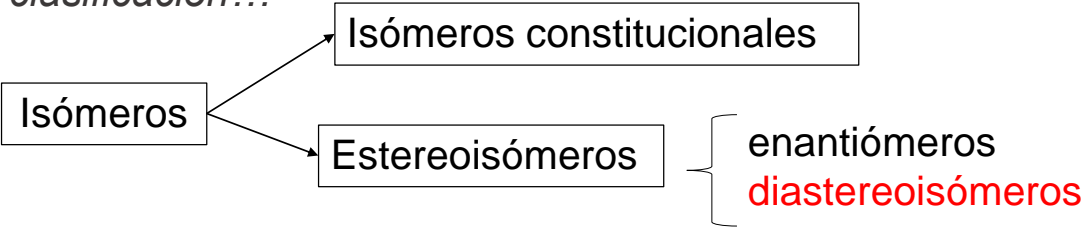
Mezclas racémicas

También llamadas racematos. Contienen cantidades iguales (mezcla equimolar) de los dos enantiómeros, de manera que la mezcla es ópticamente inactiva.



20

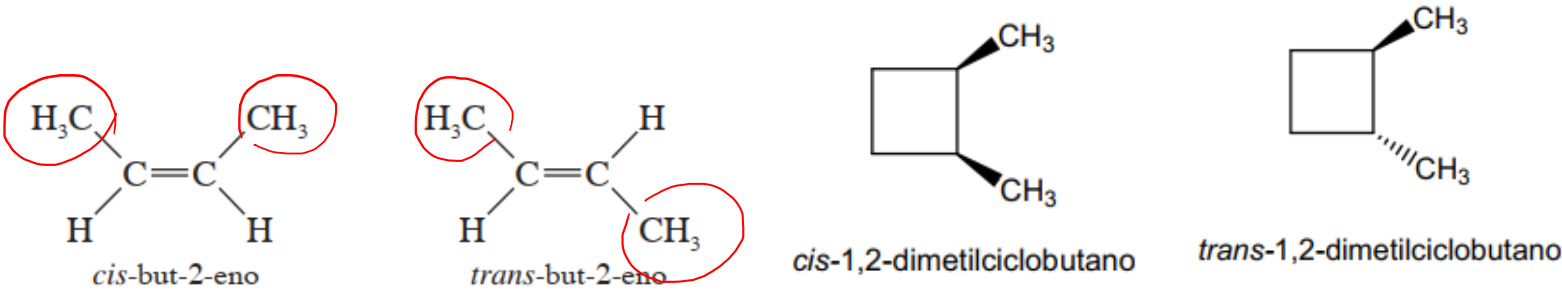
Recordando la clasificación...



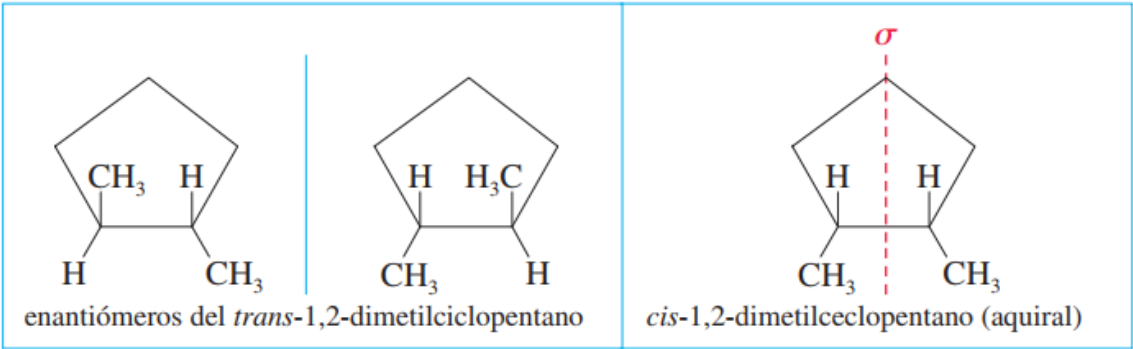
Diastereoisómeros

Son estereoisómeros que no son imágenes especulares.

isómeros cis-trans o isómeros geométricos



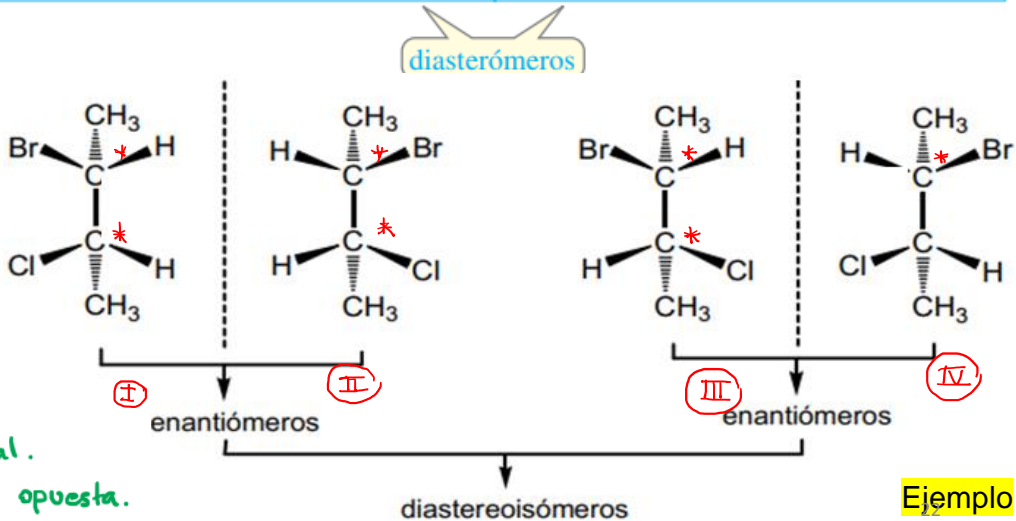
isómeros cis-trans en anillos



moléculas con 2 o más centros quirales

$2^n = 2^2 = 4$ estereoisómeros

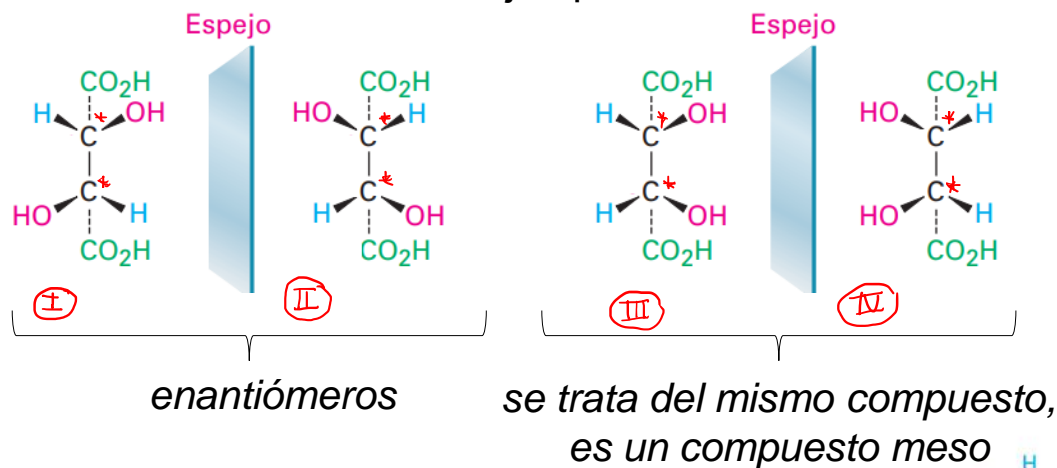
En un C* la configuración es igual.
En el otro C* la configuración es opuesta.



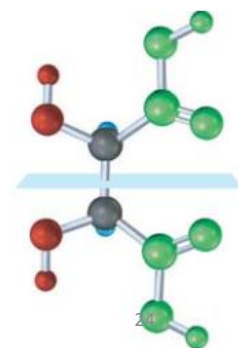
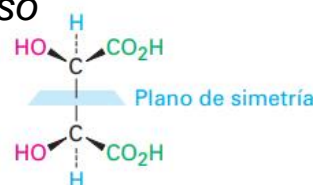
Ejemplo

Compuestos meso

Son compuestos aquirales a pesar de tener átomos de carbono asimétricos porque poseen un plano de simetría. Por ejemplo, el ácido tartárico...



- posee 2 átomos de C quirales
- $2^n = 2^2 = 4$ estereoisómeros
- pero...
- posee plano de simetría interno.
- entonces...
- son 3 estereoisómeros $\begin{cases} 2 \text{ enantiómeros} \\ 1 \text{ compuesto meso} \end{cases}$



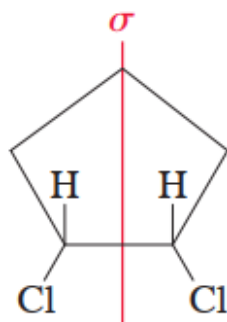
Compuestos meso

Algunas propiedades de los estereoisómeros del ácido tartárico (Tabla 9.3 – McMurry)

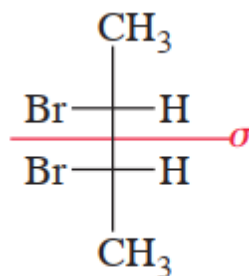
Estereoisómero	Punto de fusión (°C)	$[\alpha]_D$	Densidad (g/cm ³)	Solubilidad a 20 °C (g/100 mL H ₂ O)
(+)	168–170	+12	1.7598	139.0
(-)	168–170	-12	1.7598	139.0
meso	146–148	0	1.6660	125.0

otros ejemplos...

sin actividad óptica



cis-1,2-diclorociclopentano

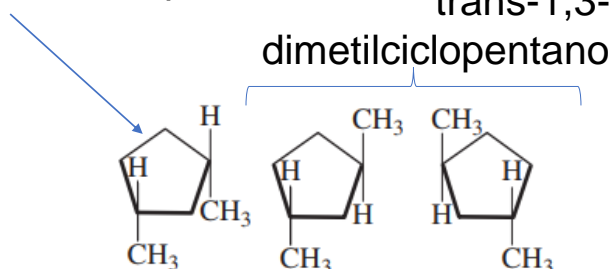


meso-2,3-dibromobutano

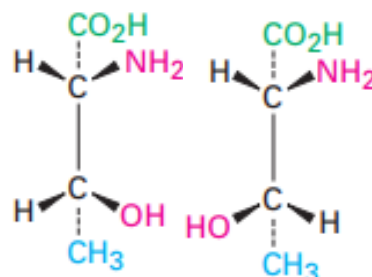
Ejercicios

(4) Indique cuáles de los siguientes pares de compuestos son enantiómeros, diastereoisómeros, compuestos meso o iguales:

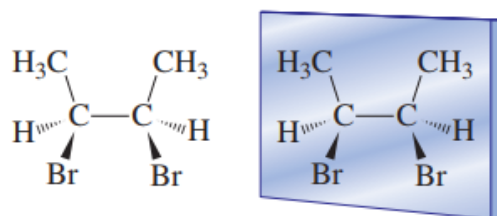
a) cis-1,3-dimetilciclopentano



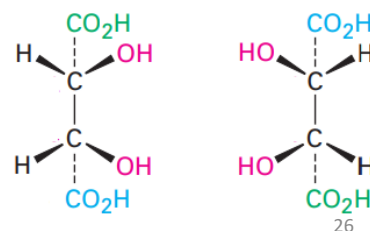
b) ácido 2-amino-3-hidroxibutanoico



c)



d) ácido 2,3-dihidroxibutanodioico



Nomenclatura R y S de carbonos asimétricos

Es un método para indicar el arreglo tridimensional, o configuración, de los sustituyentes en un centro quiral.

La convención Cahn-Ingold-Prelog es el sistema más aceptado para nombrar las configuraciones de los centros quirales. A cada átomo de carbono asimétrico se le asigna una letra (R) o (S), de acuerdo con su configuración tridimensional.

1

*Asignar prioridades
a los cuatro
sustituyentes del
carbono asimétrico*

Observe los cuatro átomos unidos directamente al centro quiral, y asigne prioridades de acuerdo con el número atómico descendiente. El átomo con el número atómico más alto se clasifica como primero; el átomo con el número atómico más bajo (por lo general hidrógeno) se clasifica como cuarto.

Si no puede tomar una decisión al clasificar los primeros átomos en los sustituyentes, observe al segundo, tercero y cuarto átomos hacia afuera hasta que se encuentra una diferencia.

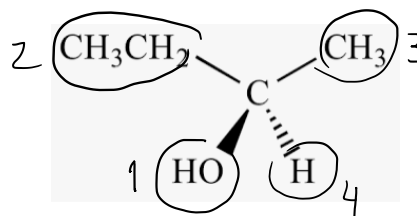
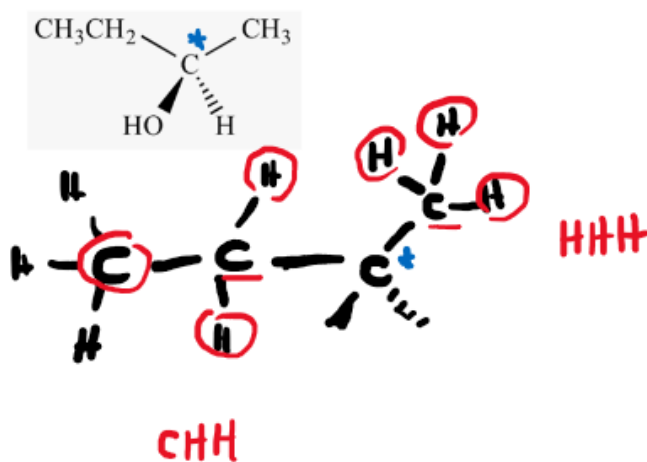
Los átomos con enlace múltiple son equivalentes al mismo número de átomos con un solo enlace

Según el número atómico...

$I > Br > Cl > S > F > O > N > C > Li > H$

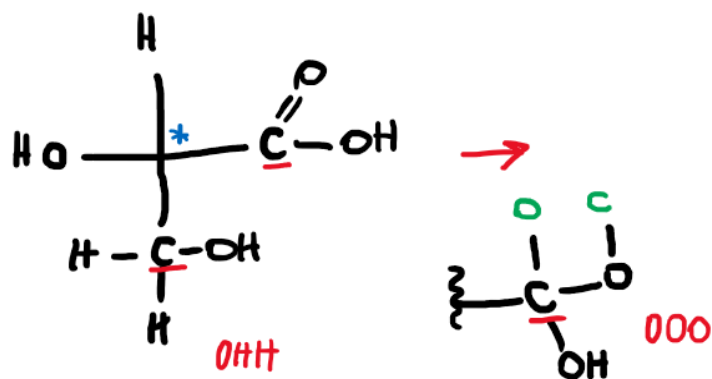
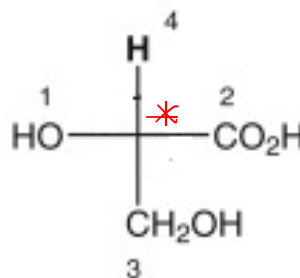
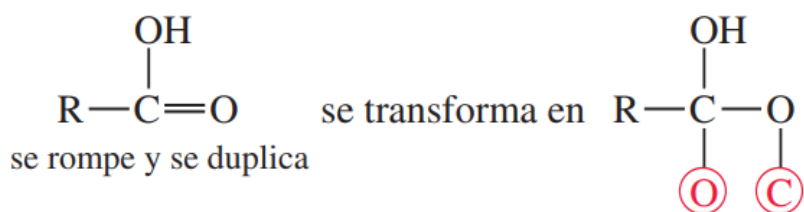
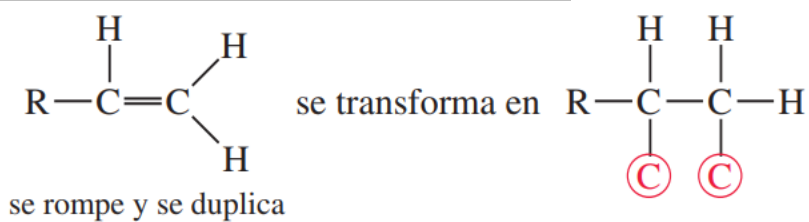


Si no puedo tomar una decisión con los primeros átomos en los sustituyentes, observo el segundo, tercero y cuarto átomo...



29

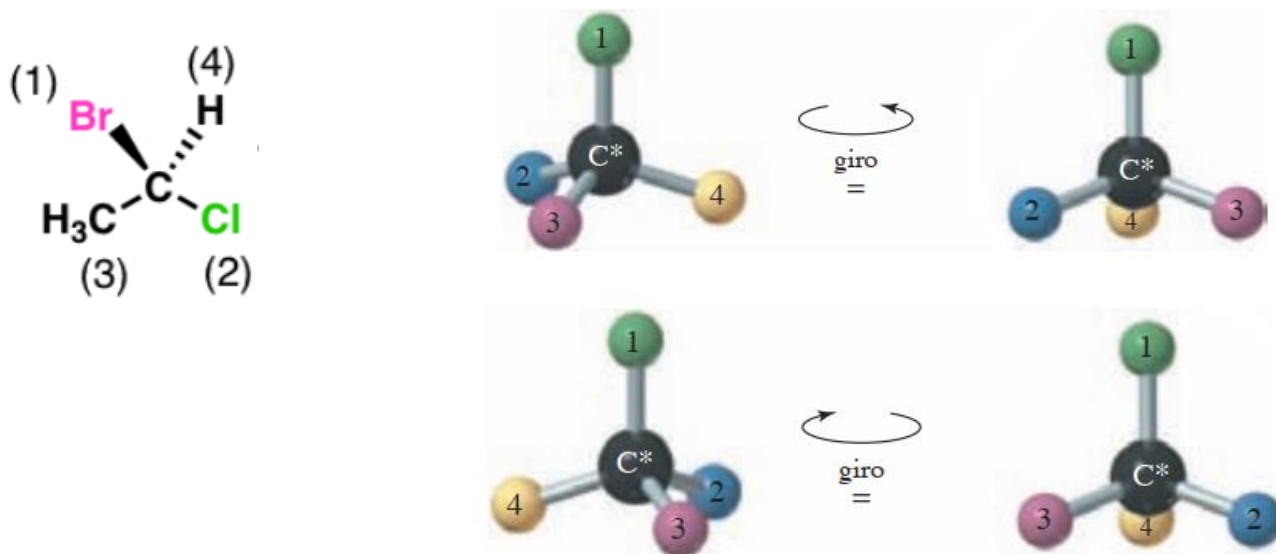
Si tengo enlaces múltiples...



30

1 Asignar prioridades a los cuatro sustituyentes del carbono asimétrico. ✓

2 Orientar la molécula de tal manera que el grupo con menor prioridad (4) apunta hacia atrás, alejándose de usted.



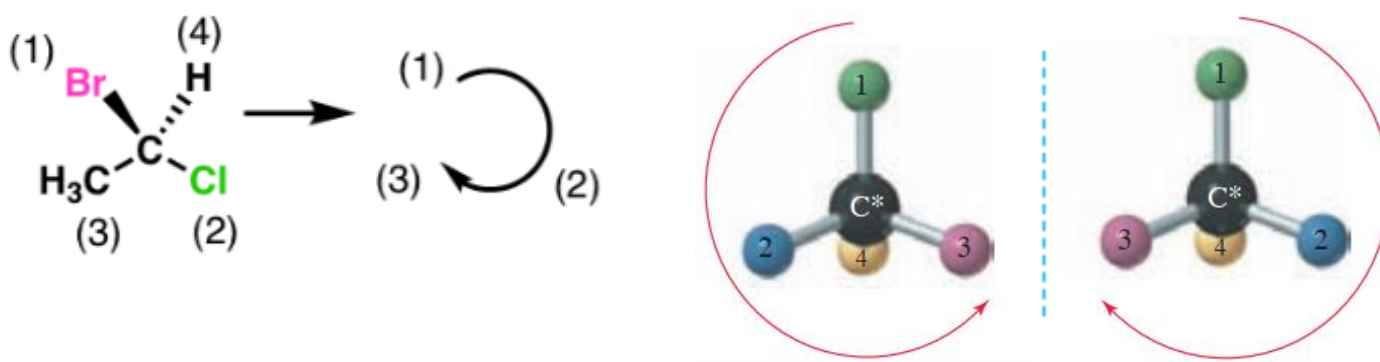
31

1 Asignar prioridades a los cuatro sustituyentes del carbono asimétrico. ✓

2 Orientar la molécula de tal manera que el grupo con menor prioridad (4) apunta hacia atrás, alejándose de usted. ✓

3 Observamos los tres sustituyentes restantes.

Se dibuja una flecha curva del sustituyente con la prioridad más alta al segundo con la más alta al tercero en prioridad (1 → 2 → 3).

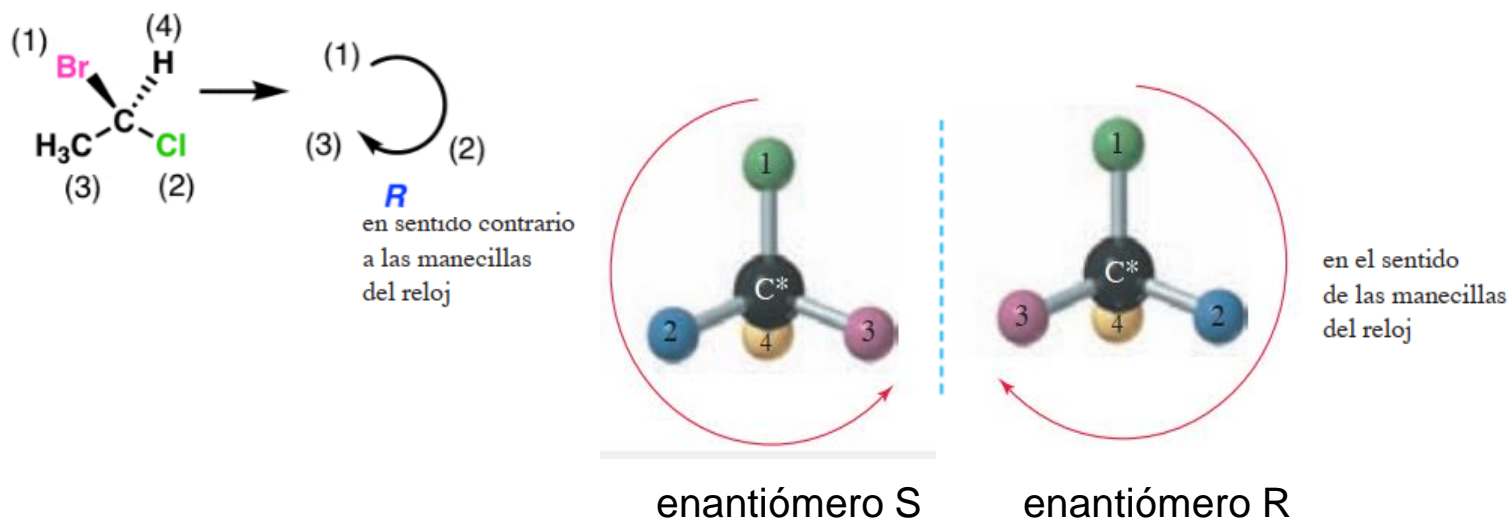


32

4

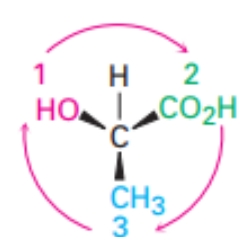
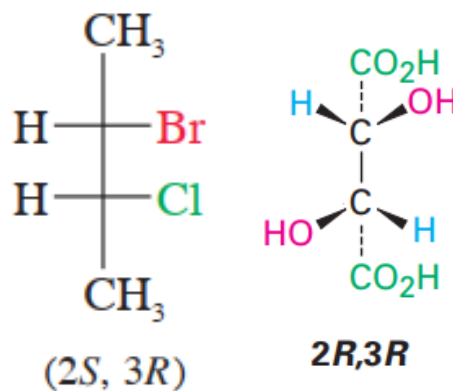
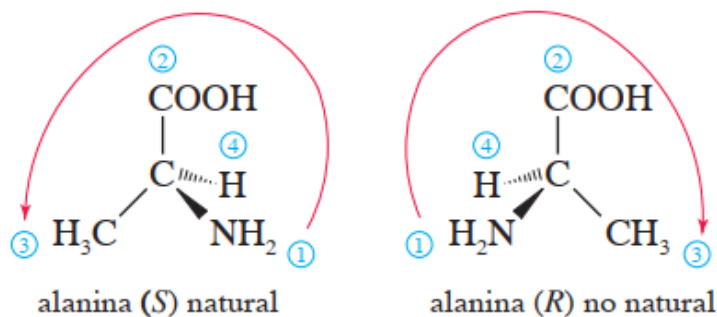
Si la flecha apunta en el sentido de las manecillas del reloj, al átomo de carbono asimétrico se le llama (*R*) (del latín, *rectus*, “derecho”).

Si la flecha apunta en sentido contrario a las manecillas del reloj, al átomo de carbono quiral se le llama (*S*) (del latín, *sinister*, “izquierdo”).

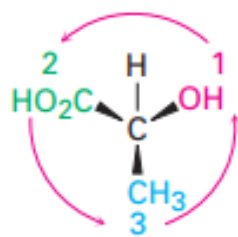


33

Ejemplos de nomenclatura R y S



Configuración *R*
Ácido (–)-láctico



Configuración *S*
Ácido (+)-láctico

Expresar la configuración
S o *R* de cada carbono
asimétrico

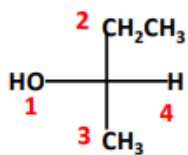
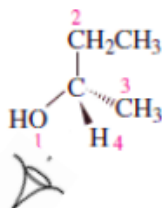
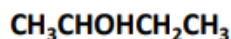
34

Observaciones al asignar R o S

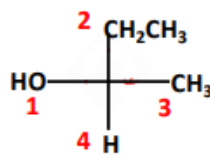
Falta señalar inversiones!!

El grupo de prioridad 4 debe quedar hacia atrás en la molécula. Sino lo está, debo hacer 2 inversiones de los grupos para obtener una nueva representación de la misma molécula.

2-butanol

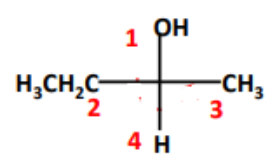


Se invierte
3 y 4

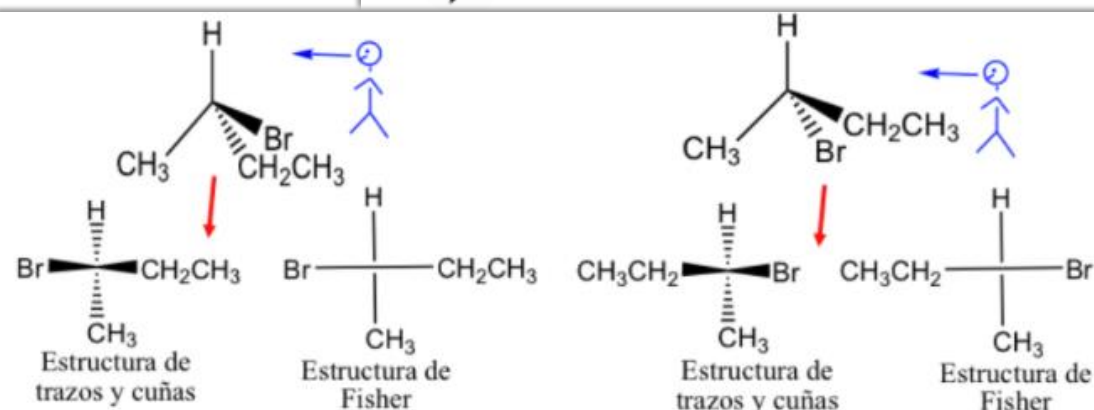


(R)-2-butanol
(Enateómero)

Se invierte
1 y 2



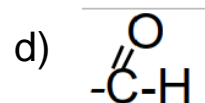
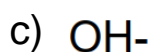
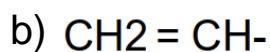
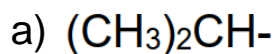
(S)-2-butanol
(molécula original)



35

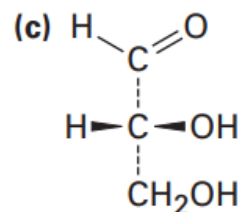
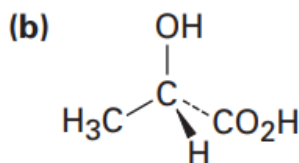
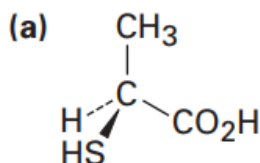
Ejercicios

(5) Coloque los siguientes sustituyentes en orden de prioridad decreciente según las reglas de Cahn Ingold y Prelog.



(6) Dibuje la estructura del gliceraldehído (2,3 dihidroxipropanal) y asígnele la configuración S o R.

(7) Asigne configuración R o S al centro quiral en cada una de las siguientes moléculas:

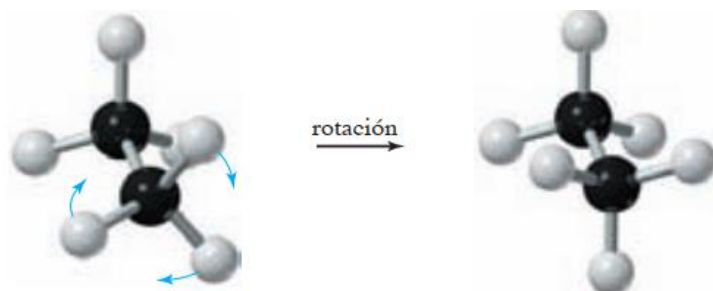


36

Conformaciones de los alcanos

El etano, el alcano de dos carbonos, está formado por dos grupos metilo y forman un enlace sigma entre ellos.

Los distintos arreglos que se forman por las rotaciones alrededor de un enlace sencillo se conocen como **conformaciones**, y a una conformación específica se le llama **conórmero**.



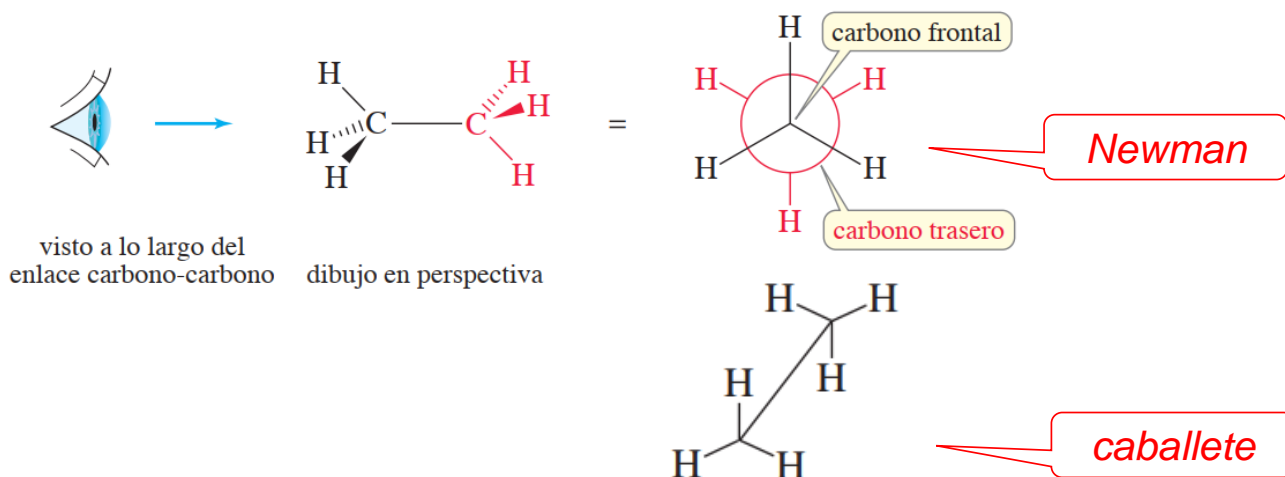
Cuando dibujamos conformaciones con frecuencia utilizamos proyecciones de Newman o de caballete.

40

Proyecciones de Newman y de caballete

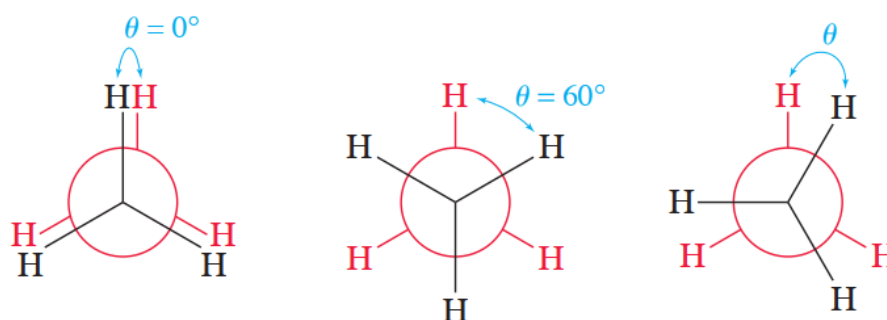
Proyección de Newman: es una manera de dibujar una molécula es no observando directamente el enlace que conecta a dos átomos de carbono.

Proyección de caballete: representa a la molécula mirando hacia abajo en un ángulo que apunta hacia el enlace carbono-carbono.

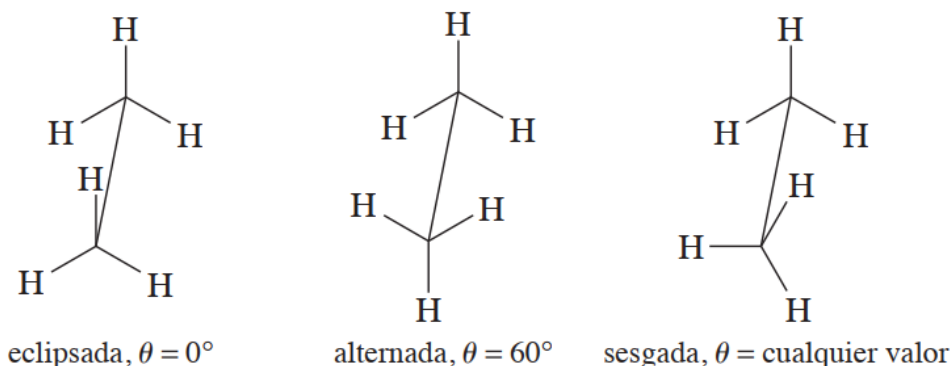


41

Proyecciones
de Newman:

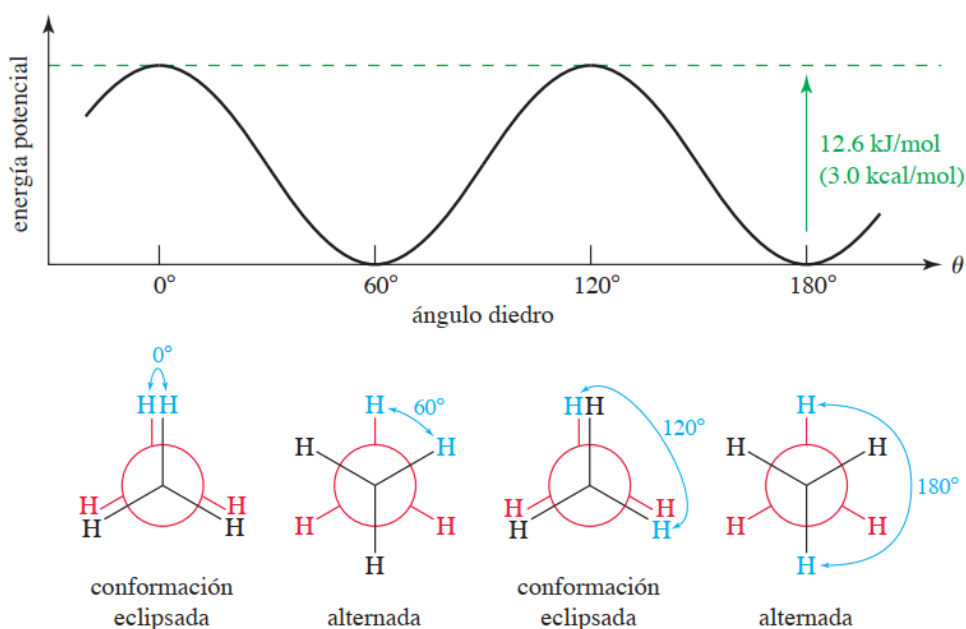


Proyección
de caballete:



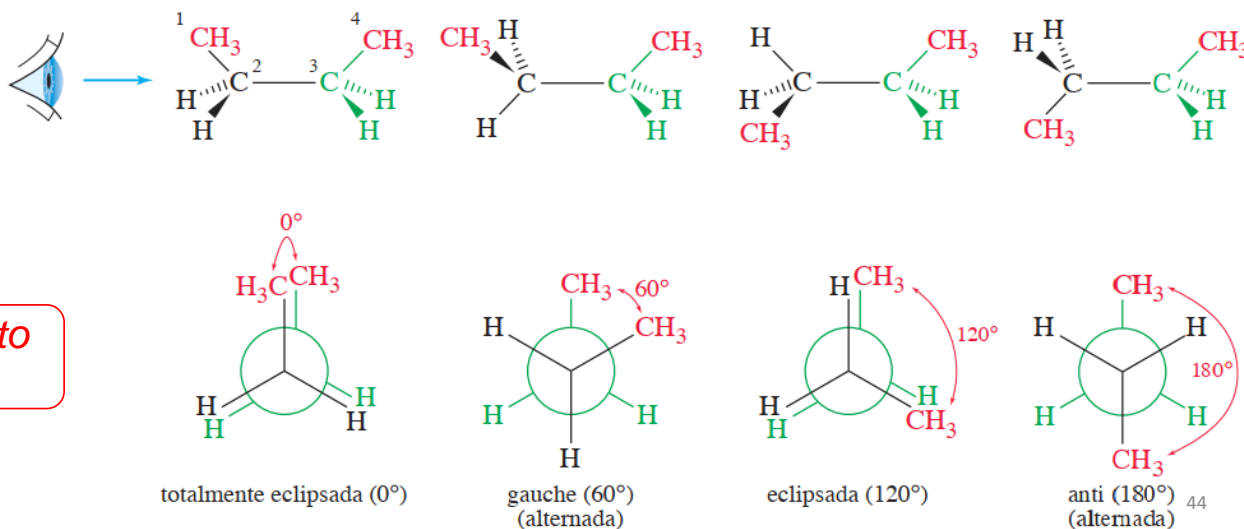
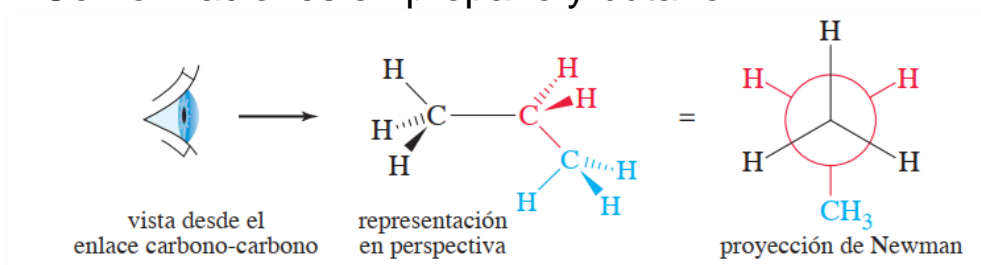
42

- No todas estas conformaciones se ven favorecidas de igual manera.
- Cuando el etano gira hacia una conformación eclipsada, su energía potencial aumenta y se presenta resistencia a la rotación. Esta resistencia al giro (torsión) se le conoce como tensión torsional, y a la energía necesaria se le llama energía torsional.



43

- Conformaciones en propano y butano.

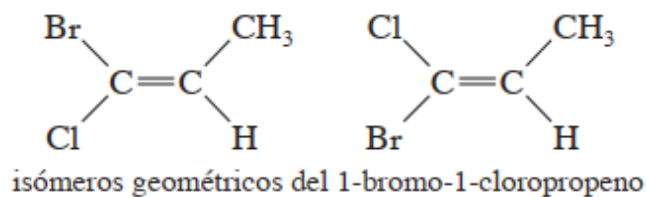


Impedimento estérico

FIGURA 3.10

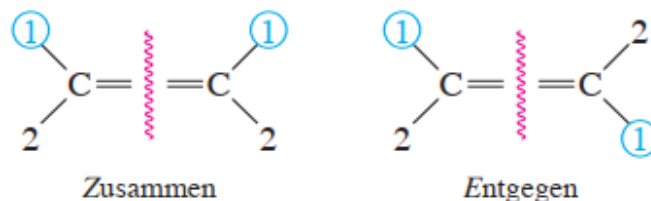
Conformaciones E y Z de alquenos

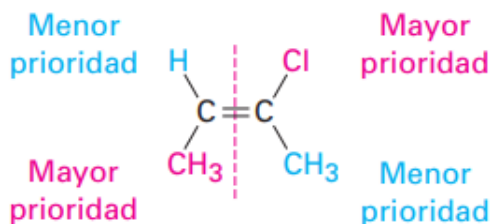
Se emplea cuando no puedo asignar una configuración cis o trans a los alquenos. Esto ocurre en alquenos trisustituidos y tetrasustituidos.



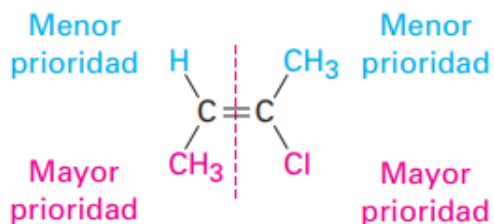
¿Cómo identifico los isómeros?

Asignando prioridades a los sustituyentes a ambos lados del enlace doble, mediante la convención Cahn-Ingold-Prelog.



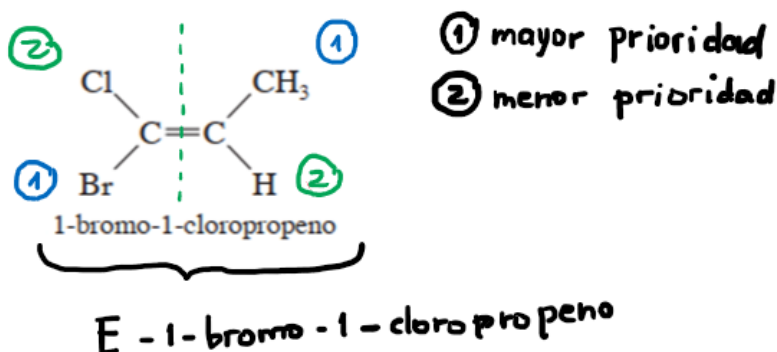


(a) (*E*)-2-cloro-2-buteno



(b) (*Z*)-2-cloro-2-buteno

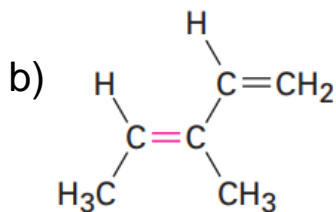
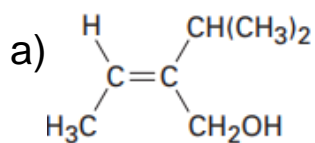
Ejemplo: asignar la configuración E o Z al siguiente alqueno sustituido:



46

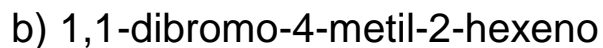
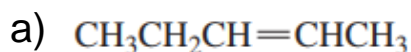
Ejercicios

(8) Asignar la configuración E o Z a los siguientes compuestos.



3-metil-1,3-pentadieno

(9) Dibuje y asigne la configuración E y Z de los siguientes compuestos.



47