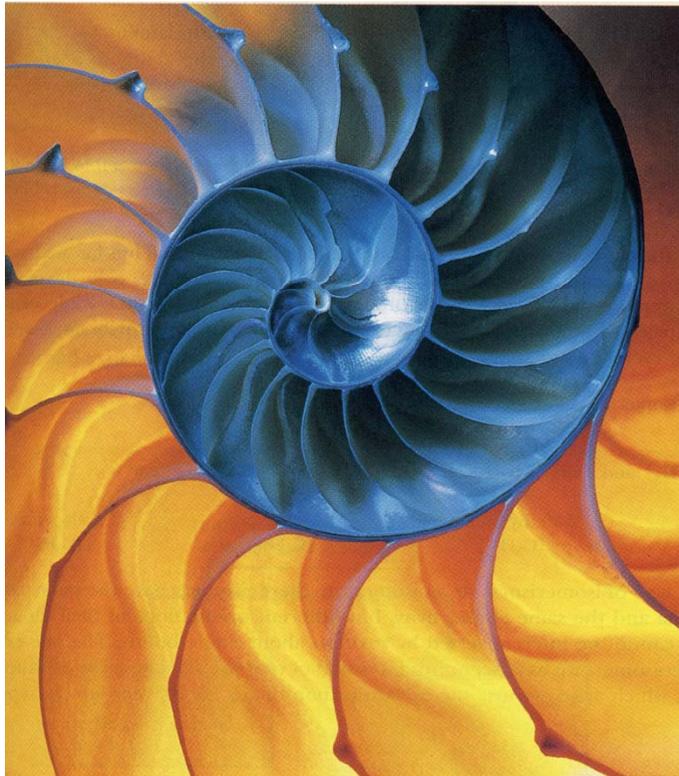


Temas 4 y 5. Estereoisomería

- Estereoisomería de conformación
- Estereoisomería de configuración
Isomería geométrica
Isomería óptica



Tema 4. Estereoisomería

- Estereoisomería de conformación
 - Estereoisomería de configuración
- Isomería geométrica
-

1. Introducción

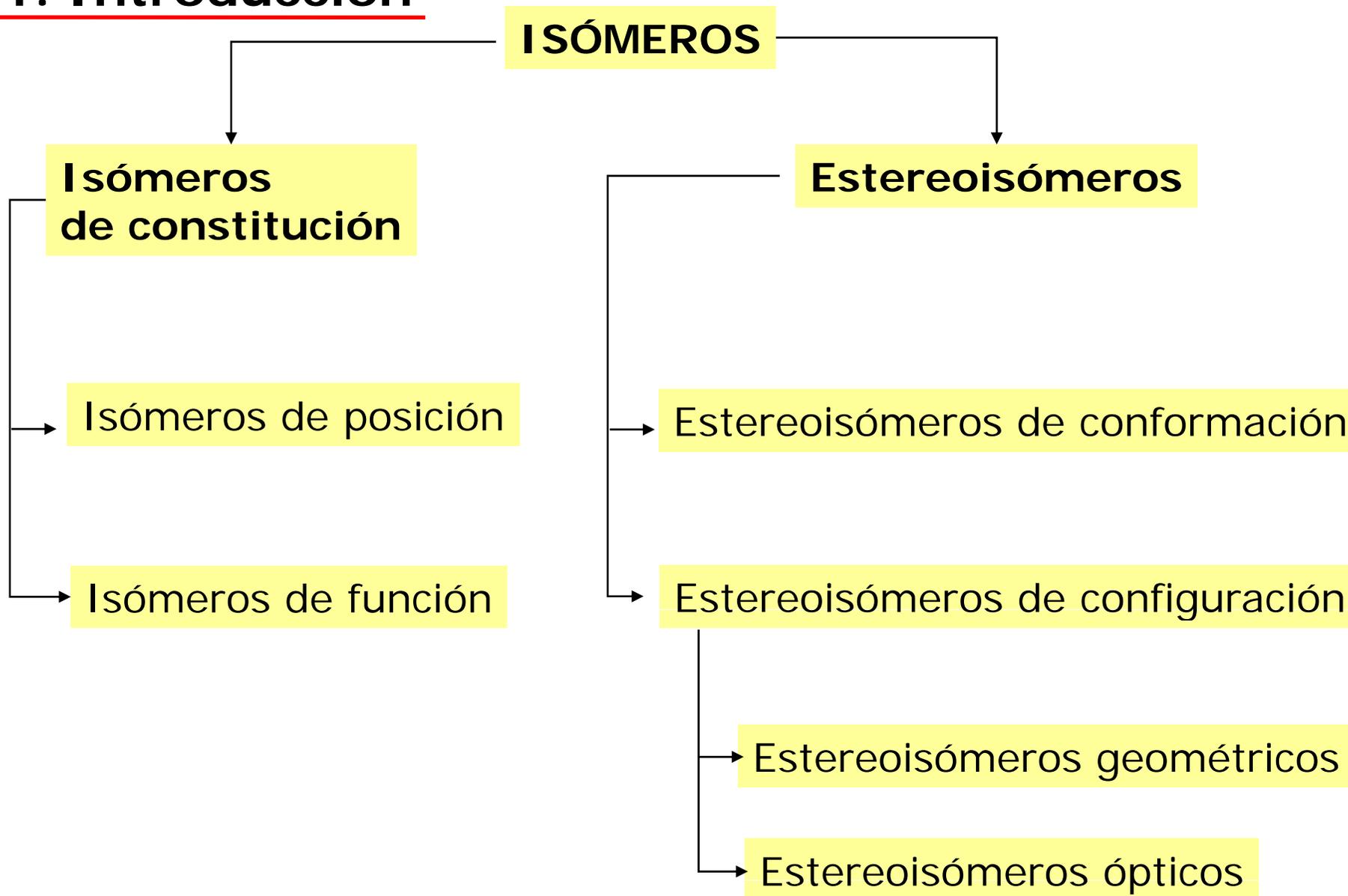
¿Qué son los isómeros? Son compuestos que poseen fórmulas brutas idénticas pero que difieren en sus propiedades

Clasificación de isómeros

Los isómeros se pueden clasificar en dos categorías:

- Isómeros **de constitución**
- Isómeros **estéricos** (o estereoisómeros)

1. Introducción



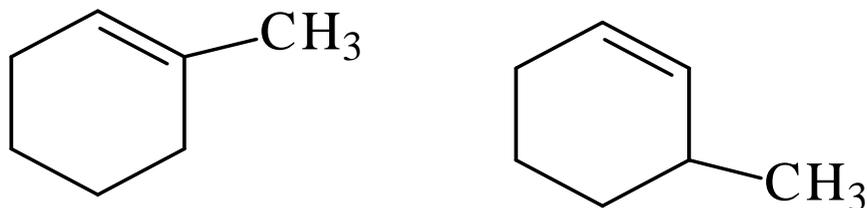
1. Introducción

Isómeros de constitución

Compuestos que poseen *fórmulas brutas idénticas* pero que se distinguen entre ellos por sus fórmulas desarrolladas, porque el *encadenamiento de átomos* (grupos de átomos) *constitutivos es diferente*.

a) Isómeros de posición

a) encadenamiento a nivel de esqueleto carbonado



b) posicionamiento de un grupo funcional



1. Introducción

Isómeros planos (o de constitución)

b) Isómeros de función

La existencia de estos isómeros está relacionada con la presencia en las moléculas con la *misma fórmula bruta* y con *grupos funcionales diferentes*



Caso particular: tautomería de protón

Dos moléculas que son isómeros de función poseen grupos funcionales interconvertibles por un desplazamiento fácil y rápido de un protón.

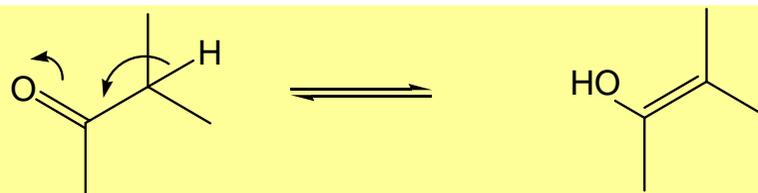
Este desplazamiento consiste en la eliminación del protón seguido de un desplazamiento de electrones π y p libres y la unión del protón sobre un átomo.

1. Introducción

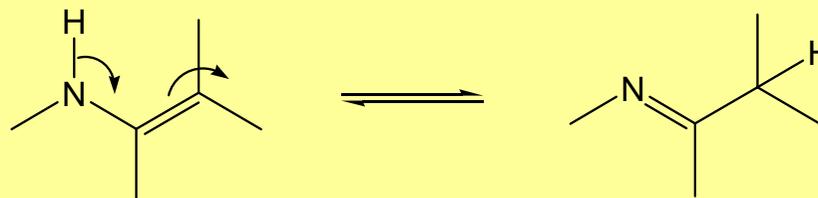
Isómeros planos (o de constitución)

b) Isómeros de función

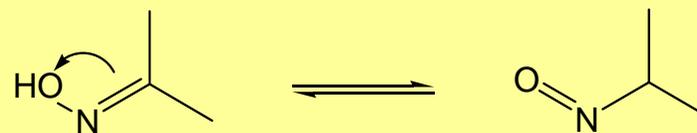
Tautomería **ceto**



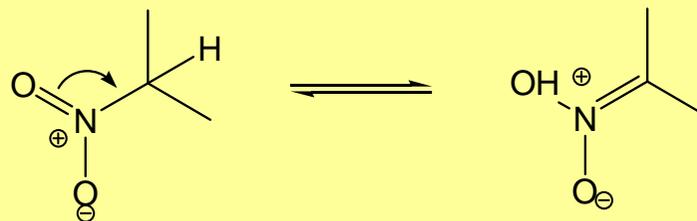
Tautomería **enamina**



Tautomería **oxima**



Tautomería **nitro**



1. Introducción

Estereoisomería

Compuestos que poseen *fórmulas desarrolladas idénticas* porque el encadenamiento de los átomos (grupos de átomos) constitutivos es idéntico pero que *se distinguen* entre ellos *por la posición espacial* de estos átomos (grupos de átomos).

Clasificación

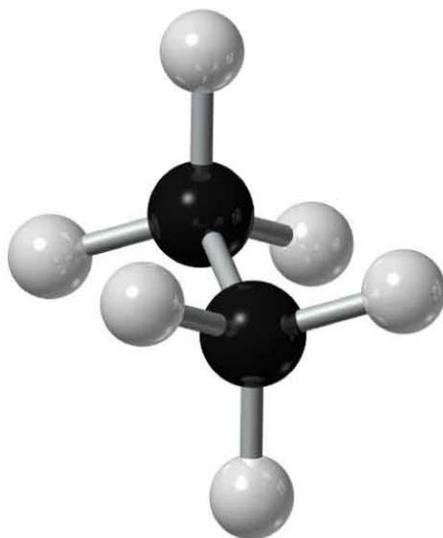
- a) Estereoisómeros de conformación (confórmeros)
- b) Estereoisómeros de configuración
 - Estereoisómeros geométricos
 - Estereoisómeros ópticos

2. Conformaciones de alcanos

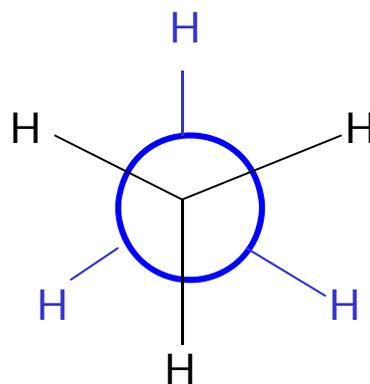
En general, las estructuras que resultan de la libre rotación de un enlace sencillo C-C difieren en energía.

El conformero de menor energía es el que prevalece.

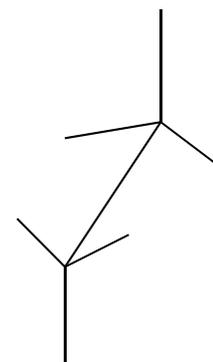
2. Conformaciones del etano (1)



modelo



Proyección
de Newman



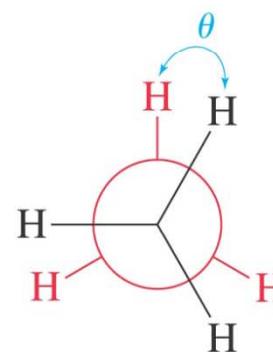
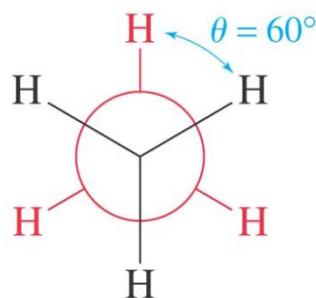
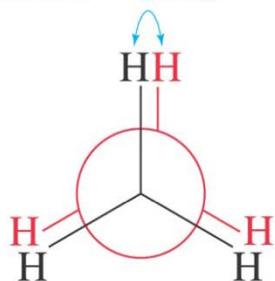
caballete

La **conformación alternada** tiene la menor energía.
Ángulo diedro = 60°

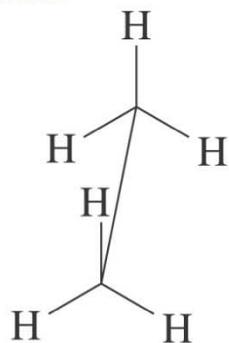
2. Conformaciones del etano (2)

- El conformero eclipsado tiene la mayor energía.
- Ángulo diedro = 0°

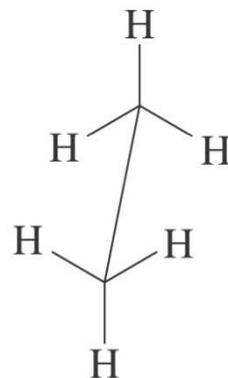
Newman projections: $\theta = 0^\circ$



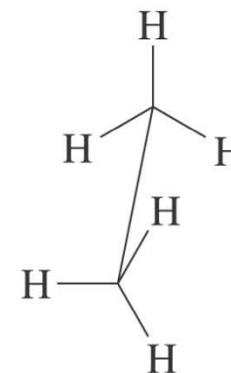
Sawhorse structures:



eclipsada, $\theta = 0^\circ$



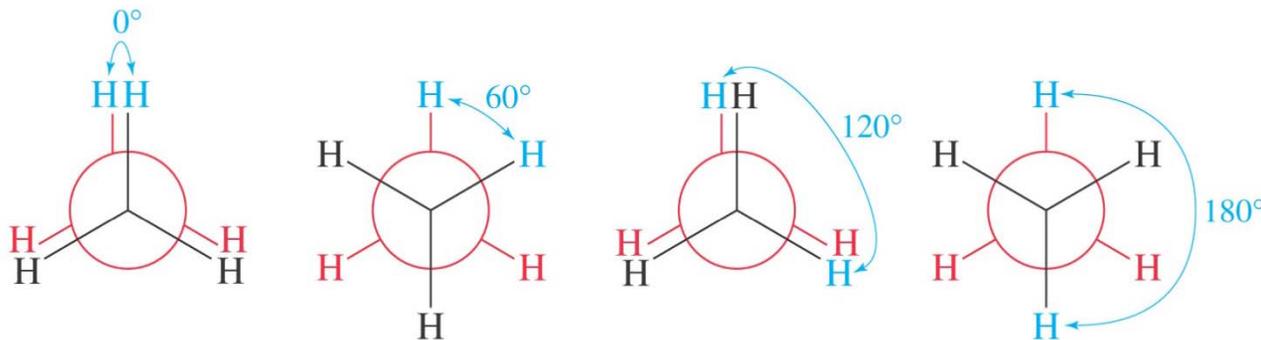
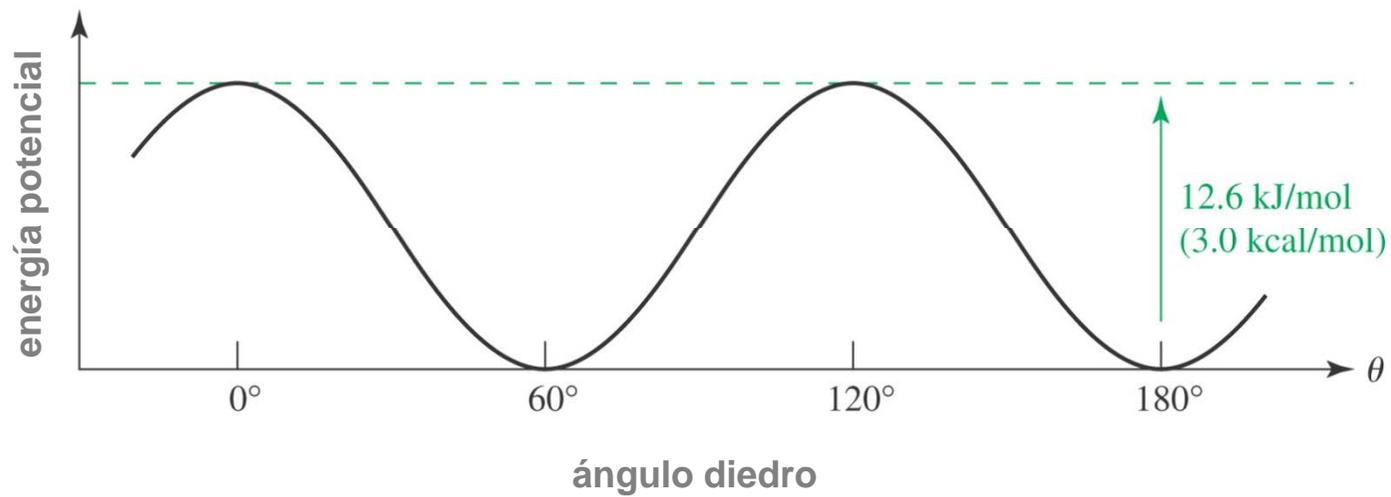
alternada, $\theta = 60^\circ$



sesgada, $\theta =$ cualquier otro valor

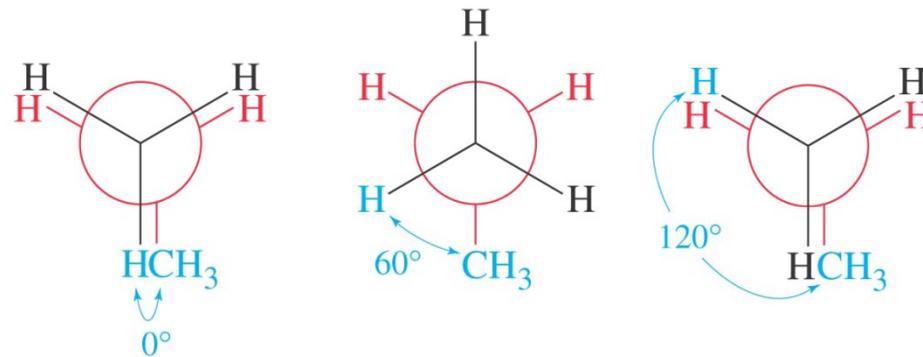
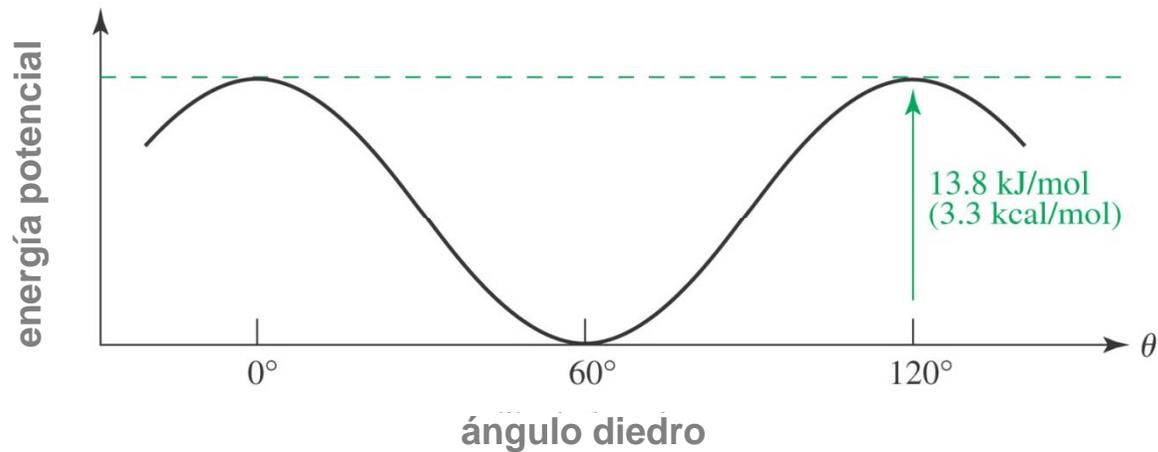
2. Análisis conformacional del etano

Tensión torsional: resistencia a la rotación, 12,6 kJ/mol



2. Conformaciones del propano

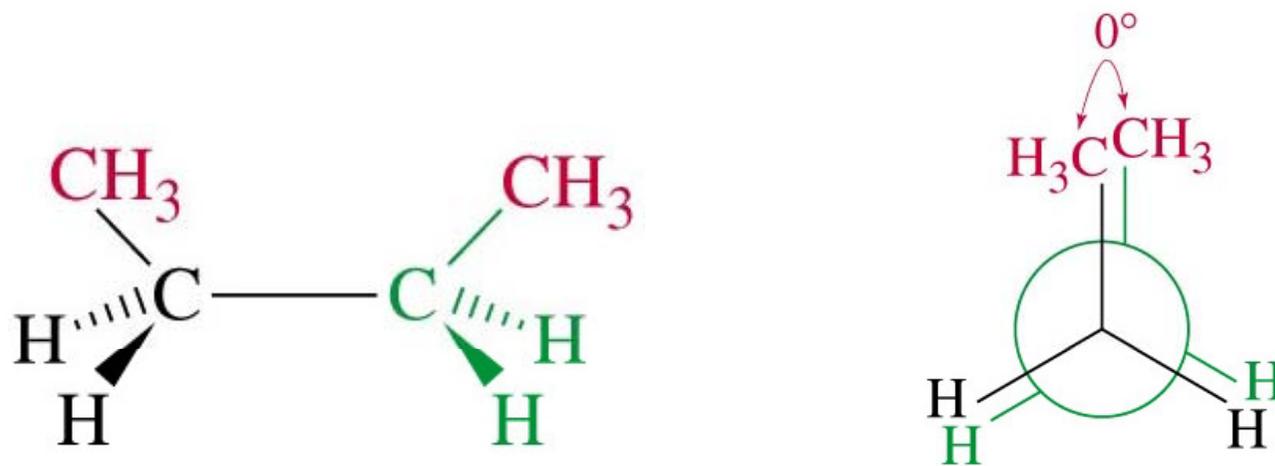
Se nota un incremento suave en la tensión torsional debido al grupo metilo más voluminoso.



2. Conformaciones del butano (1). Totalmente eclipsada

La energía más alta corresponde al conformero con los grupos metilo eclipsados (impedimento estérico).

Ángulo diedro = 0°

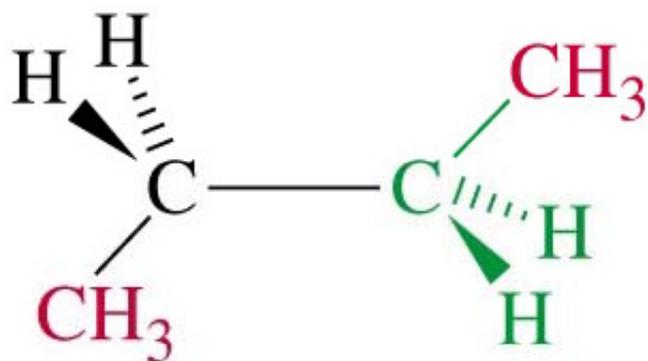


totalmente eclipsada

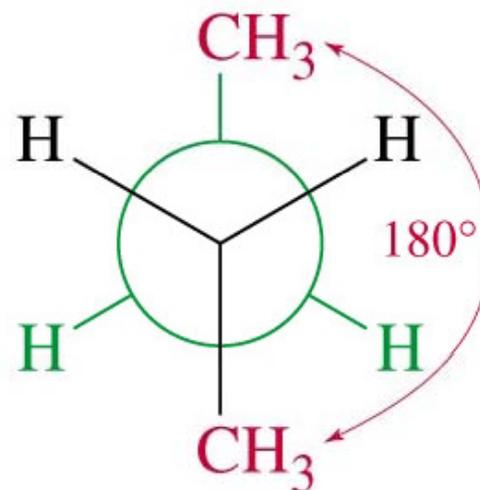
2. Conformaciones del butano (2). Anti

La menor energía corresponde al conformero con los grupos metilo en anti.

Ángulo diedro = 180°



anti

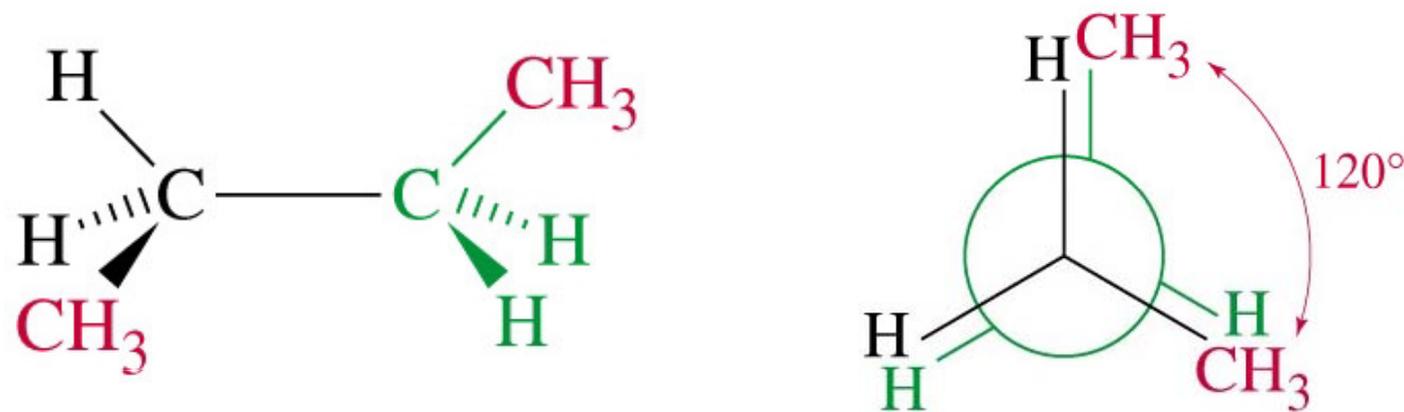


2. Conformaciones del butano (3). Eclipsada

Grupos metilo eclipsados con los átomos de hidrógeno.

El mayor valor de la energía corresponde a la conformación alternada.

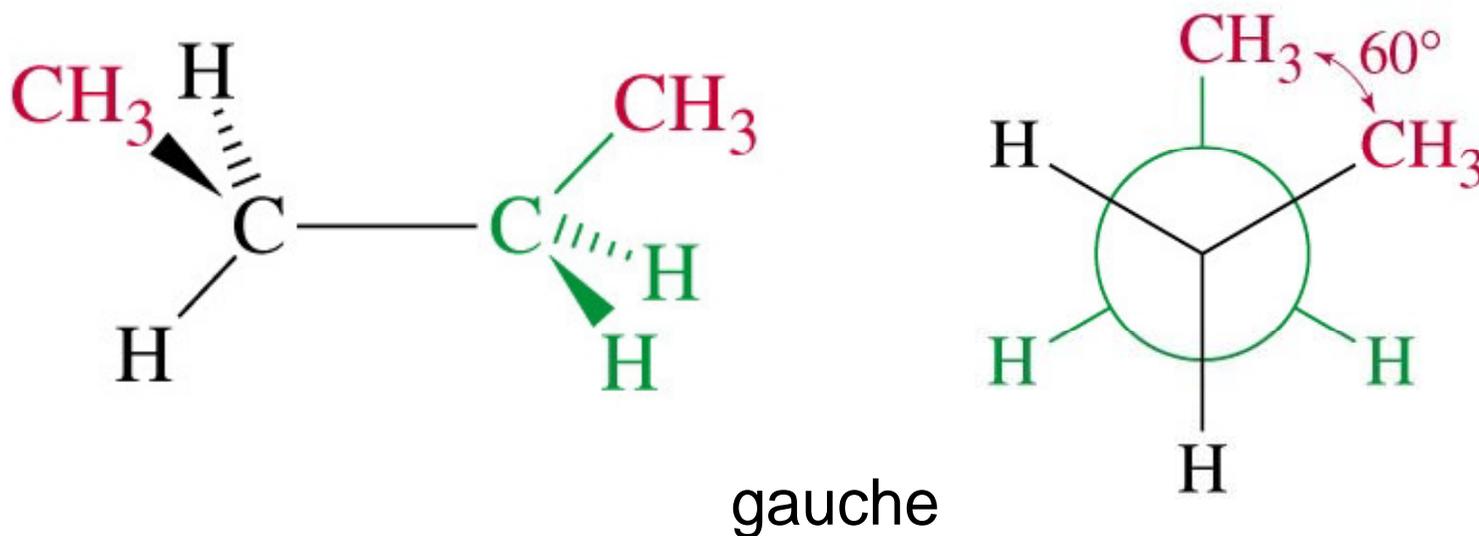
Ángulo diedro = 120°



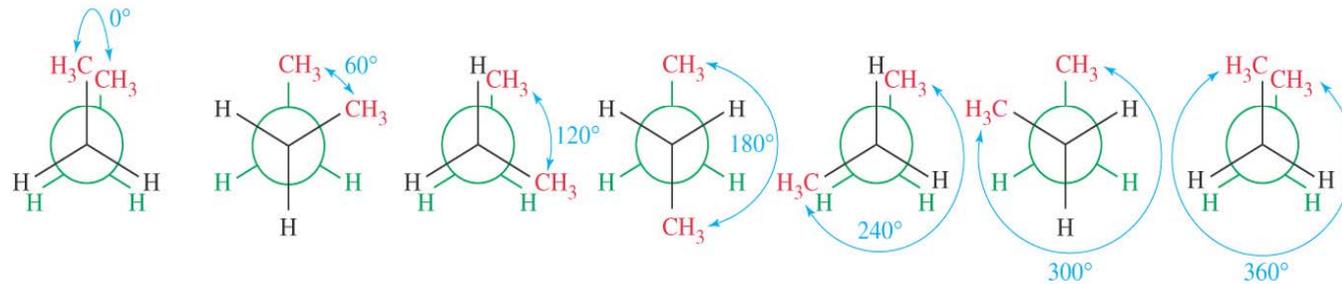
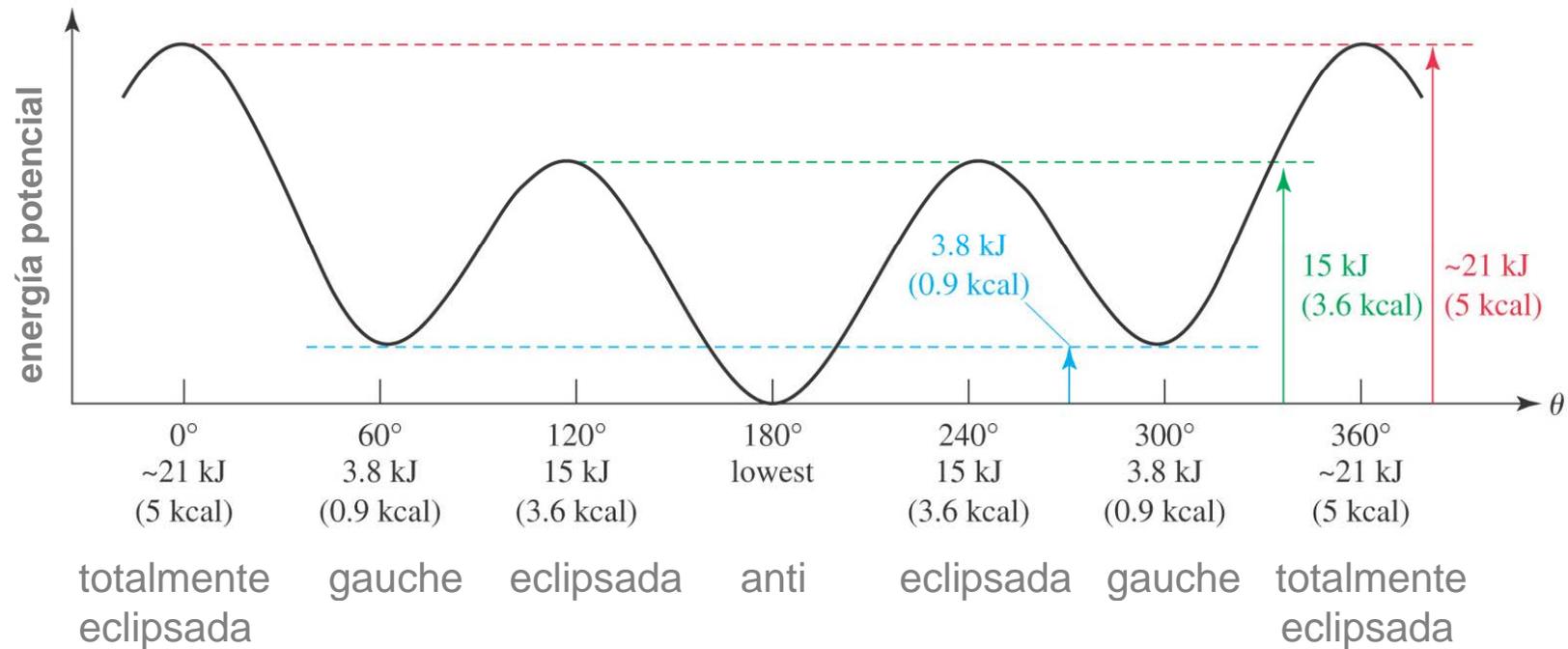
eclipsada

2. Conformaciones del butano (4). Gauche

- Gauche, conformación alternada.
- Los metilos están más cerca que en la conformación anti.
- Ángulo diedro = 60°



2. Análisis conformacional del butano



Un enlace C-CH₃ eclipsado con otro enlace C-CH₃ contribuye aproximadamente en 3 kcal/mol a la energía torsional.

El butano que está totalmente eclipsado posee una energía de aproximadamente 5 kcal/mol:

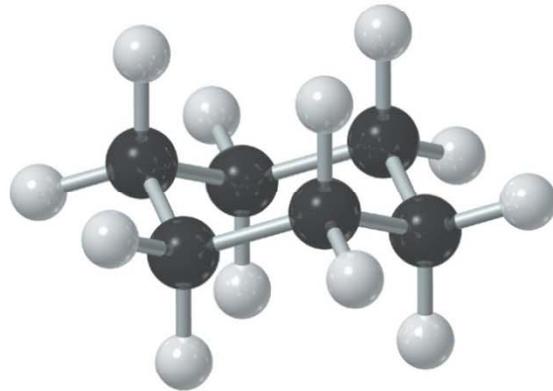
- ✓ 1,0 kcal/mol de cada una de las 2 interacciones entre enlaces C-H
 - ✓ 3 kcal/mol debida al eclipsamiento CH₃-CH₃
-

3. Cicloalcanos. Ciclohexano

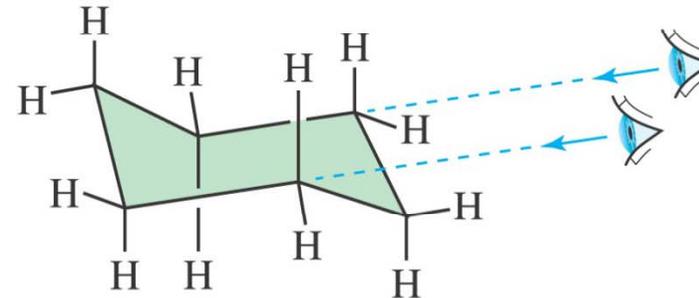
Tensión y ángulos

- Los datos de combustión muestran que el ciclohexano no tiene tensión de anillo.
- Si fuera plano, los ángulos serían de 120° .
- El conformación silla:
 - ✓ ángulos de enlace de 109.5°
 - ✓ los hidrógenos están alternados.

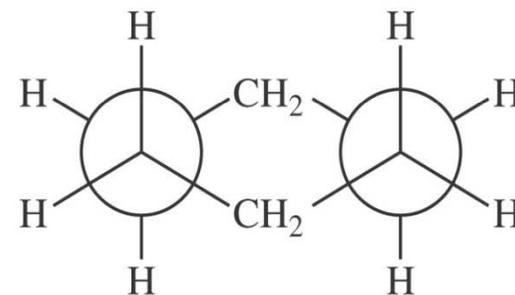
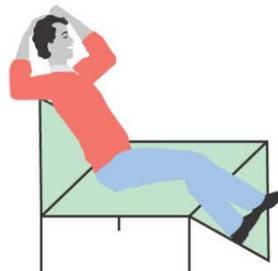
3. Ciclohexano: Conformación silla



conformación silla

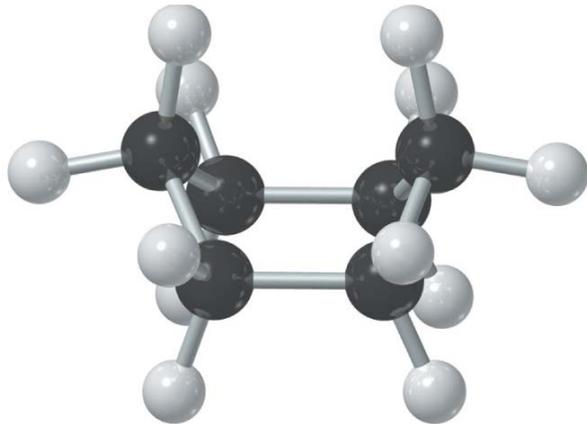


vista a lo largo de los enlaces
C-C del asiento de la silla

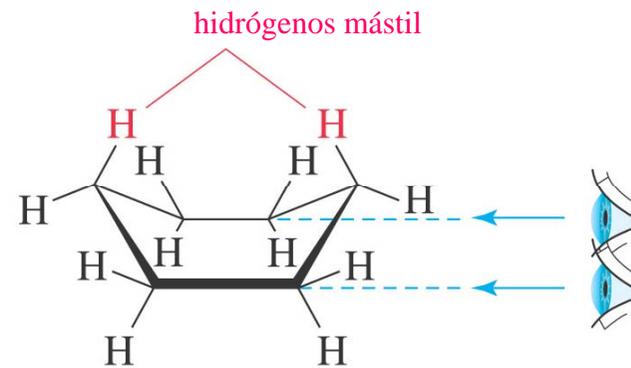


proyección de Newman

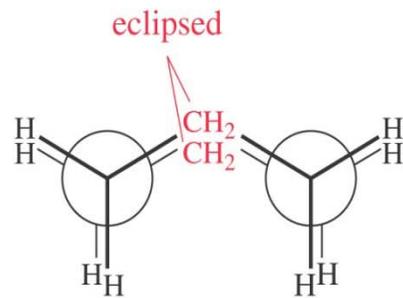
3. Ciclohexano: Conformación bote



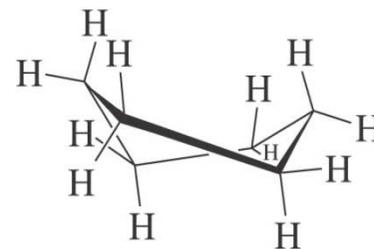
conformación bote



bote simétrico

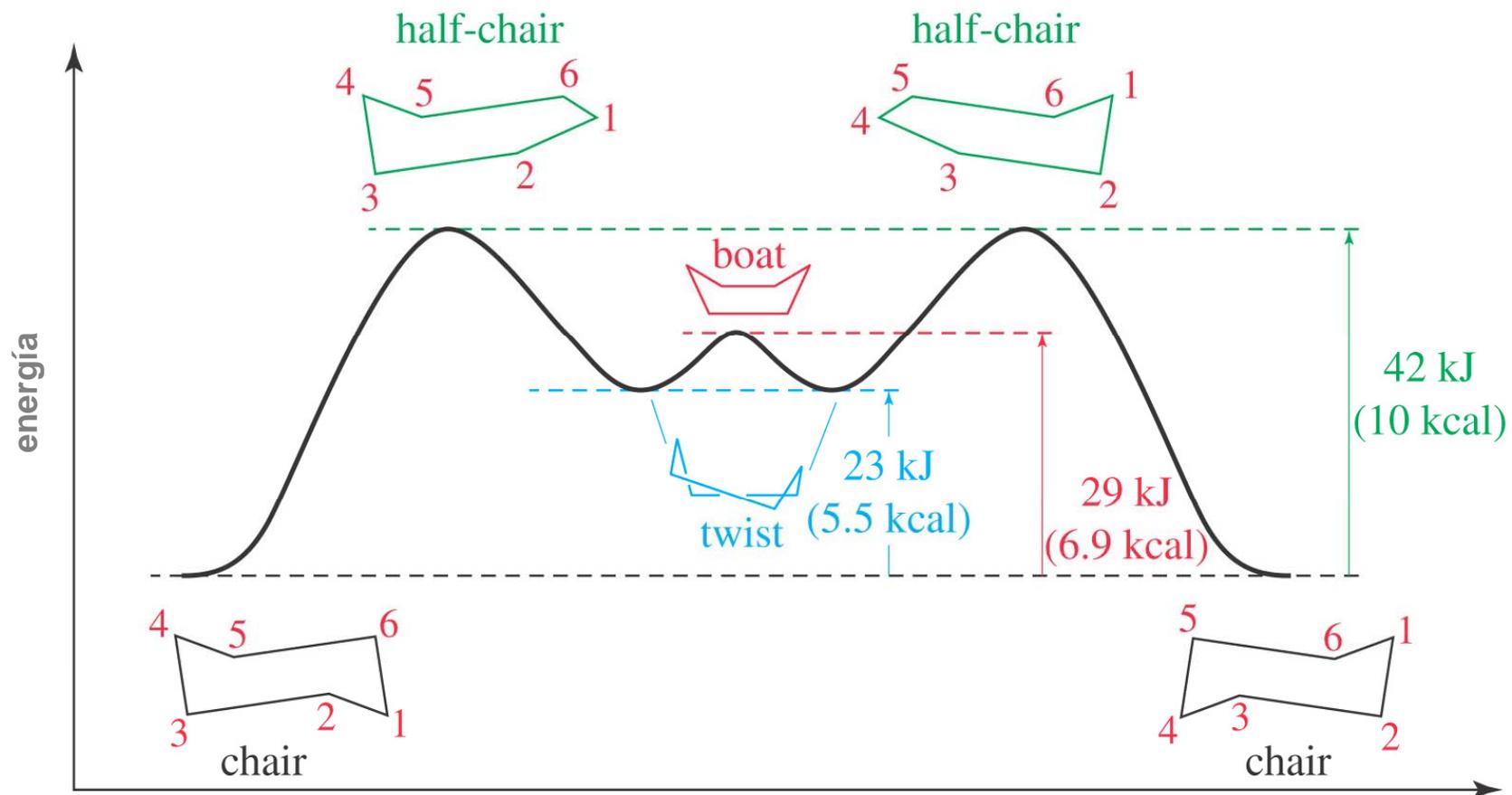


proyección de Newman

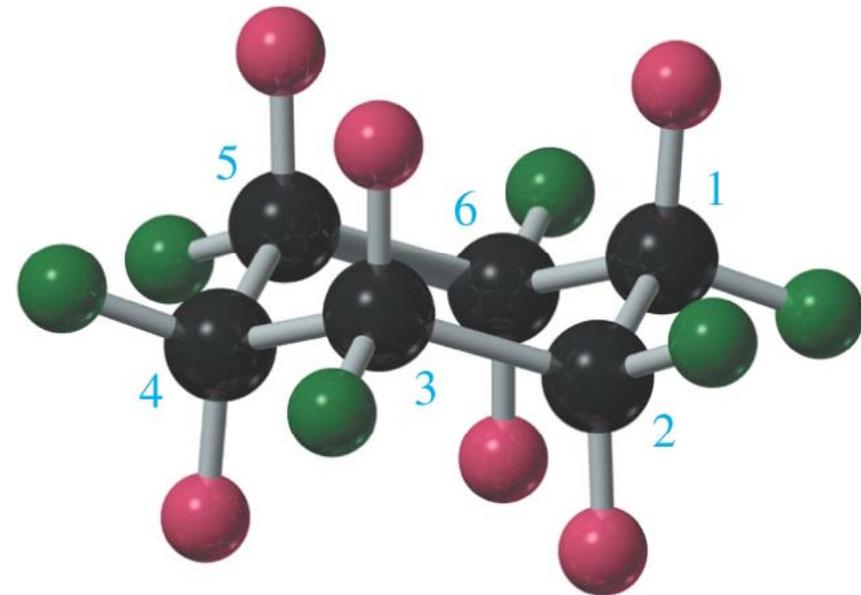
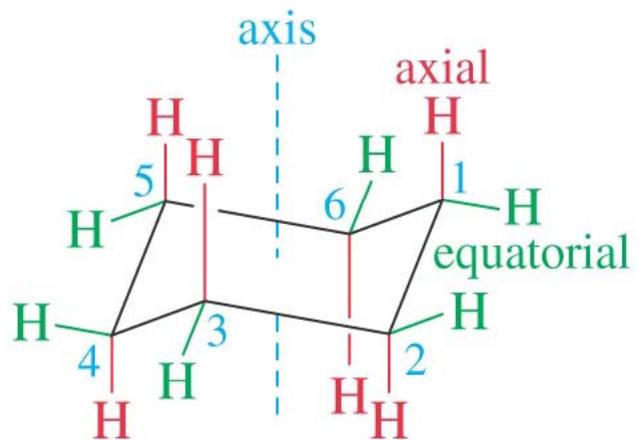


barca torcida

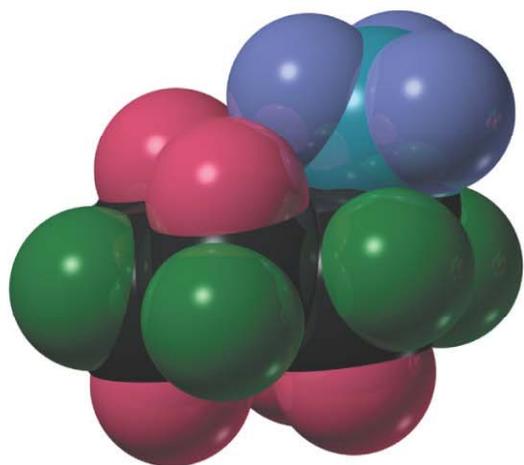
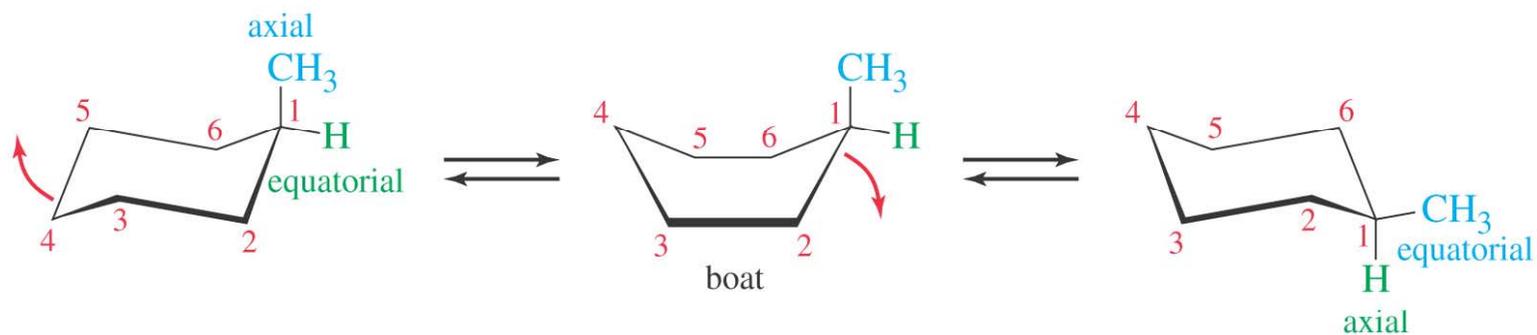
3. Energía Conformacional del Ciclohexano



3. Ciclohexano: Posiciones axial y ecuatorial

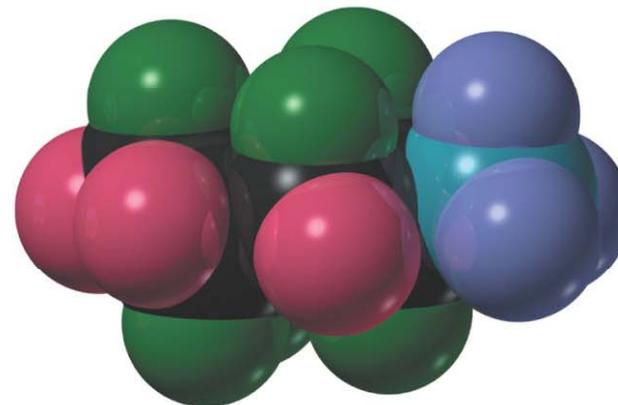


3. Ciclohexanos monosustituidos



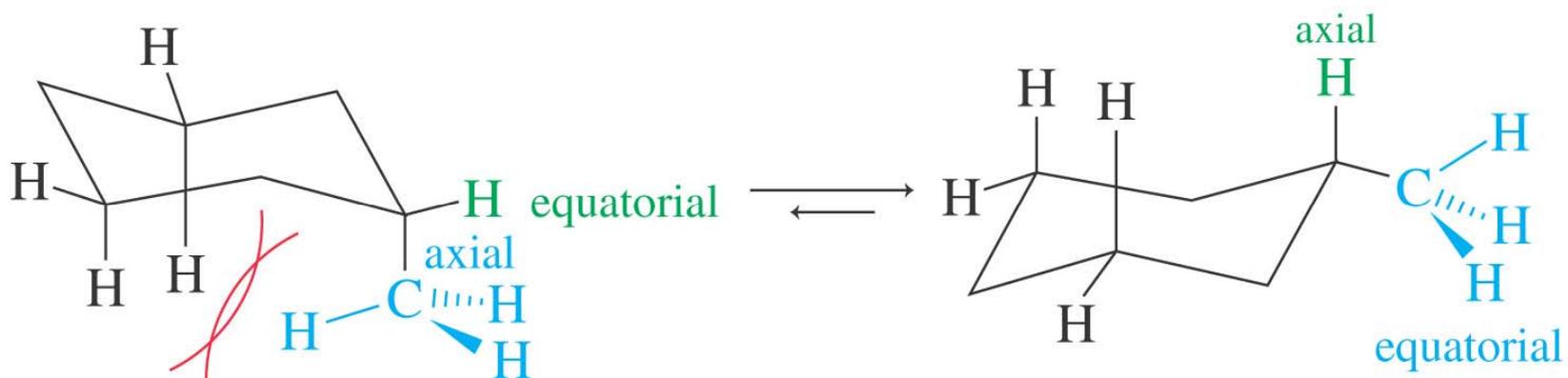
CH_3 axial

⇌
ring-flip



CH_3 ecuatorial

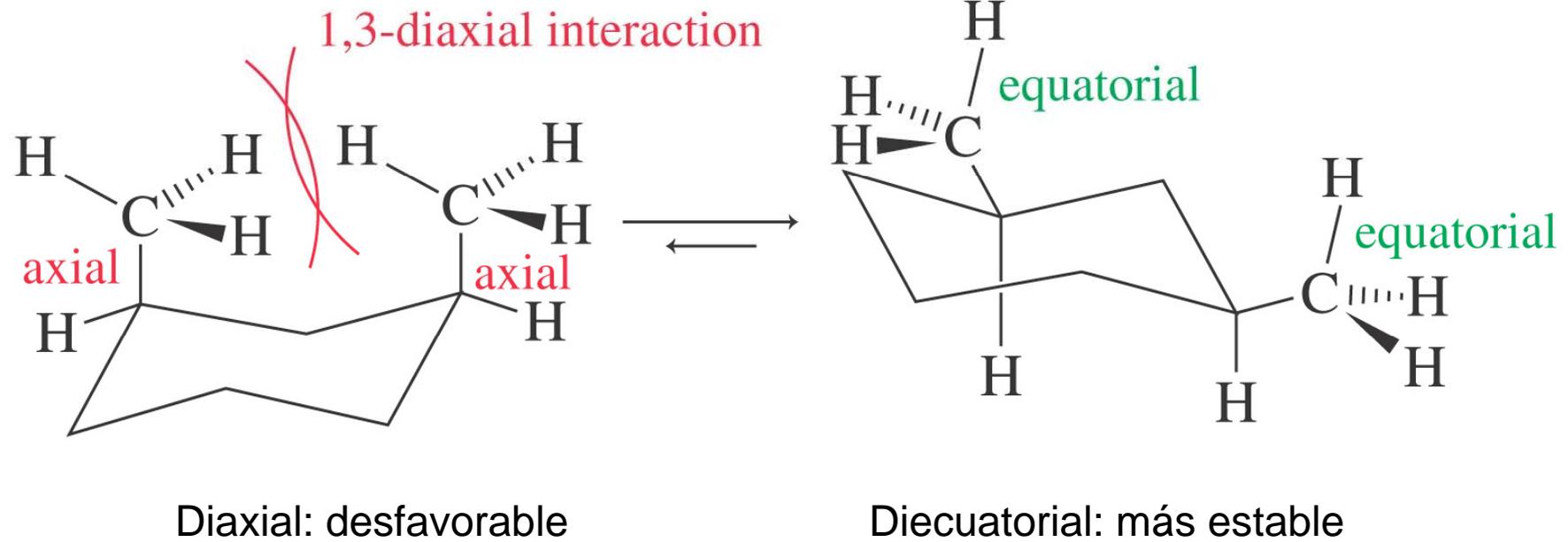
3. Ciclohexano: Interacciones 1,3-Diaxial



Interacciones 1, 3-diaxial

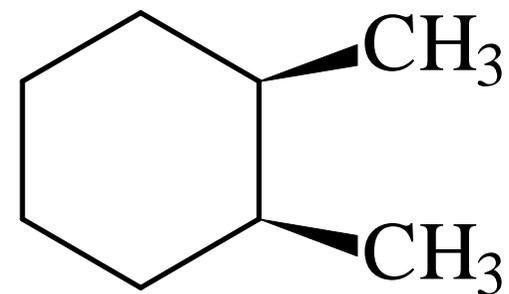
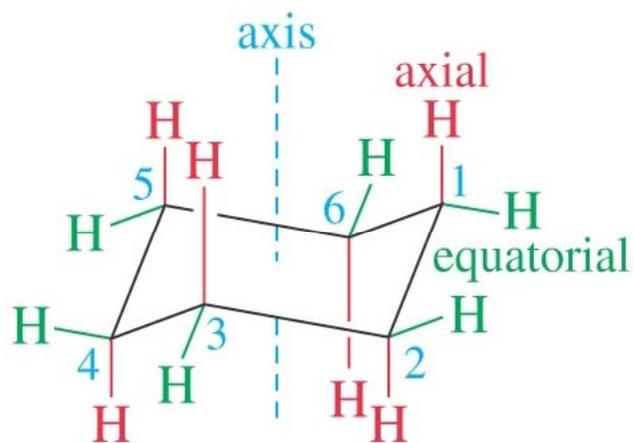
1.7 kcal/mol más estable (7.1 kJ/mol)

3. Ciclohexanos disustituidos



3. Ciclohexano: Isomería Cis-Trans

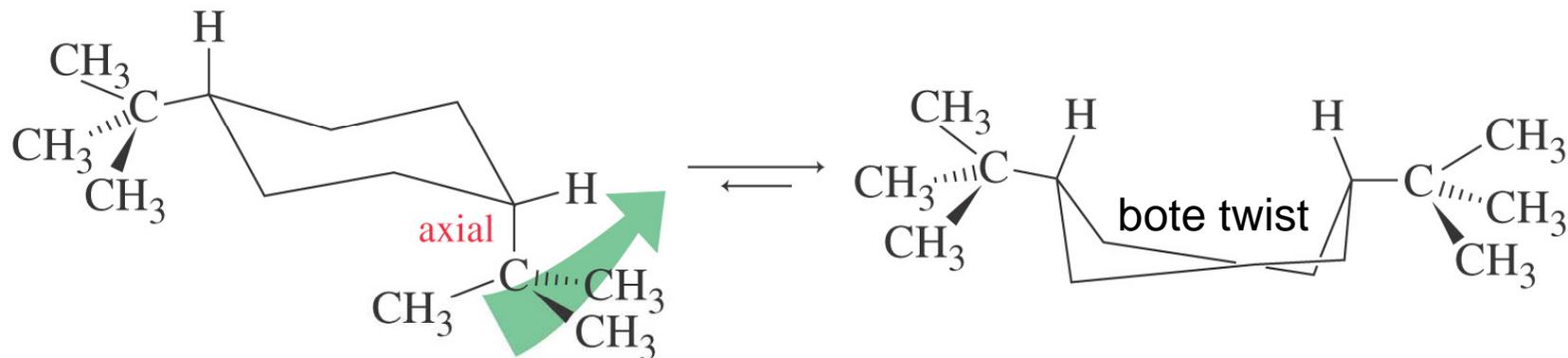
Los enlaces que están en *cis*, alternan axial-ecuatorial alrededor del anillo.



axial y ecuatorial

3. Ciclohexano. Grupos voluminosos

- Los sustituyentes como el *t*-butilo producen una diferencia de energía considerable entre las conformaciones con disposición axial y ecuatorial.
- La interacción 1, 3-diaxial es más importante para los grupos más grandes.
- La conformación más estable pone al grupo *t*-butilo ecuatorial.

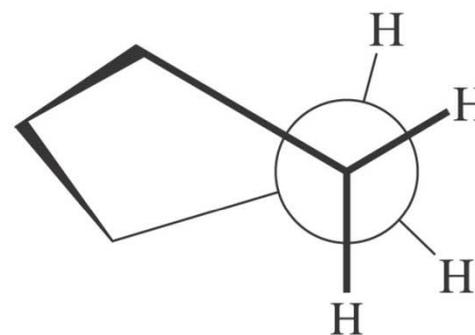
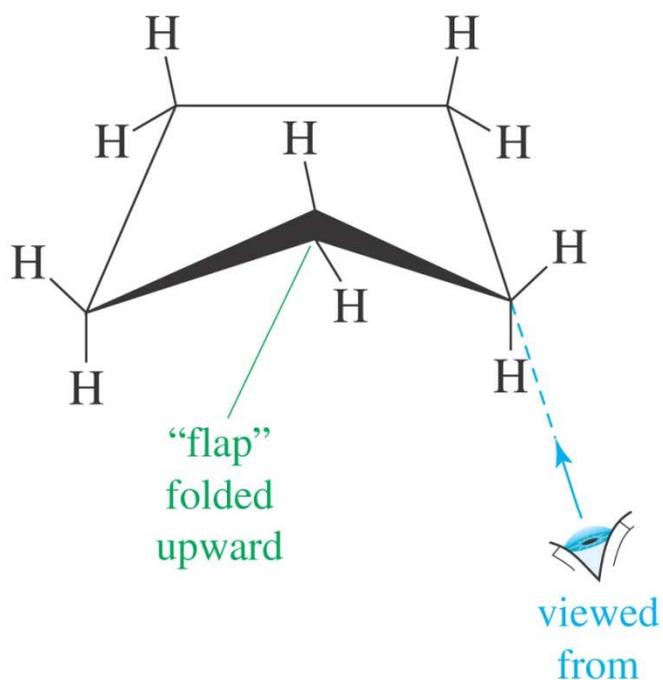


El grupo *t*-butilo se desplaza hacia fuera de la posición axial

3. Ciclopentano

Si fuera plano, los ángulos serían de 108° , pero los hidrógenos se eclipsarían.

Conformación parecida a un **sobre ligeramente plegado** que reduce el eclipsamiento y disminuye la tensión torsional.



Newman projection
showing relief of
eclipsing of bonds

3. Ciclopentano

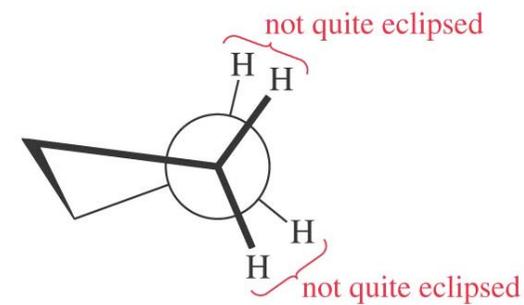
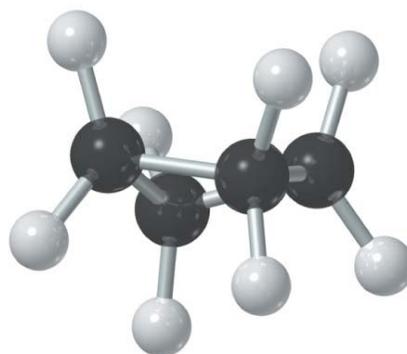
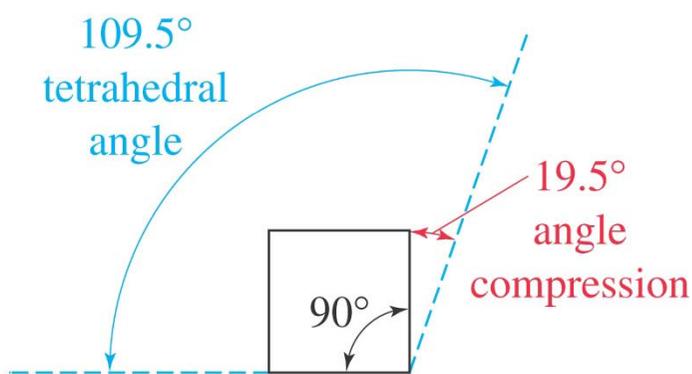
La conformación del ciclopentano es importante ya que la ribosa y la desoxirribosa, azúcares que componen el ARN y ADN, respectivamente, adoptan conformaciones de anillo del tipo ciclopentano. Estas conformaciones son cruciales para las propiedades y reacciones del ARN y ADN.

3. Ciclobutano

El ciclobutano adquiere una disposición ligeramente doblada para *reducir la tensión torsional*

Los ángulos de enlace más pequeños requieren:

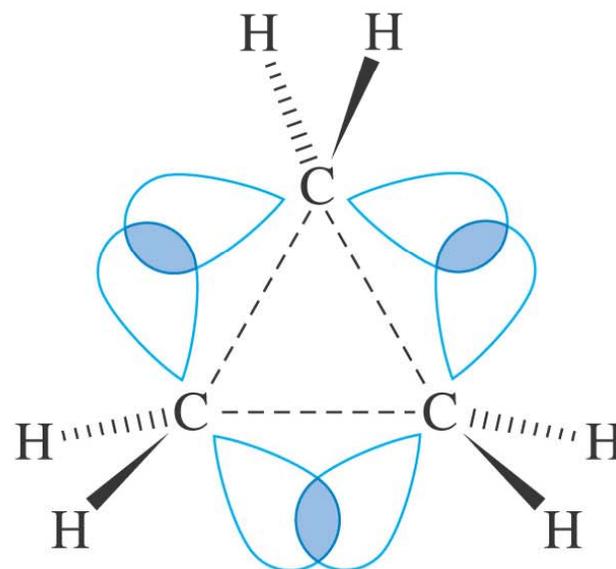
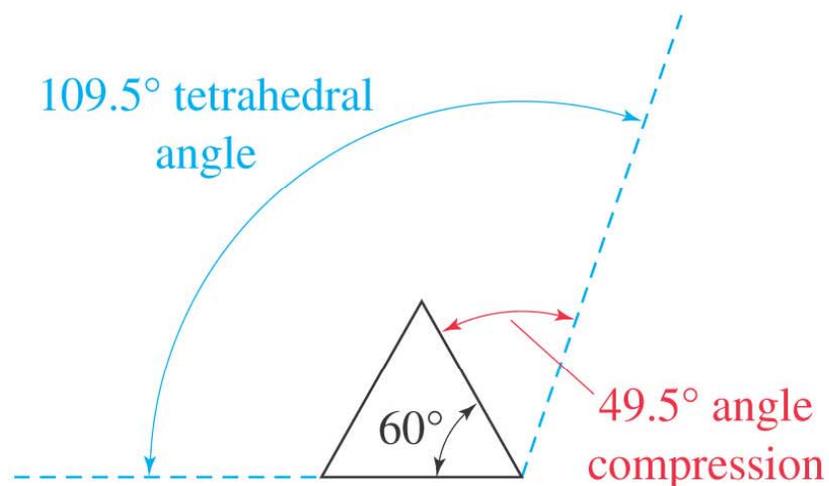
- ✓ una *tensión angular* ligeramente mayor que los ángulos de 90° ,
- ✓ una *tensión torsional* es ligeramente menor, compensando el pequeño *aumento de tensión angular*



Newman projection of one bond

3. Ciclopropano (1)

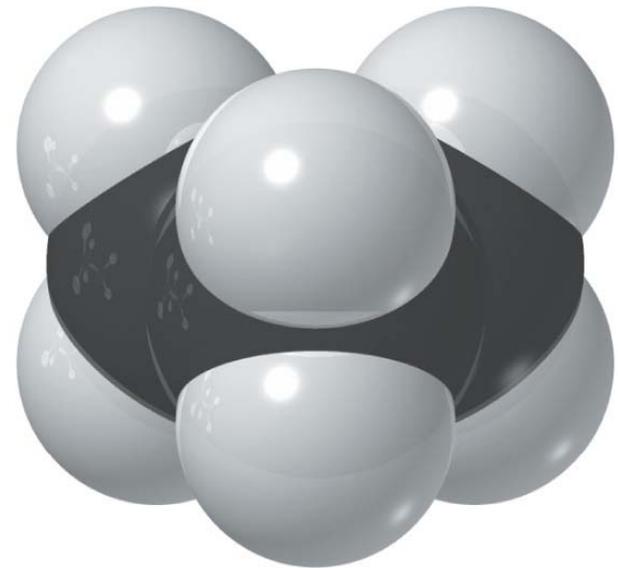
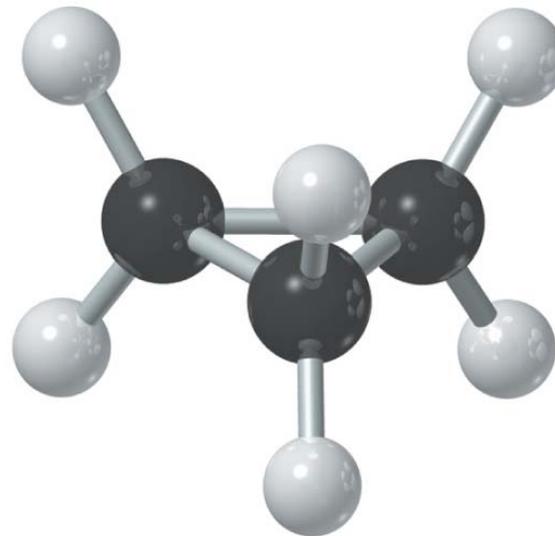
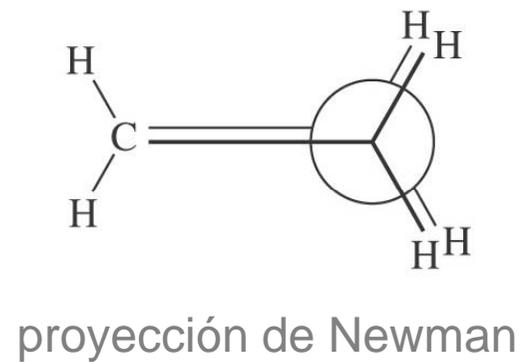
- Severa *tensión angular* debido a que los ángulos de enlace se han comprimido
- Muy reactivo, enlaces débiles.



“enlaces torcidos”
solapamiento no lineal

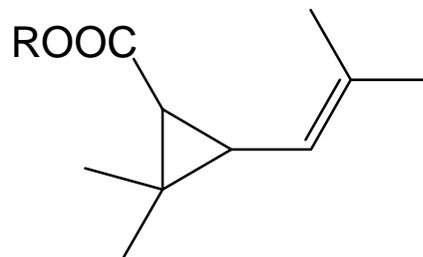
3. Ciclopropano (2)

Tensión torsional debido a los hidrógenos que están eclipsados.

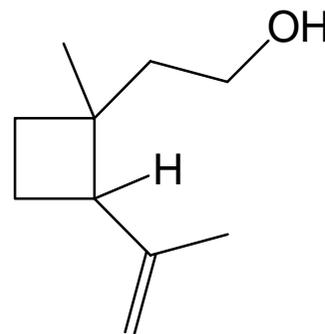


3. Productos Naturales con estructuras cíclicas

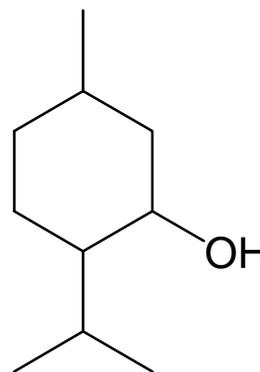
- ésteres crisantémicos
(flor del crisantemo)



- grandisol
(feromona)



- mentol
(aceite de menta)



Estereoisomería

b) Estereoisomería de configuración Isomería Geométrica

Los isómeros geométricos son estereoisómeros de configuración debidos a la presencia de las moléculas orgánicas de centros estereogénicos.

Se da cuando existe un doble enlace C=C o un ciclo y se habla de isomería *cis-trans*.

- La designación *cis* indica que los sustituyentes de los carbonos olefínicos se encuentran situados del mismo lado del doble enlace C=C.
- La designación *trans* indica que los sustituyentes de los carbonos olefínicos se encuentran a uno y otro lado del doble enlace C=C.

Estereoisomería

b) Estereoisomería de configuración Isomería Geométrica

a) Isómeros geométricos en serie cíclica

Son isómeros geométricos los derivados disustituídos del ciclohexano, en conformación silla.

Ciclohexano sustituido en los carbonos C(1) y C(2)

- Los isómeros *trans* corresponden con los conformeros a,a y e,e
- Los isómeros *cis* corresponden a los conformeros e, a y a, e

Ciclohexano sustituido en los carbonos C(1) y C(3)

- Los isómeros *trans* corresponden a los conformeros e, a y a, e
- Los isómeros *cis* corresponden a los conformeros a, a y e, e

Ciclohexano sustituido en los carbonos C(1) y C(4)

- Los isómeros *trans* corresponden con los conformeros a,a y e,e
- Los isómeros *cis* corresponden a los conformeros e, a y a, e

Estereoisomería

b) Estereoisomería de configuración Isomería Geométrica

b) Isómeros geométricos en serie olefínica

Son isómeros geométricos *cis-trans* se denominan *Z-E*

Las reglas para determinar la configuración *Z/E* son las designadas por Cahn, Ingold y Prelog.

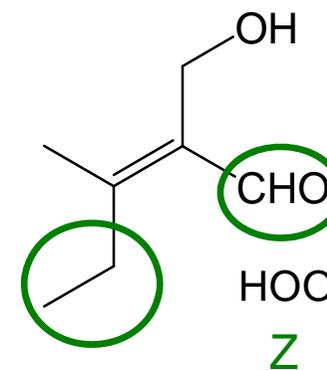
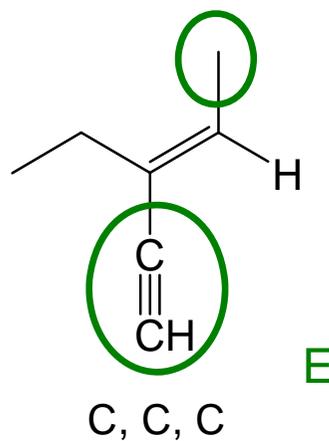
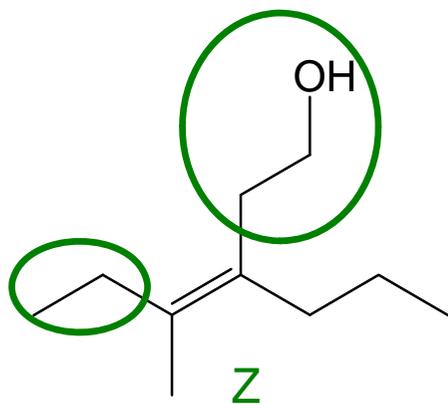
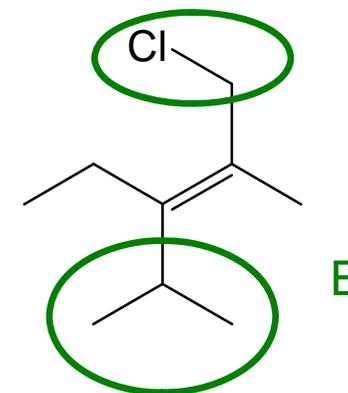
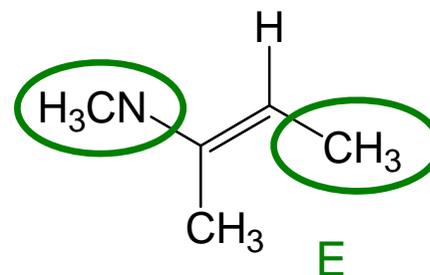
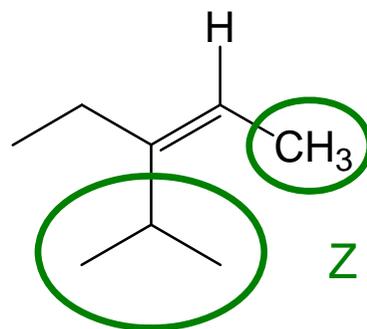
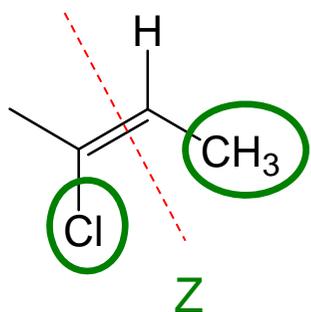
Tener en cuenta la *posición de los sustituyentes con respecto al doble enlace C=C olefínico*.

- Si los sustituyentes que tienen el mismo orden de prioridad se encuentran en el mismo lado del doble enlace olefínico se trata de un isómero de configuración Z.
- Si los sustituyentes que tienen el mismo orden de prioridad se encuentran en lados opuestos del doble enlace olefínico se trata de un isómero de configuración E.

Estereoisomería

EJERCICIOS

b) Estereoisomería de configuración Isomería Geométrica



Estereoisomería

b) Estereoisomería de configuración Isomería Geométrica

b) Isómeros geométricos en serie olefínica

El *cálculo del número de isómeros geométricos* de una molécula orgánica que posee uno o varios dobles enlaces C=C olefínicos tiene en cuenta el número de estos dobles enlaces.

- Una molécula orgánica que posee un solo doble enlace C=C olefínico, cuyos dos sustituyentes de cada carbono olefínico son diferentes, existe 2^1 estereoisómeros diferentes.
- Una molécula orgánica que posee dos dobles enlaces C=C olefínicos y que los dos sustituyentes de cada carbono olefínico son diferentes, existe 2^2 estereoisómeros diferentes.

Estereoisomería

b) Estereoisomería de configuración Isomería Geométrica

b) Isómeros geométricos en serie olefínica

En general, en una molécula orgánica que posee **n dobles enlaces C=C olefínicos** y que los dos sustituyentes de cada carbono olefínico son diferentes, hay **$2n$ estereoisómeros diferentes**.

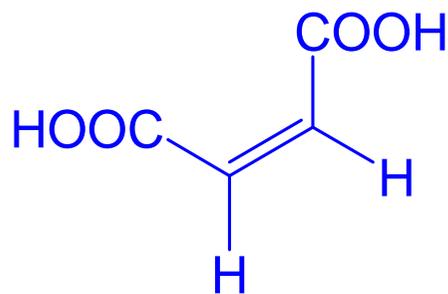
Atención cuando una molécula orgánica posee varios dobles enlaces C=C olefínicos y los dos sustituyentes de uno de los carbonos olefínicos son idénticos, el número de isómeros geométricos son 2^{n-1} .



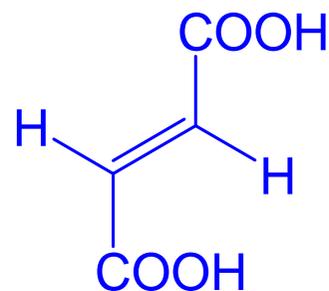
4. Isómeros geométricos en serie olefínica

Misma secuencia de enlaces y distinta disposición en el espacio

- Ejemplo:



cis

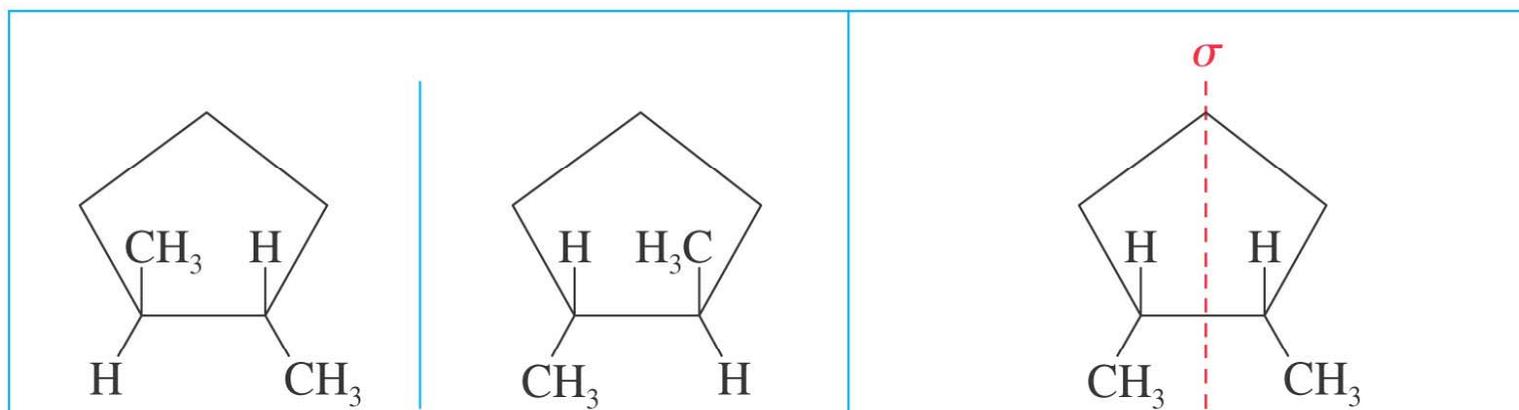


trans

5. Isómeros geométricos en serie cíclica

- Isomería geométrica posible: *cis-trans*.
- Posibilidad de enantiómeros.

Ejemplo: *trans*-1,2-dimetilciclopentano.



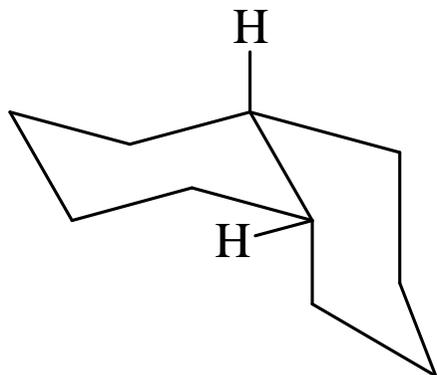
enantiómeros del *trans*-1,2-dimetilciclopentano

cis-1,2-dimetilciclopentano (aquiral)

diastereómeros

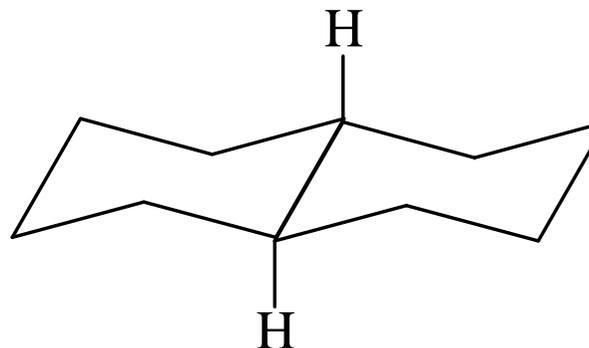
6. *Cis-* y *Trans*-Decalina

Conformaciones silla de ciclohexanos fusionados.



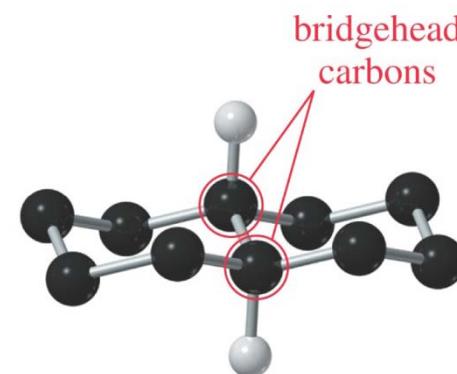
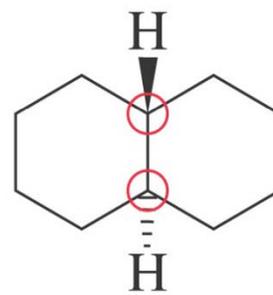
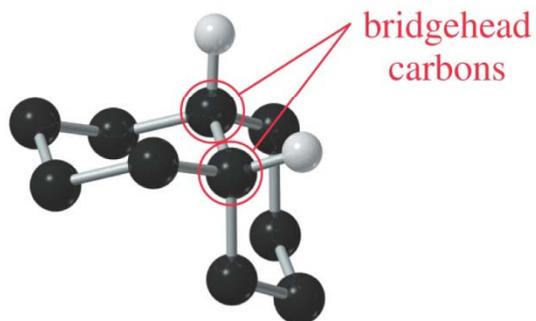
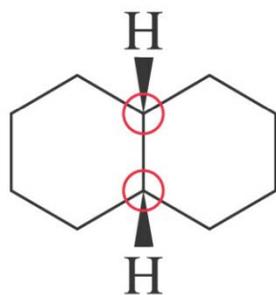
H *cis*, estructura más flexible

cis-decalina



H *trans*, imposible el cambio conformacional

trans-decalina



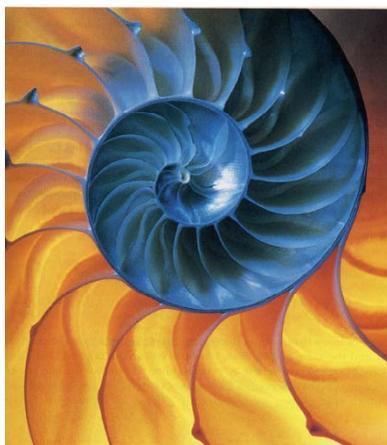
EJERCICIOS

¿Cuál es la conformación más estable del 2,3-dimetilbutano?

¿Cuál es la conformación menos estable del 2-cloroetanol?

Tema 4. Estereoisomería

- Estereoisomería de conformación
 - Estereoisomería de configuración
- Isomería geométrica



Las imágenes utilizadas para la preparación de este tema proceden de dos libros de Química Orgánica:

- *L.G. Wade, Organic Chemistry, 6^aEd. Pearson International, 2005*
- *K.P.C. Vollhardt, Organic Chemistry, 4^aEd, Freeman 2003*