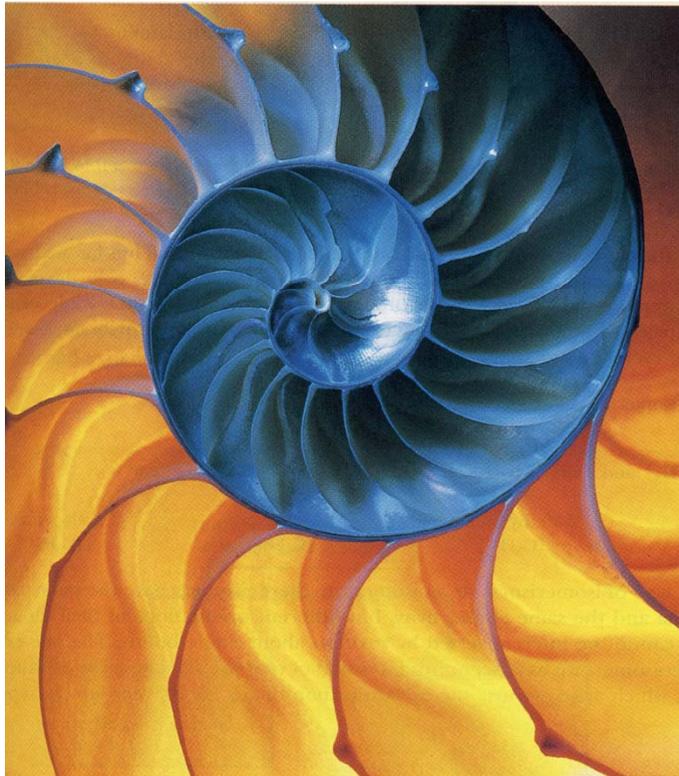
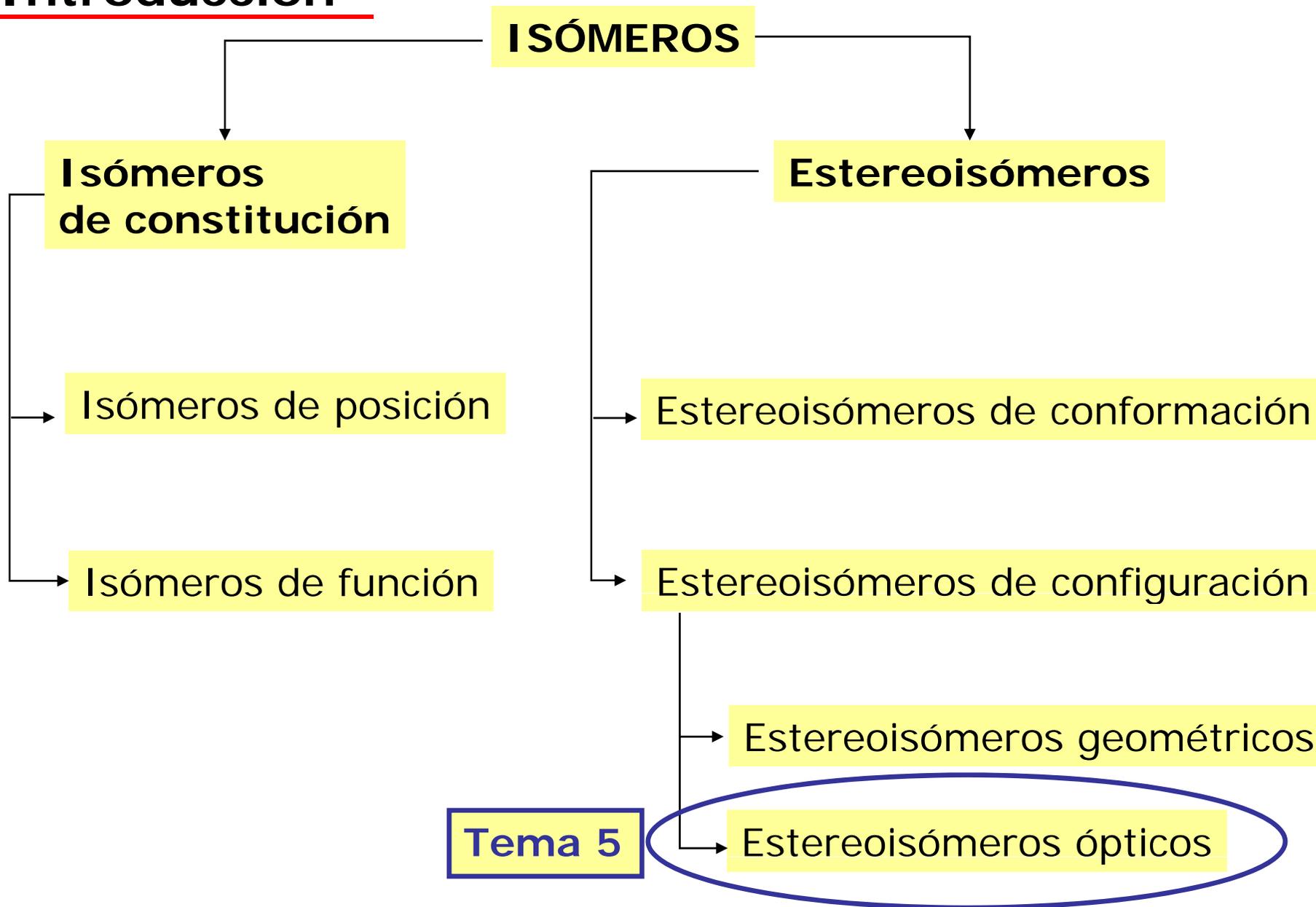


## Temas 4 y 5. Estereoisomería

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



# Introducción



## Estereoisomería

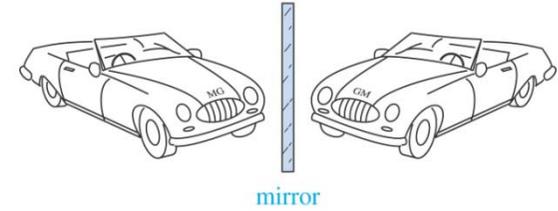
### b) Estereoisomería de configuración Isomería óptica

Los **isómeros ópticos** son *isómeros de configuración* cuya existencia se debe a la **propiedad de** moléculas orgánicas de **desviar el plano de polarización de la luz polarizada**.

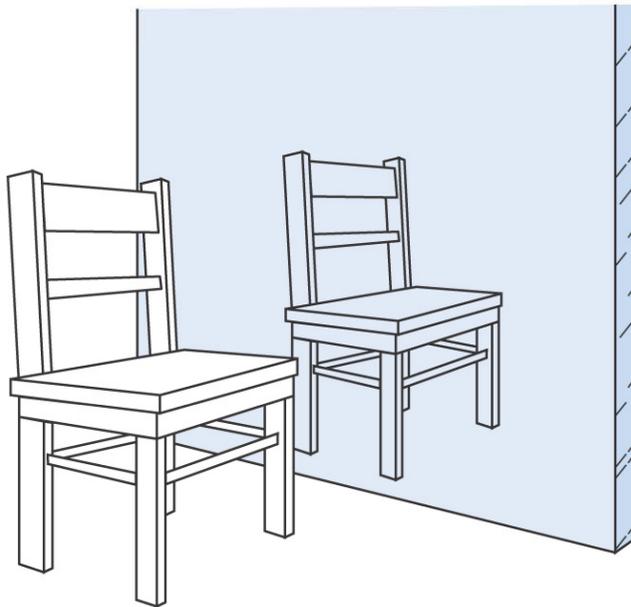
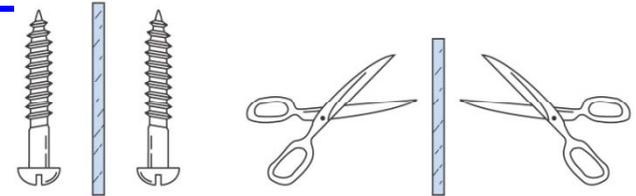
Las moléculas que presentan esta propiedad se dice que son **ópticamente activas**. A las que hacen girar el plano de polarización de la luz hacia la izquierda se les llama **levógiras** (l o -) y las que hacen girar ese mismo plano de polarización hacia la derecha se les llama **dextrógiras** (d o +).

Toda molécula ópticamente activa **posee una estructura asimétrica, no superponible con su imagen especular y se mantiene después de rotaciones.**

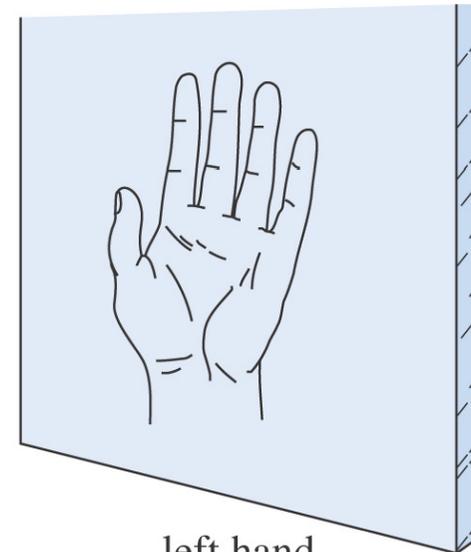
# 1. Quiralidad



La imagen especular es diferente con respecto al objeto original.



right hand

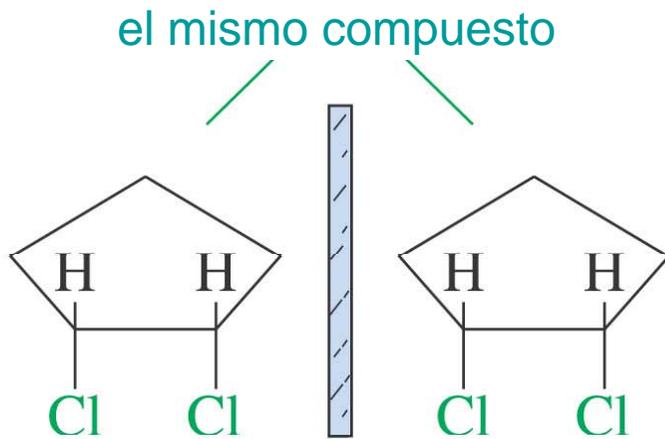


left hand

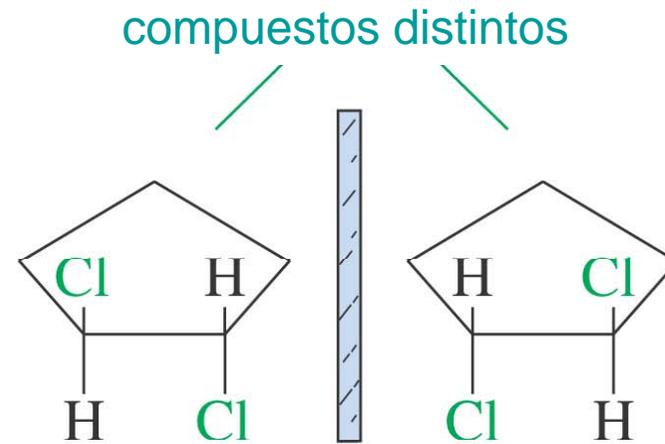
# 1. Quiralidad. Enantiomería.

---

Enantiómeros: imágenes especulares no superponibles, son moléculas diferentes.



*cis*-1, 2-diclorociclopentano  
aquiral



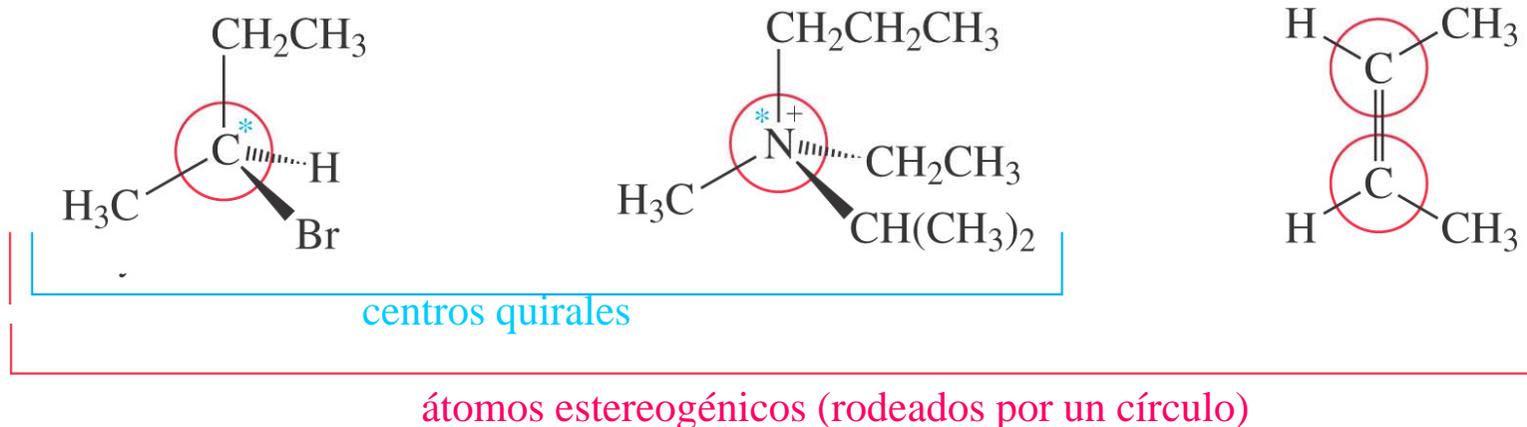
*trans*-1, 2-diclorociclopentano  
quiral

# 1. Quiralidad. Estereocentro

**Estereocentro**: átomo en el que por el cambio de dos grupos se obtiene otro estereoisómero.

Ejemplos:

- Átomos asimétricos
- Doble enlace carbono-carbono: isómeros *cis-trans*

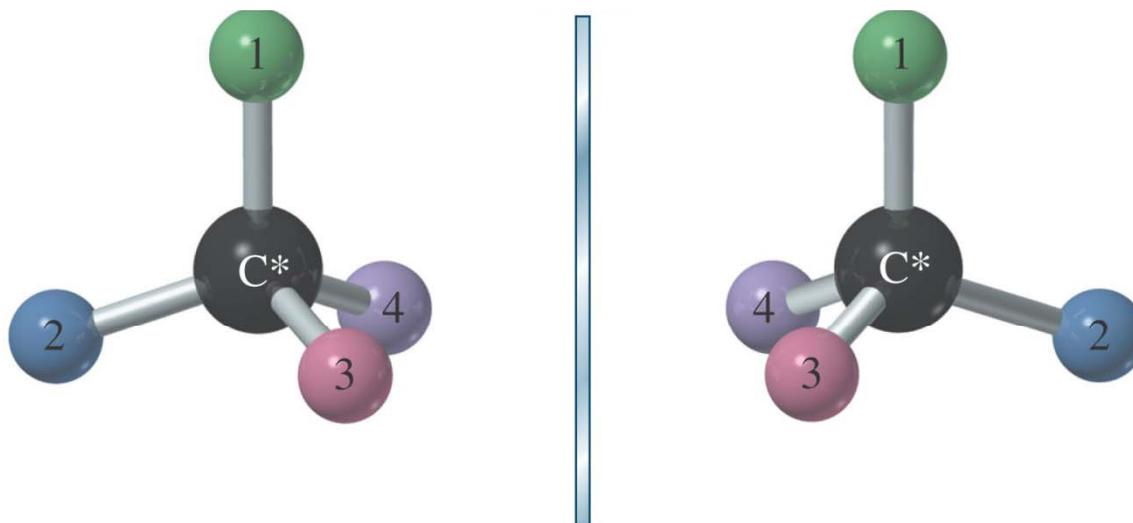


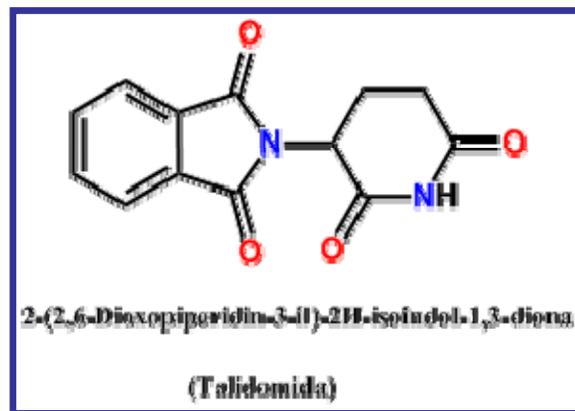
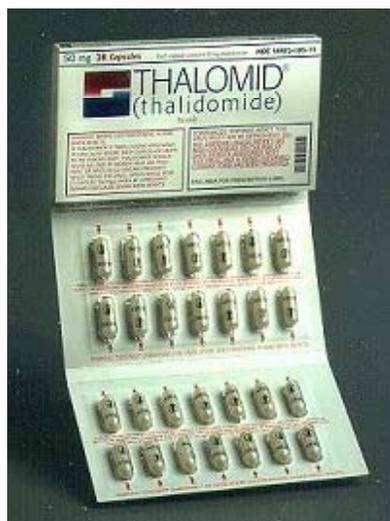
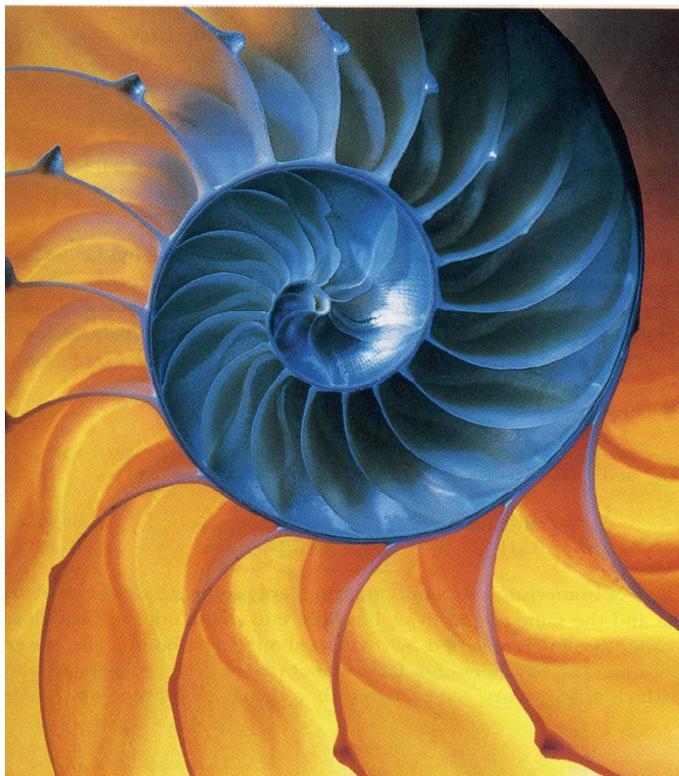
# 1. Quiralidad. Átomos de carbono quirales

---

Los átomos de carbono tetraédricos con 4 grupos unidos diferentes son quirales.

Si solamente hay un carbono quiral en una molécula, su imagen especular será un enantiómero.



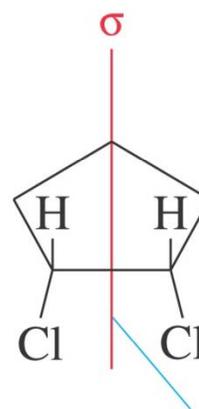
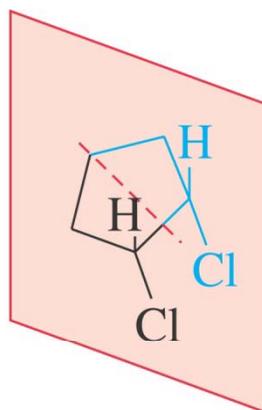


# 1. Quiralidad.

## Planos especulares de simetría

---

Una molécula con un plano especlar interno  
NO puede ser quiral  
aunque tenga átomos de carbono asimétricos.



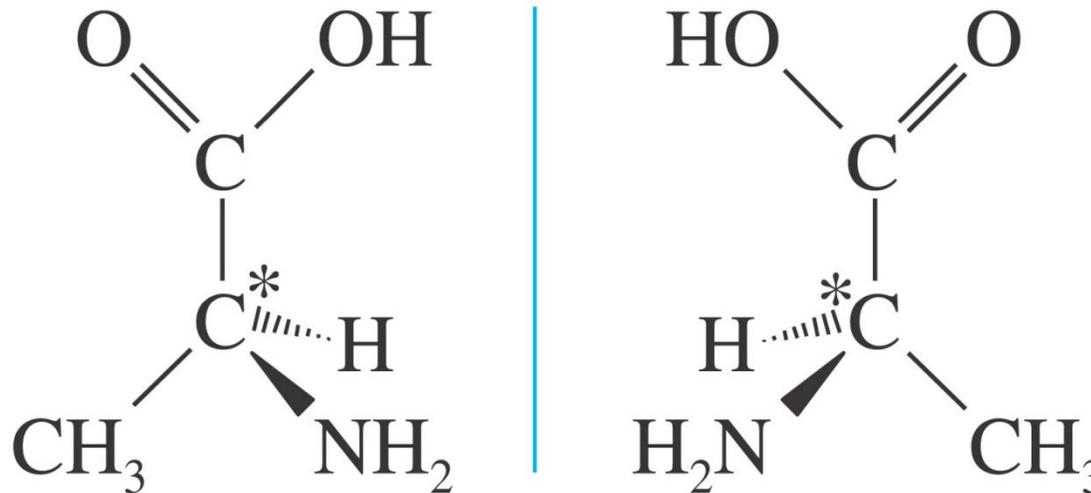
plano de simetría  
especlar interno ( $\sigma$ )

## 2. Formulación y nomenclatura (*R*), (*S*)

---

Distintos enantiómeros deben tener distintos nombres.

- Solamente un enantiómero será biológicamente activo.
- La configuración del carbono quiral se nombra como (*R*), (*S*).



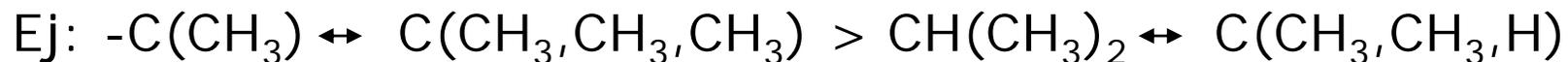
alanina natural

## 2. Formulación y nomenclatura (*R*), (*S*). Reglas de Cahn-Ingold-Prelog.

---

Con objeto de determinar la configuración absoluta, se asigna la prioridad a cada grupo unido al carbono quiral:

- Al átomo con el **mayor número atómico** se le asigna la mayor prioridad.
- En caso de igualdad para el primer grupo de átomos, mira a los **átomos contiguos** a lo largo de la cadena.



- **Enlaces dobles/triples** se tratan como enlaces que duplican/triplican átomos.

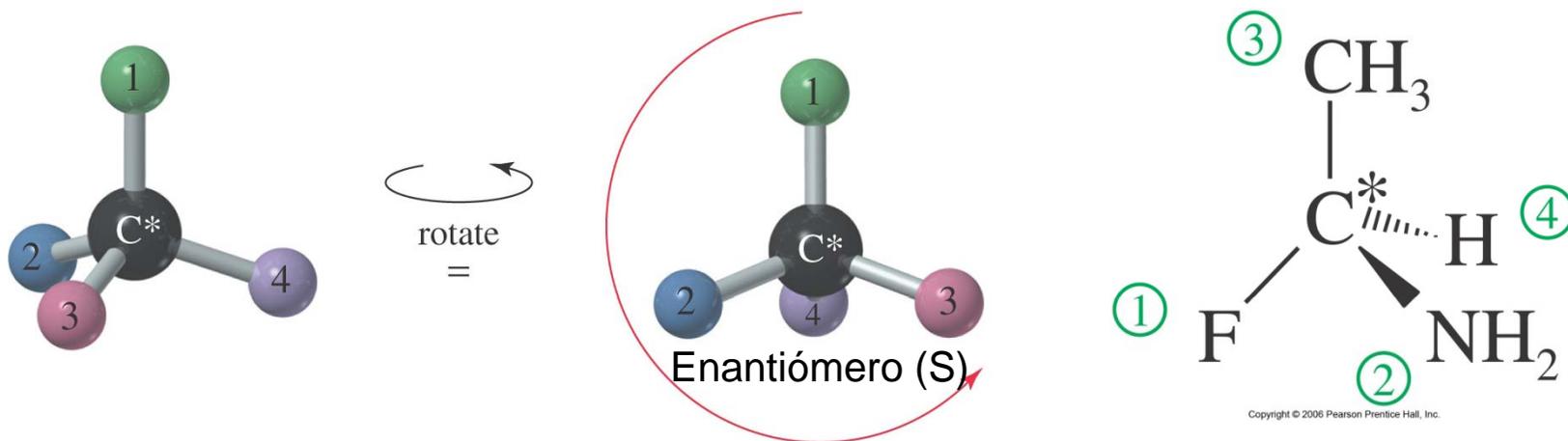


## 2. Formulación y nomenclatura. Asignación de la configuración (*R*) o (*S*)

### Clasificación:

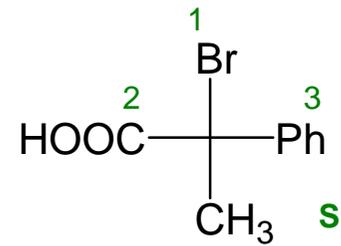
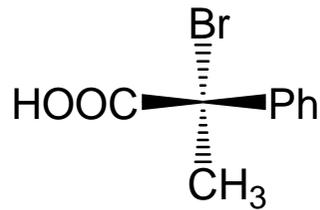
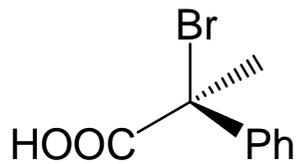
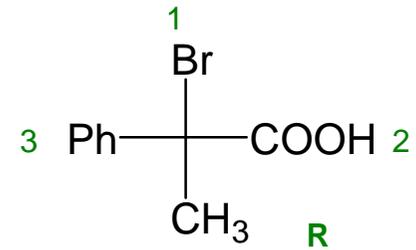
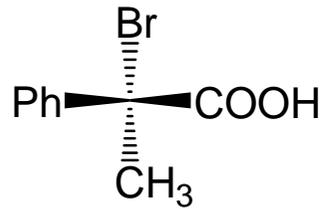
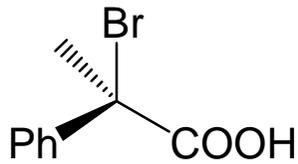
según la prioridad de las *reglas de Cahn, Ingold y Prelog*:  
trabajando en tres dimensiones, se pone la molécula de modo que el sustituyente de menor prioridad quede hacia atrás.

- La flecha va desde el grupo de mayor al de menor prioridad (1-2-3).
- Si el sustituyente de menor prioridad se encuentra hacia atrás:  
En el sentido de las agujas del reloj (*R*)  
En contra de las agujas del reloj (*S*).



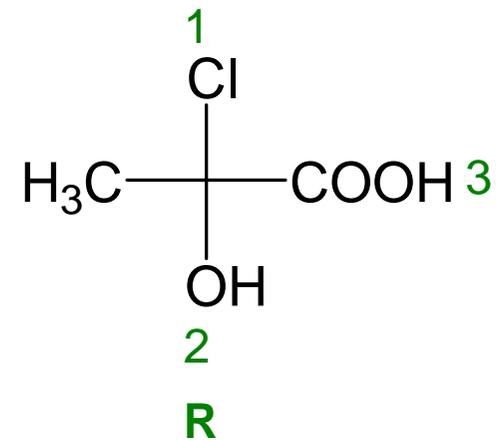
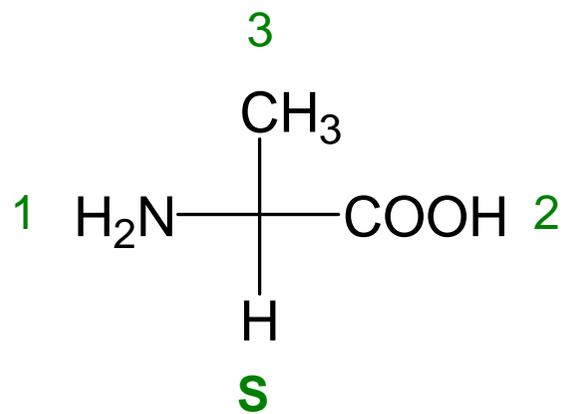
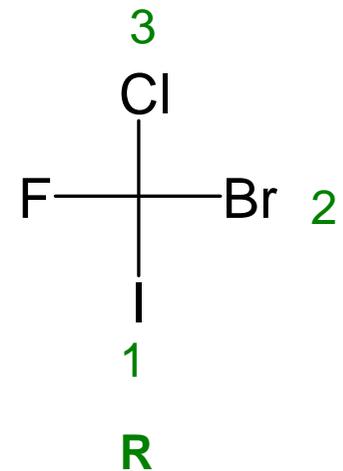
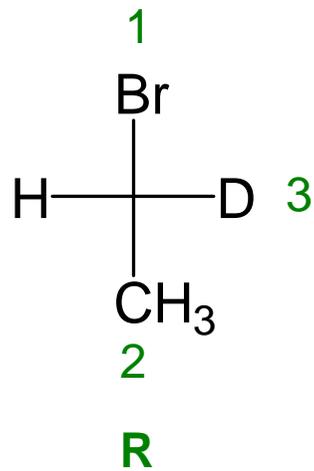
# EJERCICIOS (R) o (S)

---



## EJERCICIOS (R) o (S)

---



### 3. Propiedades de los enantiómeros

---

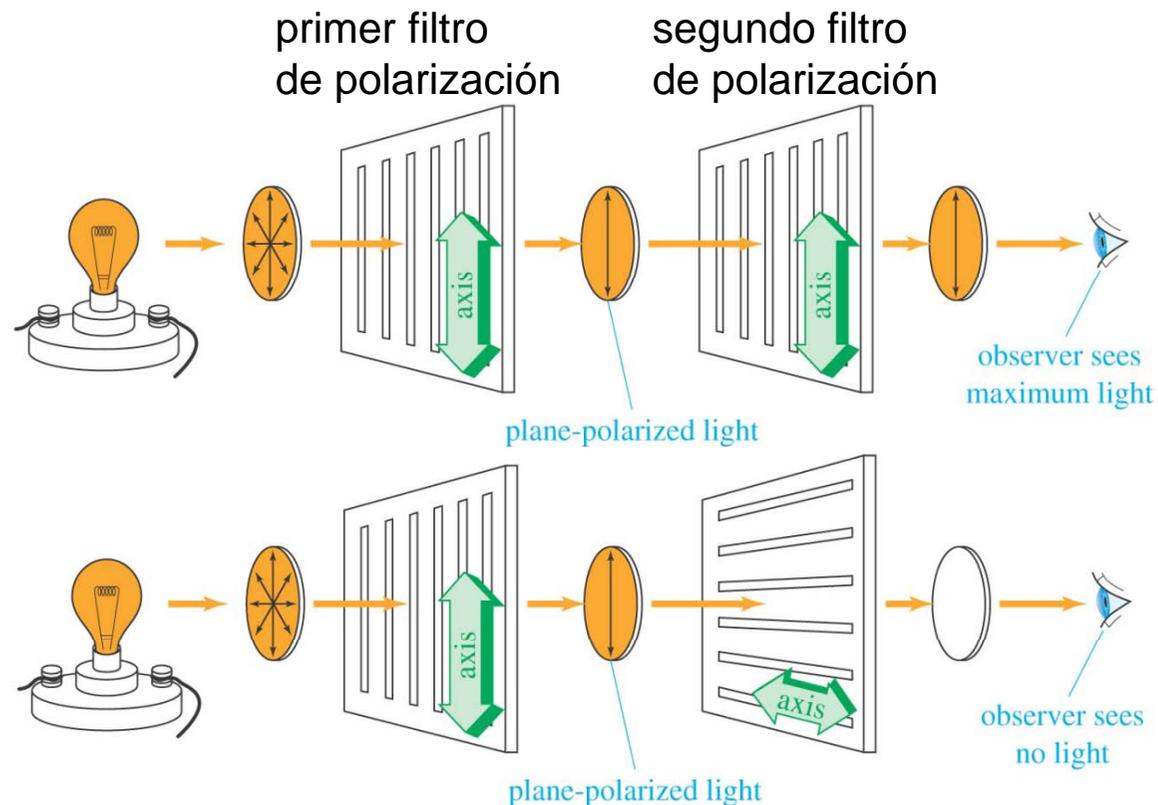
- Misma **temperatura de ebullición**, de **fusión** y **densidad**.
- Mismo **índice de refracción**.
- Diferente cambio de **dirección de la rotación** en el polarímetro.
- **Interacción** diferente con otras moléculas quirales
  - Enzimas
  - Gusto y olor

### 3. Actividad óptica. Plano de polarización de la luz.

---

Polarizador – cristales de calcita o lámina de plástico.

Con dos filtros, la cantidad de luz transmitida depende del ángulo que forman los ejes.



### 3. Actividad óptica. Polarimetría

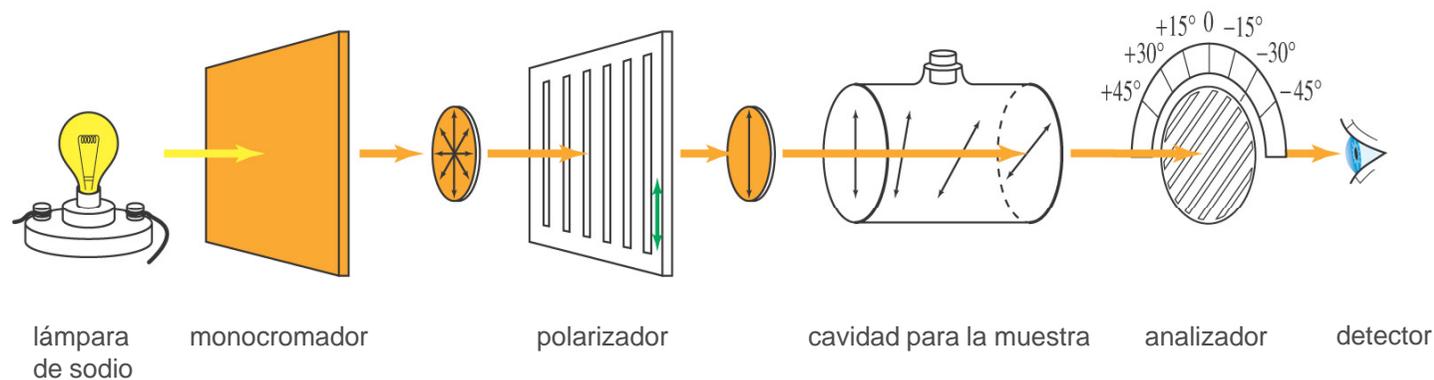
---

Se usa luz monocromática, normalmente sodio D.  
Polarizador móvil para medir ángulos.

A favor de las agujas del reloj = dextrorrotatorio =  $d$  o (+).

En contra de las agujas del reloj = levorrotatorio =  $l$  o (-).

No se relaciona con ( $R$ ) y ( $S$ )



### 3. Actividad óptica. Rotación específica

---

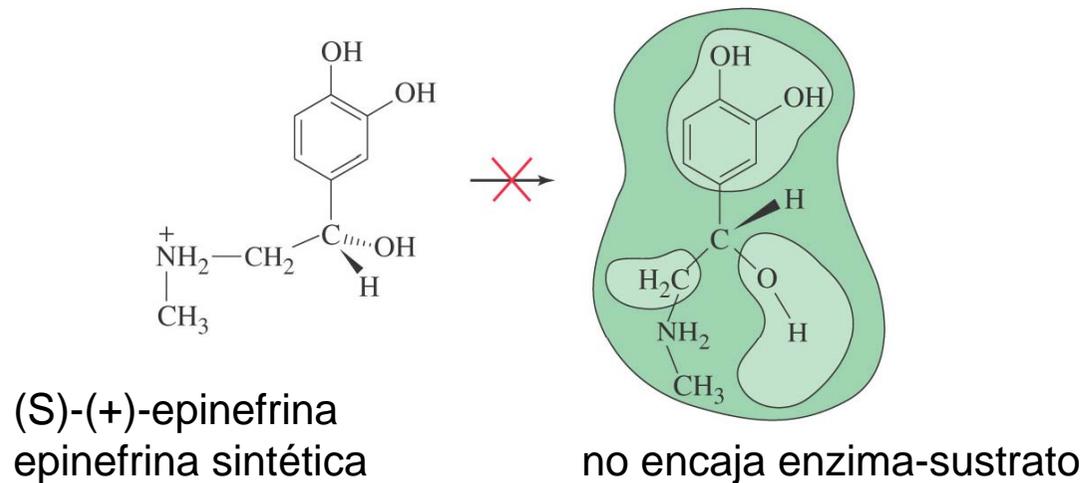
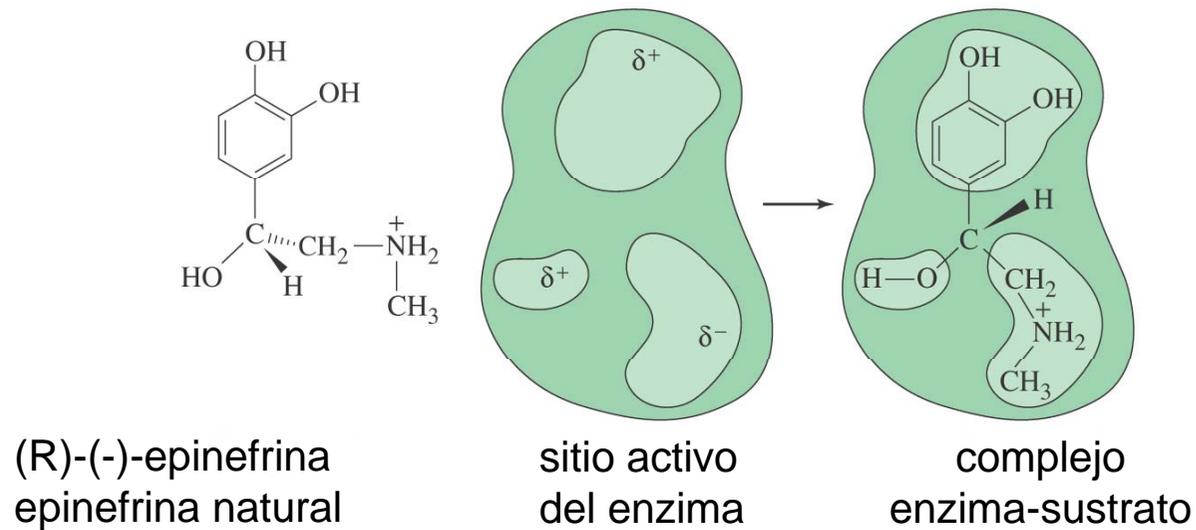
La **rotación observada** depende de la **longitud de la celda** y de la **concentración de la solución** de la muestra, así como de la **actividad óptica** del compuesto, de la **temperatura** y de la **longitud de onda** de la luz.

$$[\alpha] = \frac{\alpha \text{ (observada)}}{c \cdot l}$$

$c$  concentración en g/mL

$l$  longitud de la celda muestra en decímetros.

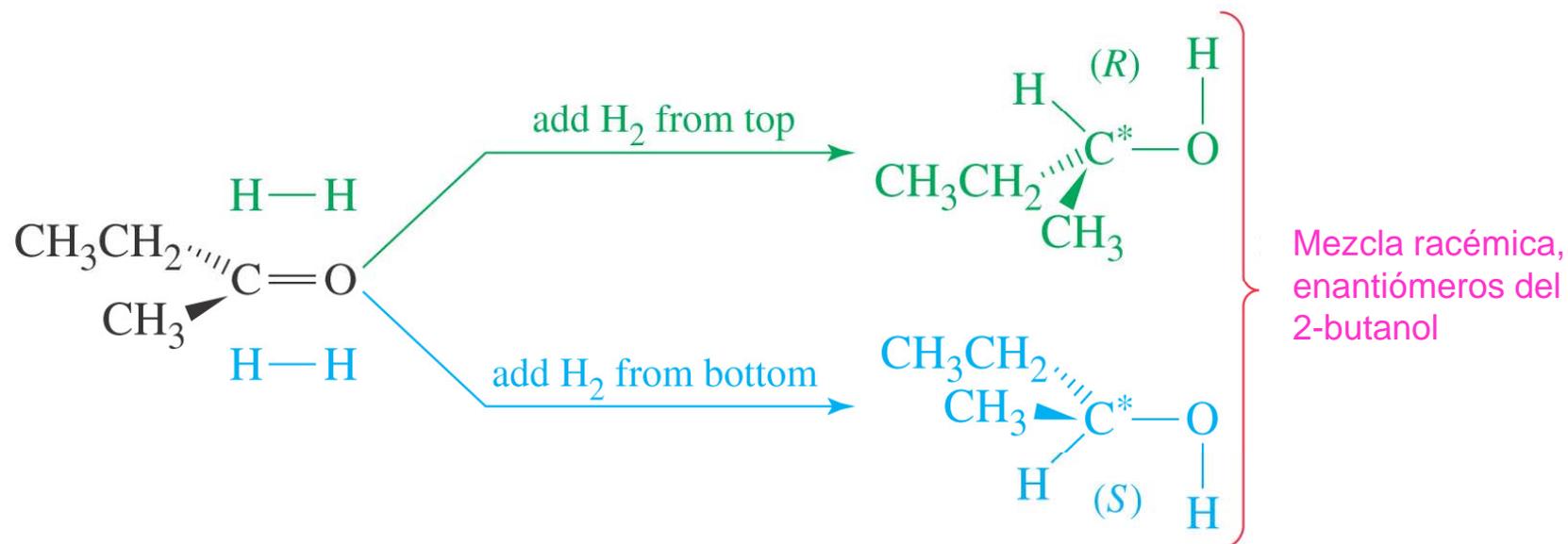
## 4. Discriminación Biológica



## 5. Productos Racémicos

- Cantidades análogas de enantiómeros *d*- y *l*-
- Notación: (*d,l*) o ( $\pm$ )
- Sin actividad óptica

Si los reactivos ópticamente inactivos se combinan para formar una molécula quiral, se forma la mezcla racémica de enantiómeros



## 6. Exceso enantiomérico y pureza óptica

---

**Exceso enantiomérico:** método para expresar las cantidades relativas de los enantiómeros en una mezcla.

La **pureza óptica** de una mezcla: relación de su rotación con la rotación del enantiómero puro.

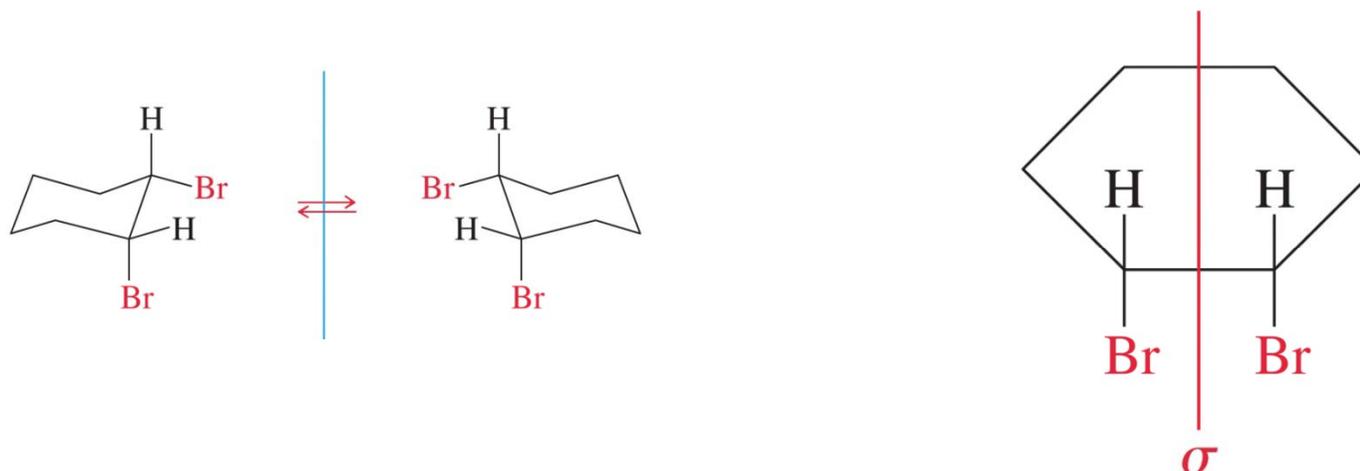
Si la pureza óptica es del 50 %, entonces la rotación observada será únicamente del 50 % del enantiómero puro.

La composición de la mezcla sería 75-25.

## 7. Quiralidad de Confórmeros móviles

---

- Quiralidad: se mira en el confórmero más simétrico.
- Al ciclohexano se puede considerar plano, en promedio.



Una molécula NO puede ser ópticamente activa si sus conformaciones quirales están en equilibrio con sus imágenes especulares

# Estereoisomería

## b) Estereoisomería de configuración Isomería óptica

---

Quiral (del griego *chyros* que significa mano).

La quiralidad de las moléculas orgánicas aparece con la presencia de **al menos un centro quiral** o **átomo asimétrico**.

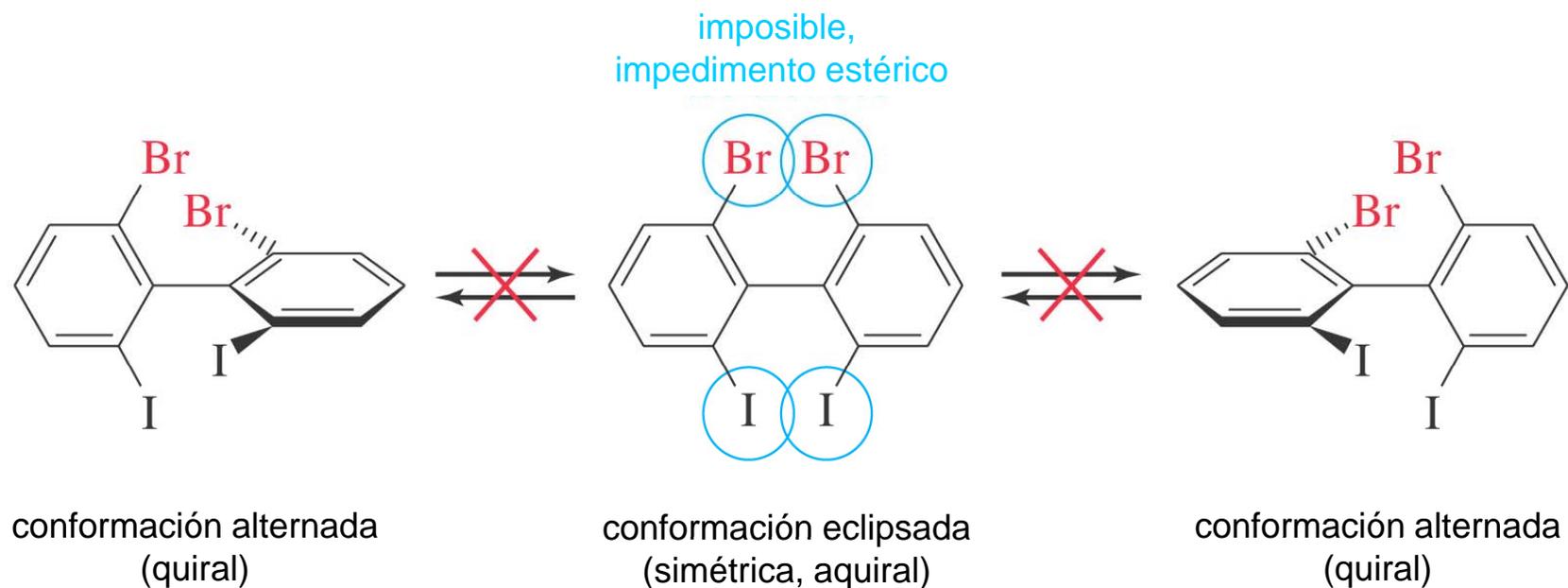
- a) Una **molécula con un solo centro quiral** es siempre quiral
- b) Una molécula con **varios centros quirales** puede ser no quiral, por ejemplo, los compuestos **meso** cuyos centros quirales son simétricos entre sí.

## 8. Compuestos quirales sin átomos asimétricos.

### Confórmeros no móviles

#### Bifenilos

Enantiomería en compuestos con restricción conformacional



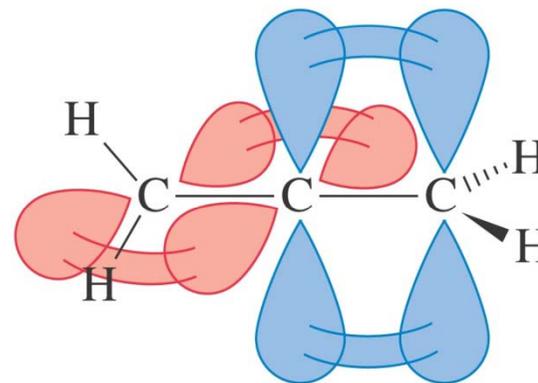
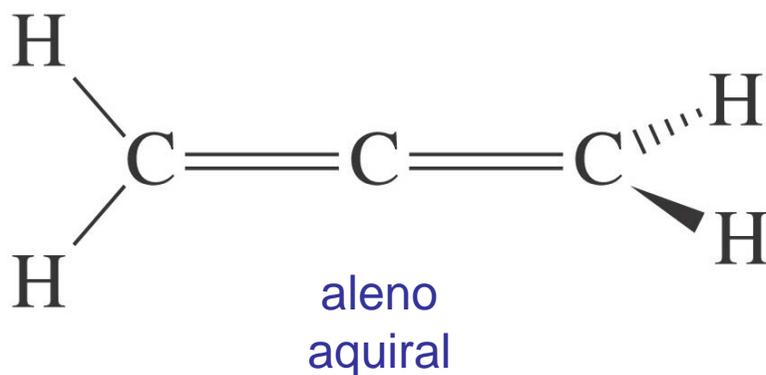
## 8. Compuestos quirales sin átomos asimétricos.

### Alenos

El átomo de carbono con **hibridación  $sp$**  requiere una disposición lineal de los átomos.

Hay dos clases de átomos de carbono con hibridación  $sp$ .

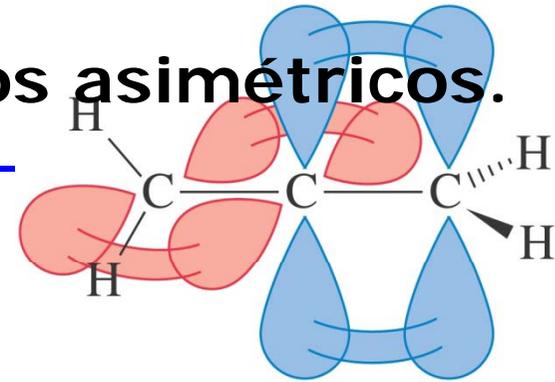
- Cuando participan en triples enlaces como en alquinos y nitrilos
- Cuando participan en dos dobles enlaces



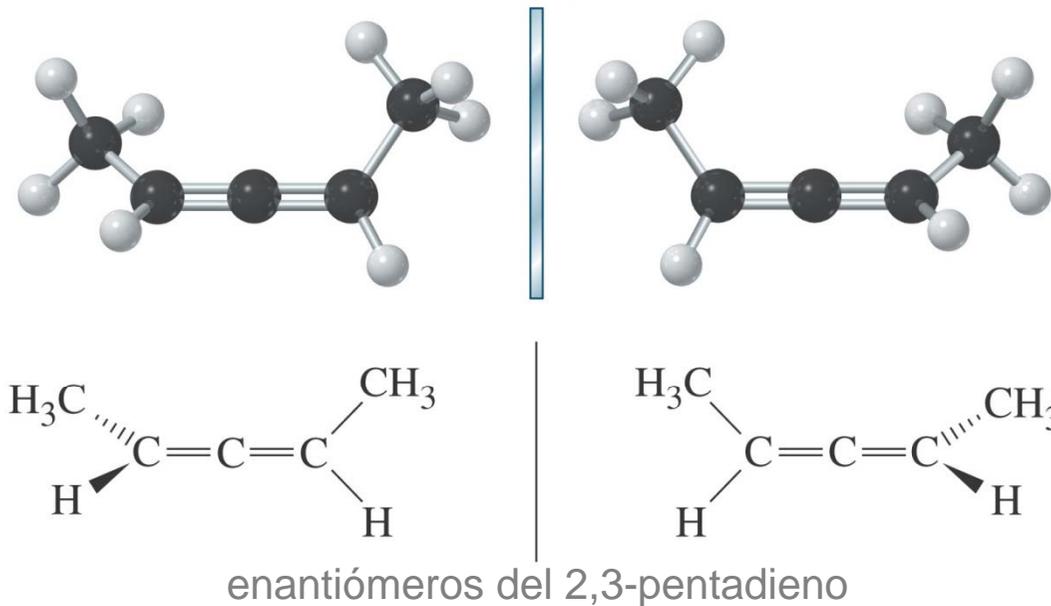
¡¡Para que fuera quiral los carbonos finales deberían soportar distintos grupos!!

## 8. Compuestos quirales sin átomos asimétricos.

### Alenos



Contiene un carbono de hibridación  $sp$  con dobles enlaces adyacentes:  $-C=C=C-$



# Estereoisomería

## b) Estereoisomería de configuración Isomería óptica



### Quiralidad

La quiralidad de las moléculas orgánicas se prueba con la ausencia total de todo elemento de simetría:

El plano de simetría (PS) corta la molécula en dos partes de tal manera que cada parte representa la imagen de la otra con respecto al espejo.

Centro de simetría (CS): los puntos de la molécula se sitúan en el interior de la molécula de manera que todo lo que se sitúa a la derecha encuentra átomos idénticos con entorno similar.

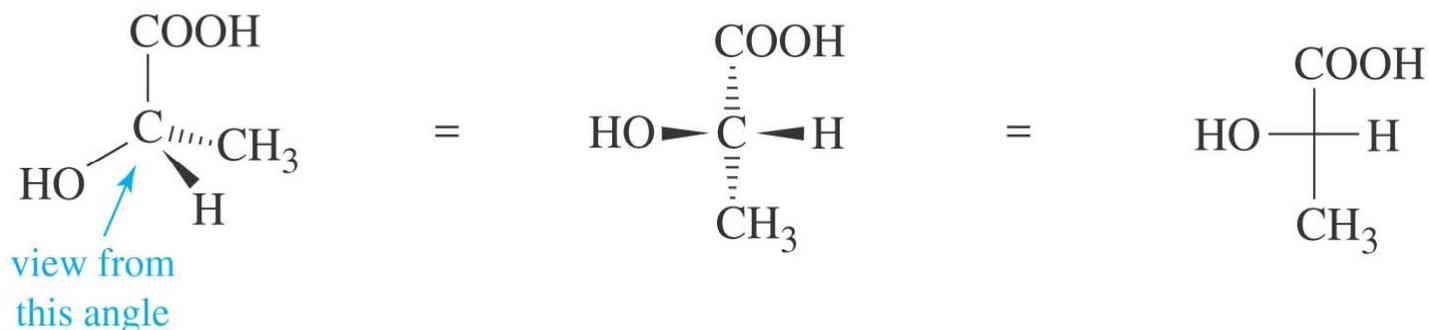
Eje de simetría (AS): los puntos de la molécula son iguales dos a dos.

## 9. Proyecciones de Fischer

---

Representación de una molécula 3D en el plano.

- Un carbono quiral está en la intersección de las líneas horizontal y vertical.
- Las líneas horizontales están hacia adelante, fuera del plano.
- Las líneas verticales están hacia atrás.



(S)-ácido láctico  
dibujo en perspectiva

(S)-ácido láctico  
proyección de Fisher

## 9. Reglas de Fischer

---

1. La cadena de carbono es la línea vertical.
2. El átomo de carbono más oxidado arriba.
3. Rotación de  $180^\circ$  en el plano no cambia la molécula.
  - No rotar  $90^\circ$ !
  - No girar fuera del plano!

## 9. Proyecciones de Fischer. Imágenes especulares

---

Fácil de dibujar, fácil de encontrar enantiómeros, fácil de encontrar planos especulares internos.

### Nomenclatura (*R*) y (*S*)

---

Cuando el sustituyente de menor prioridad (normalmente H) viene hacia delante, las reglas de asignación se invierten!.

- ✓ A favor de las agujas del reloj 1-2-3 es (*S*)
- ✓ En contra de las agujas del reloj 1-2-3 es (*R*).

# 10. Diastereómeros

---

Definición: Estereoisómeros que no son imágenes especulares.

- Isómeros geométricos (cis-trans).
  - ✓ dobles enlaces
  - ✓ anillos
- Moléculas con 2 ó más carbonos quirales.

# Configuración relativa de un centro de quiralidad

---

Definición: la configuración de ese centro con respecto a otro centro quiral de la misma molécula.

## Enantiómeros

---

Definición: estereoisómeros que se comportan el uno con respecto al otro como la imagen y su reflejo en un espejo plano (la configuración de sus centros es inversa).

Los enantiómeros tienen propiedades idénticas.

# Mezcla racémica, diastereómeros

---

La **mezcla racémica** es una mezcla de dos enantiómeros presentes en cantidades iguales.

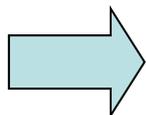
Es una mezcla ópticamente inactiva por compensación estadística.

Los **diastereómeros** son estereoisómeros que no son enantiómeros.

Los diastereómeros tienen propiedades diferentes.

## 11. Dos o más carbonos quirales

---



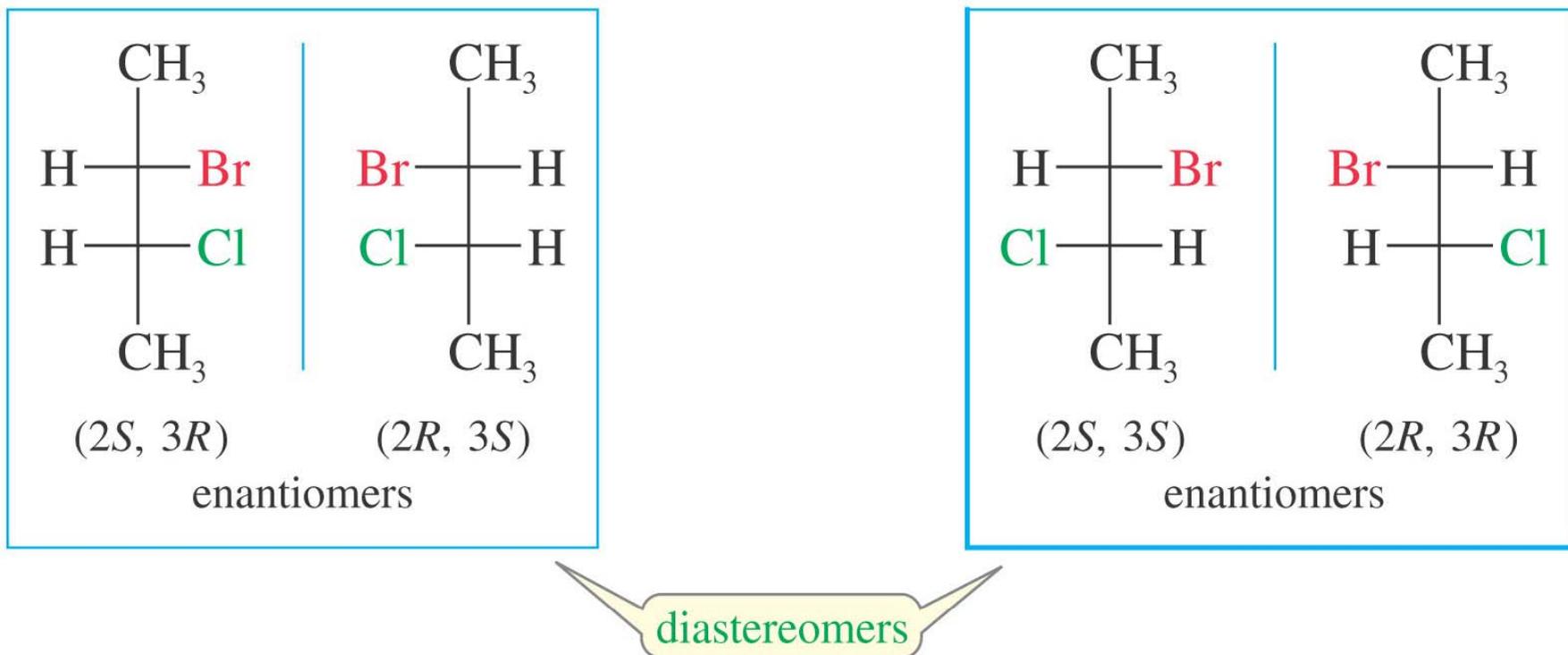
---

Enantiómero? Diastereómero? Meso? Asigna (*R*) o (*S*) a cada carbono quiral.

---

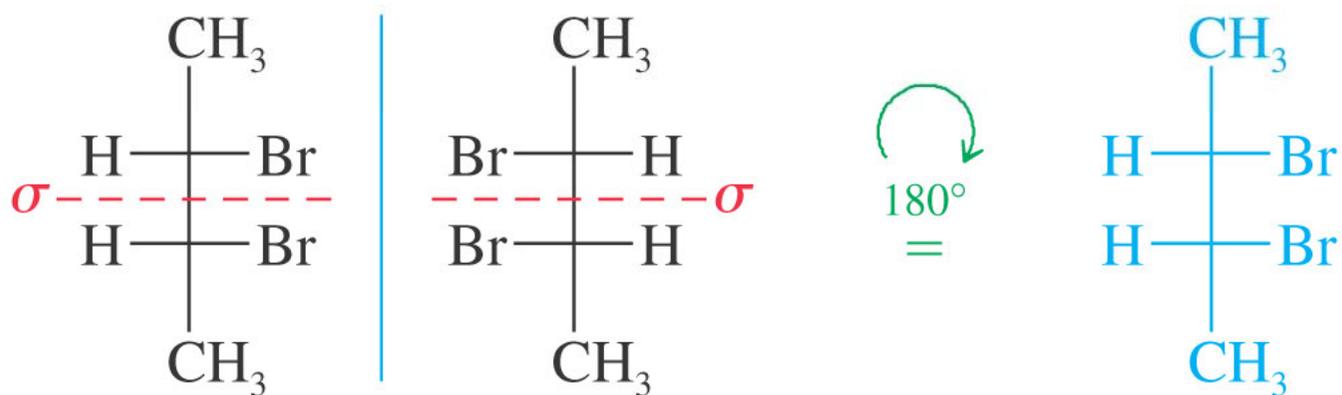
- Los **enantiómeros** tienen configuraciones opuestas en cada carbono quiral.
- Los **diastereómeros** tienen alguna configuración que coincide y alguna opuesta.
- Los compuestos **meso** tienen un plano especular interno.

## 11. Dos o más carbonos quirales



## 12. Compuestos *meso*

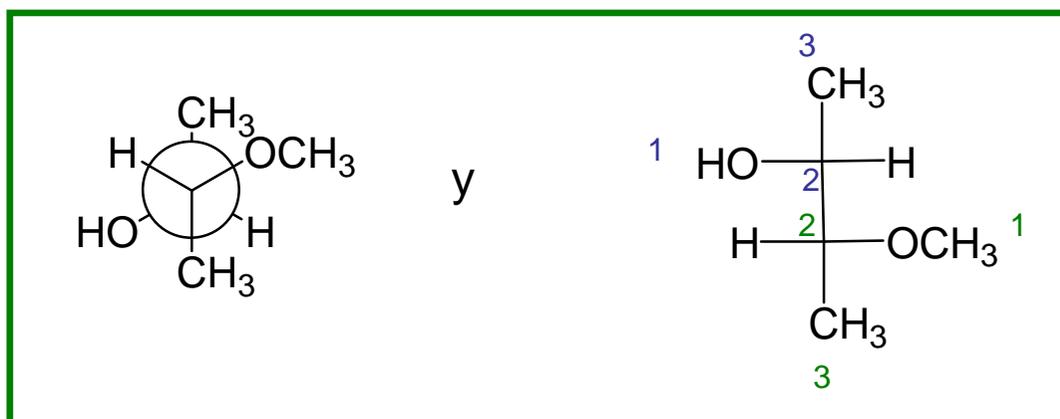
---



(2S, 3R)-2,3-dibromobutano

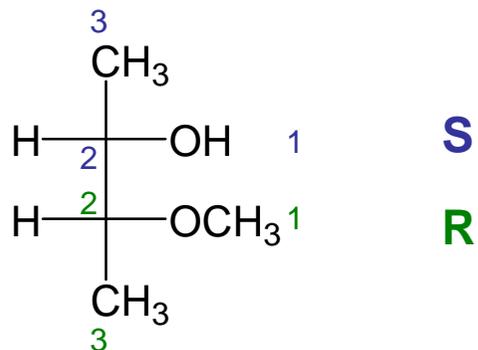
# EJERCICIOS

Decir si estos compuestos son idénticos, enantiómeros o diastereoisómeros



R

R



Son diastereoisómeros

## Estereoisomería

### b) Estereoisomería de configuración Isomería Óptica

#### Cálculo del número de isómeros ópticos de una molécula orgánica que posee varios centros de quiralidad.

Se tiene en cuenta el número de centros de quiralidad,  $n$ .

Una molécula que posee un solo centro quiral (un  $C^*$ ) posee  $2^1$  isómeros diferentes, todos ópticamente activos.

Una molécula que posee dos centros quirales (dos  $C^*$ ) y que la fórmula semidesarrollada no presenta ningún elemento de simetría, tiene  $2^2$  isómeros diferentes, todos ópticamente activos.

## Estereoisomería

### b) Estereoisomería de configuración Isomería Óptica

#### Cálculo del número de isómeros ópticos de una molécula orgánica que posee varios centros de quiralidad.

Una molécula que posee n centros quirales ( $n C^*$ ) y que la fórmula semidesarrollada no presenta ningún elemento de simetría, tiene  $2^n$  isómeros diferentes, todos ópticamente activos.

Una molécula que posee n centros quirales ( $n C^*$ ) y que la fórmula semidesarrollada presenta un elemento de simetría, tiene  $2^n - 1$  isómeros ópticamente activos.

# 13. Configuración absoluta y relativa. Criterio Fischer-Rosanoff

---

Antes de 1951, sólo se conocían configuraciones relativas.

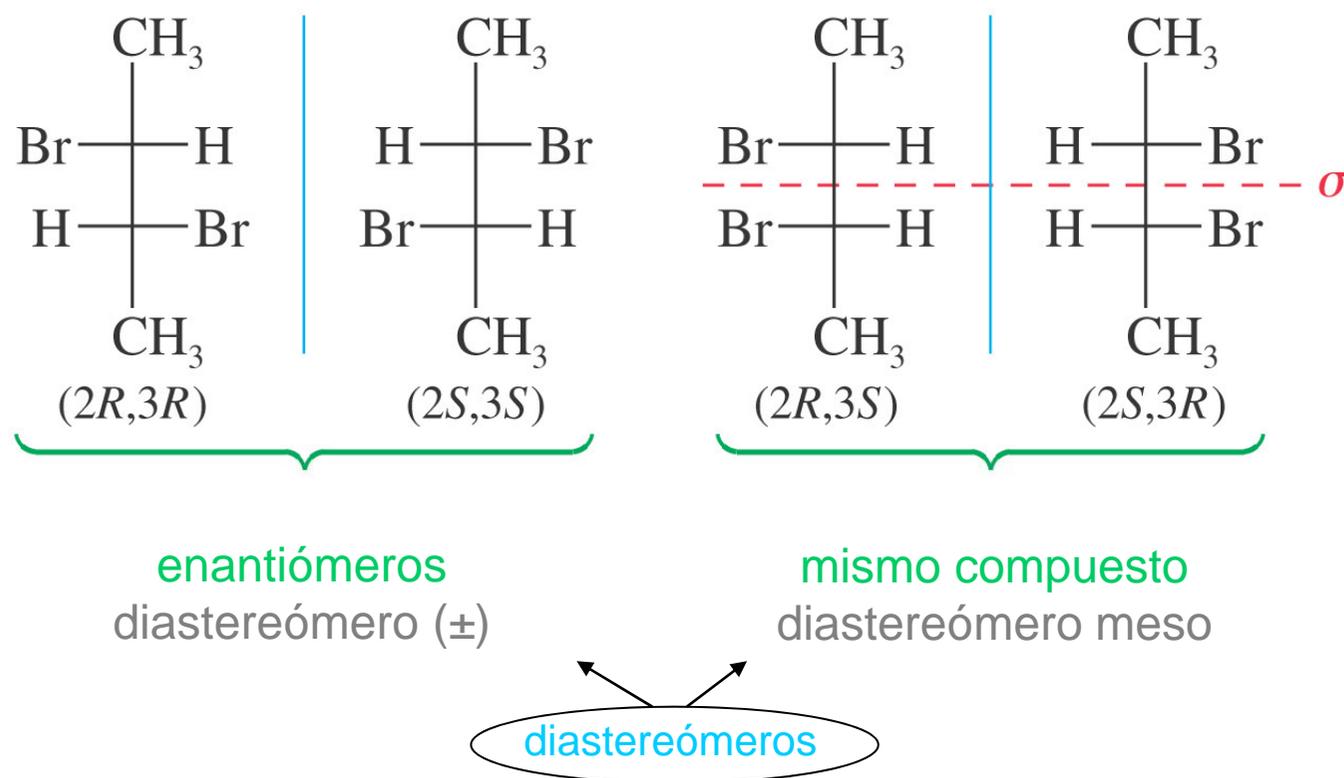
A los azúcares y aminoácidos con la misma configuración relativa al (+)-gliceraldehído se les asignó el **prefijo D** y a los de la misma que el ( ) gliceraldehído se les asignó el **prefijo L**.

Mediante Cristalografía de Rayos-X, se conocen las configuraciones absolutas del gliceraldehído: D es (*R*) y L es (*S*).

No existe relación entre R, S y dextro- y levorotatorio.

## 14. Propiedades de los diastereómeros

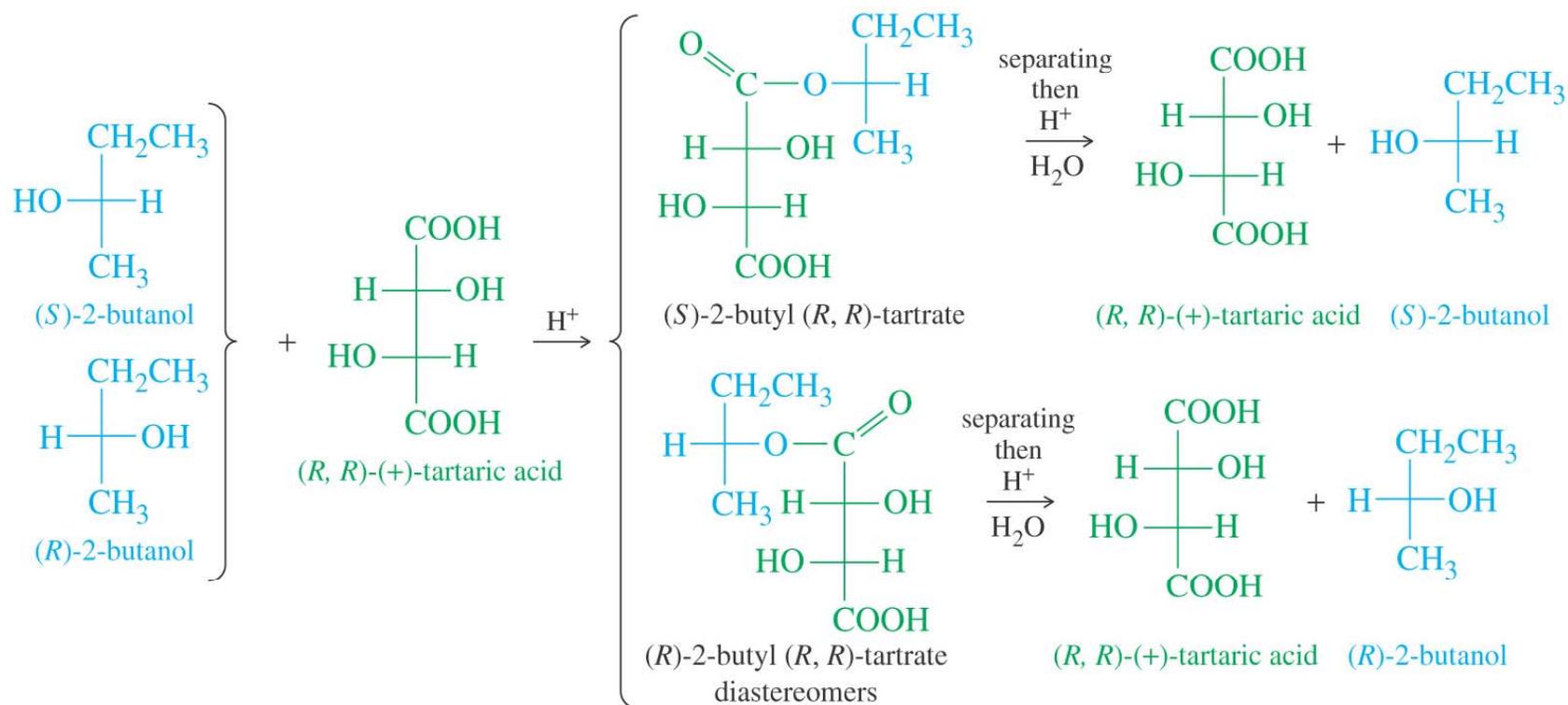
- Los diastereómeros tienen distintas propiedades físicas: distinto punto de fusión y punto de ebullición.
- Se pueden separar fácilmente.



# 15. Resolución de enantiómeros

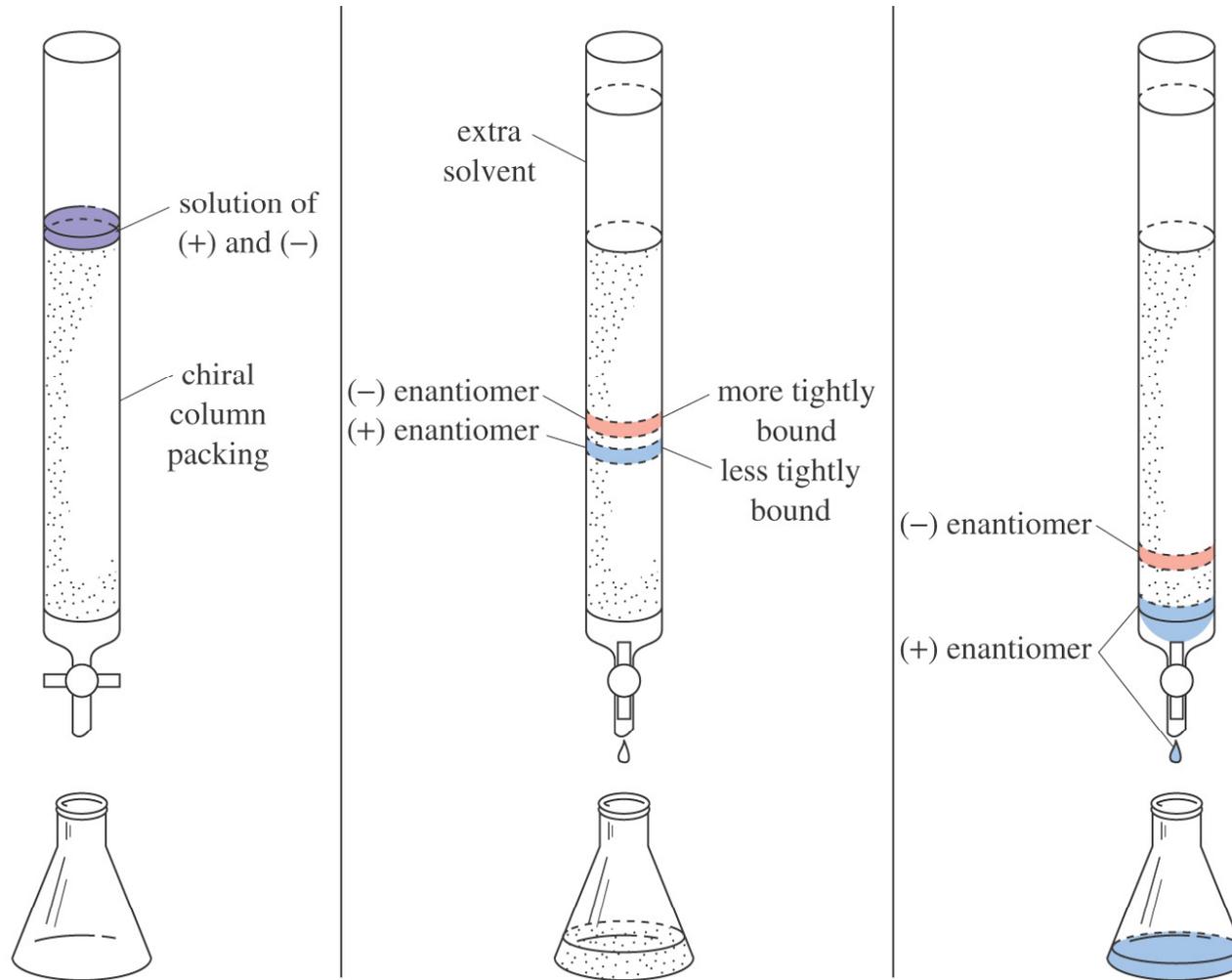
## Química:

Se hace reaccionar un mezcla racémica con un compuesto quiral para formar diastereoisómeros que se puedan separar.



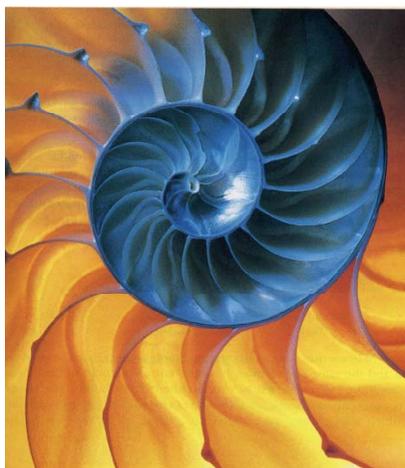
# 15. Resolución cromatográfica de enantiómeros

---



## Temas 4 y 5. Estereoisomería

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



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

- *L.G. Wade, Organic Chemistry, 6<sup>a</sup>Ed. Pearson International, 2005*
- *K.P.C. Vollhardt, Organic Chemistry, 4<sup>a</sup>Ed, Freeman 2003*