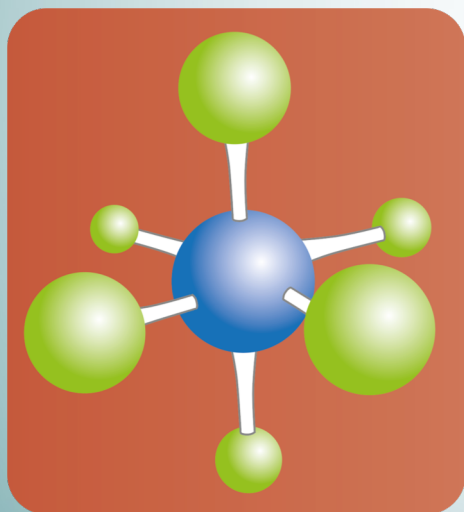


Química

BLOQUE III

TEMA 10: ESTEREOQUÍMICA



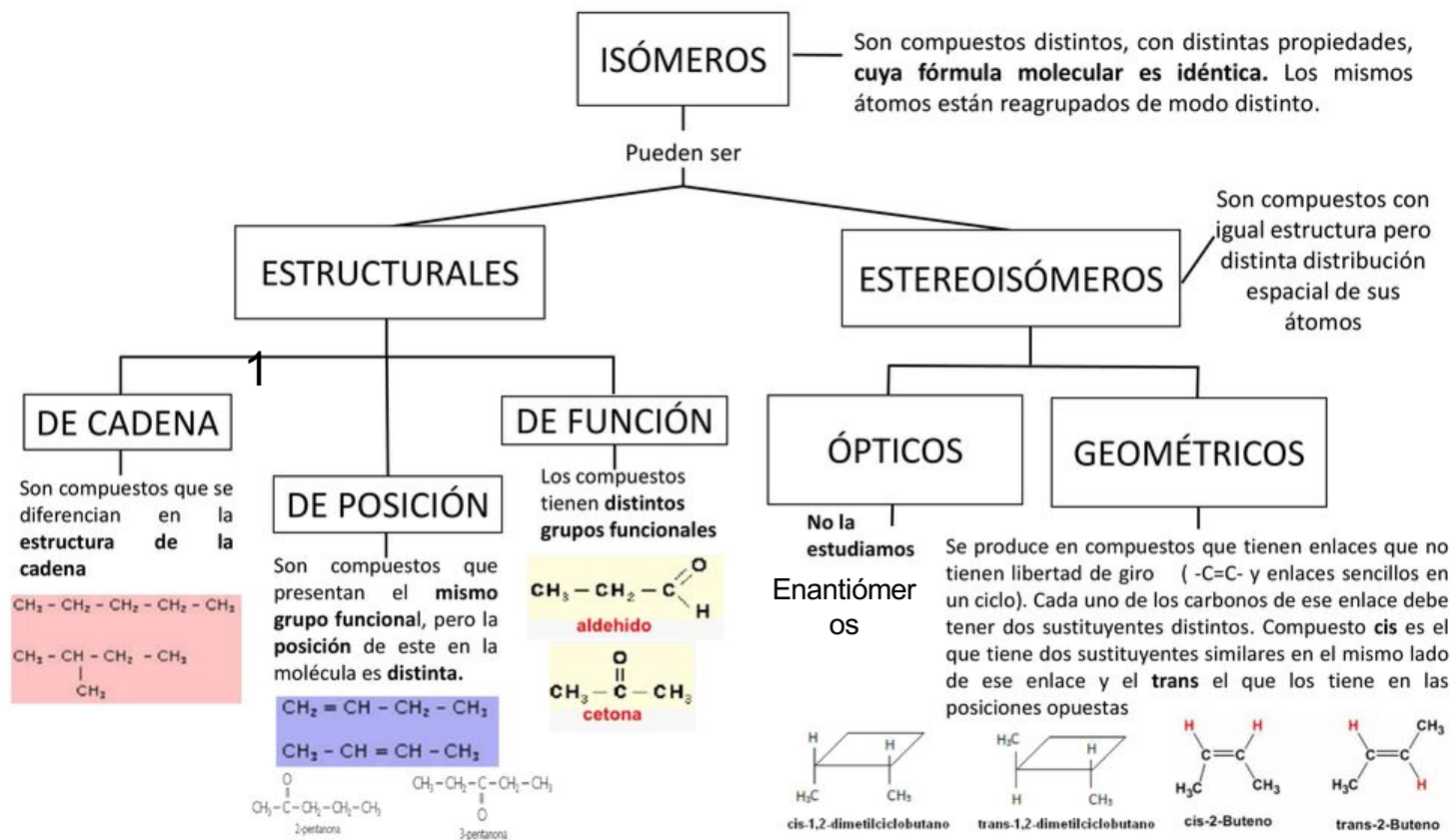
Ana Carmen Perdigón Aller
Marina González Barriuso
Miguel García Iglesias

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA E INGENIERÍA
DE PROCESOS Y RECURSOS

Este material se publica bajo la siguiente licencia:

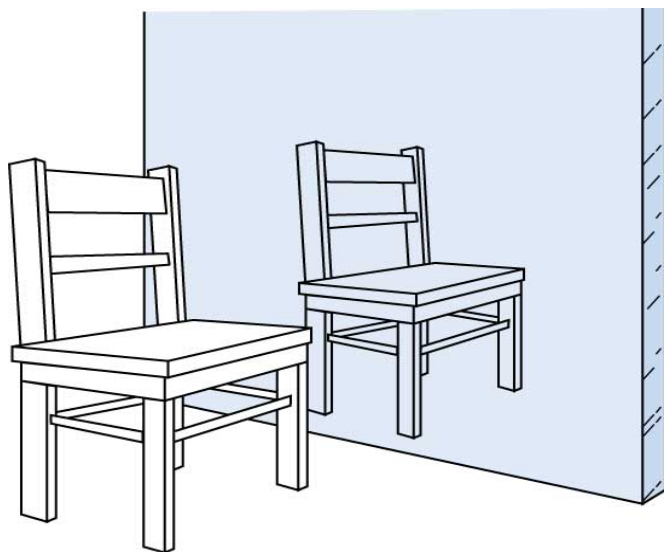
[Creative Commons BY-NC-SA 4.0](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/)



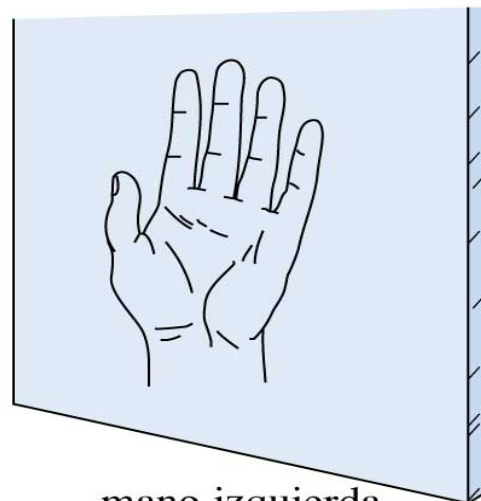


Espejo para comprobar la quiralidad

Utilice un espejo para comprobar la quiralidad. Un objeto es quiral si su imagen especular es diferente de la del objeto original.



mano derecha

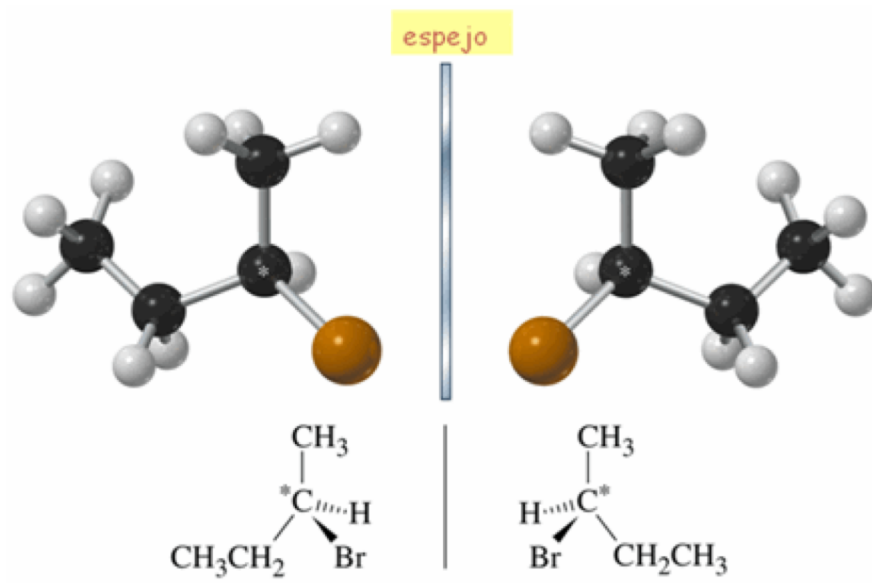


mano izquierda

Las imágenes en un espejo de objetos quirales no se pueden superponer, por lo que todos los átomos coinciden con el átomo equivalente de la otra molécula

Enantiómeros del 2-bromobutano

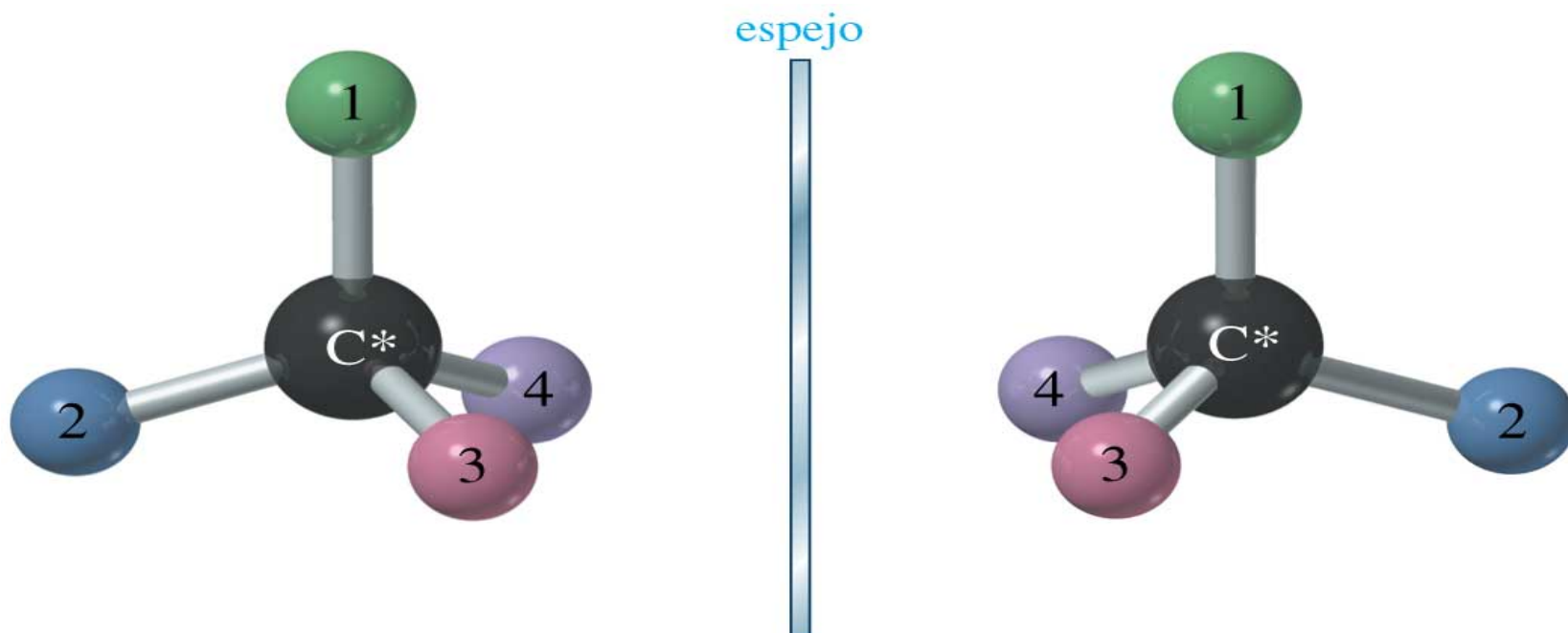
El 2-bromobutano es quiral debido a que tiene un átomo de carbono asimétrico (átomo de carbono quiral), marcado con un asterisco (*).



El 2-bromobutano tiene un átomo de carbono asimétrico, también denominado átomo de carbono quiral. Tras un examen más minucioso, las imágenes en el espejo del 2-bromobutano no son superponibles.

Enantiómeros.

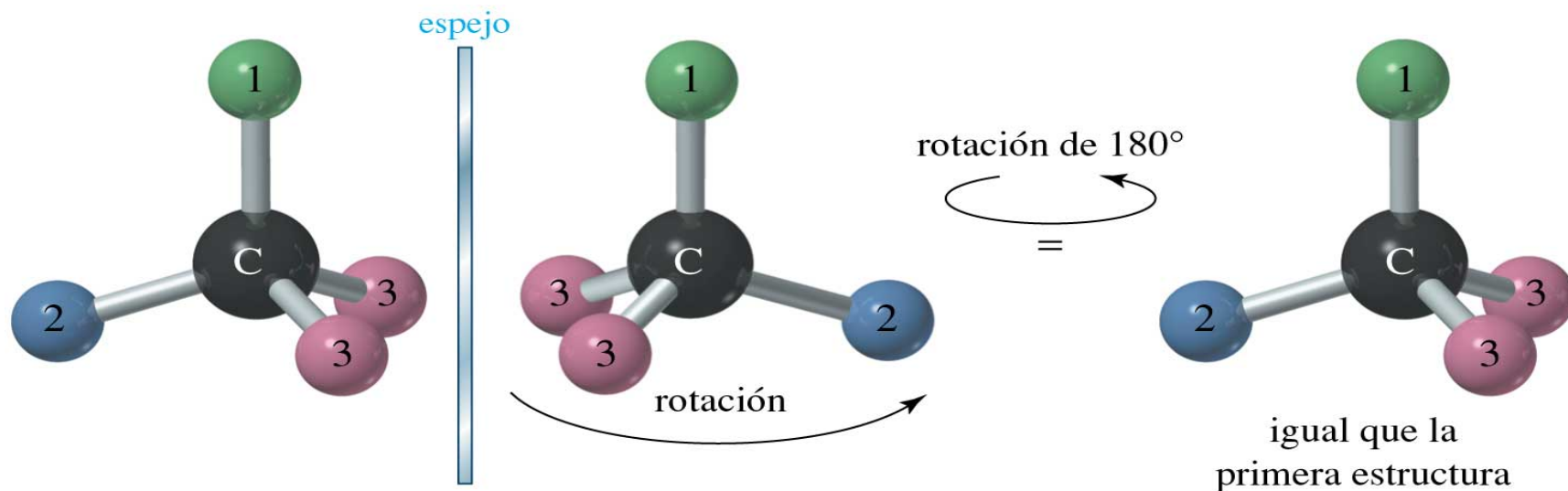
Enantiómeros de un átomo de carbono asimétrico. Las dos imágenes especulares no son superponibles.



Las imágenes no superponibles en un espejo de una molécula quiral se denominan enantiómeros

Moléculas no quirales

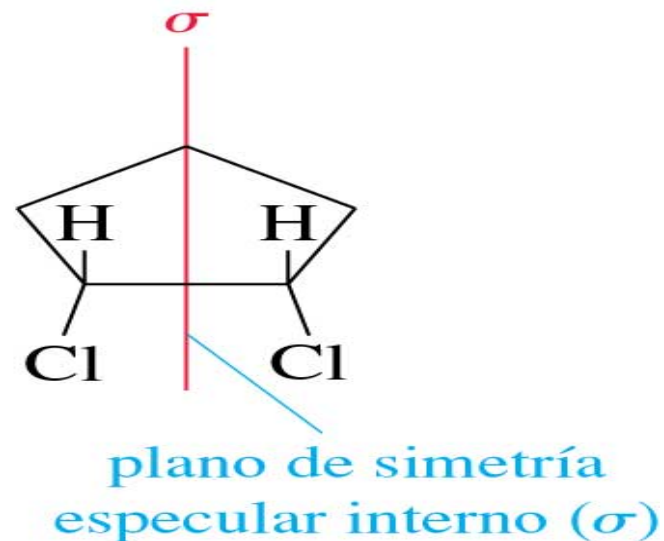
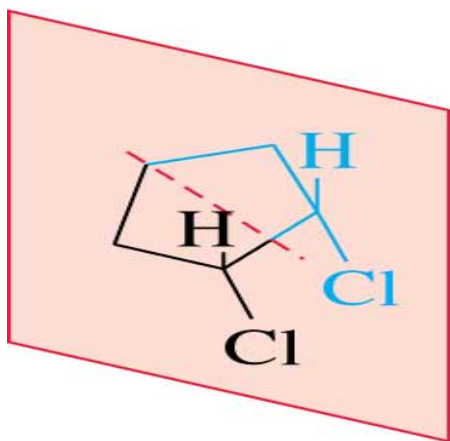
Un átomo de carbono quiral tiene cuatro sustituyentes diferentes. Los átomos de carbono con sólo tres grupos diferentes sobre ellos no son quirales porque las imágenes en un espejo se pueden superponer.



Un átomo de carbono enlazado sólo a tres grupos diferentes no es quiral.

Planos de simetría especular.

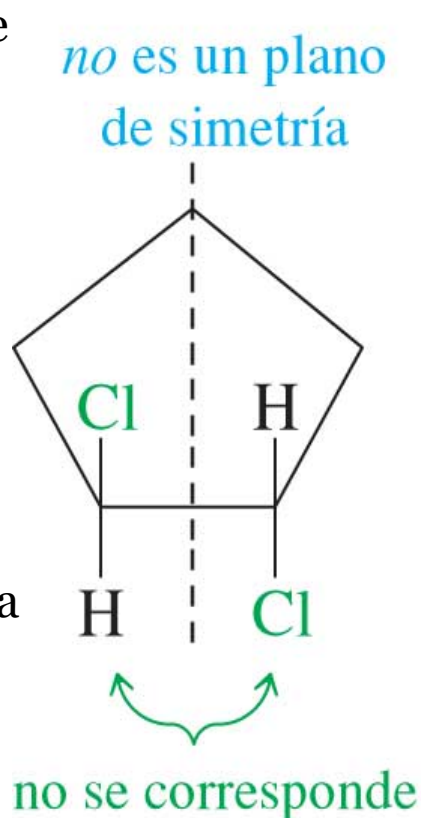
El *cis*-1,2-diclorociclopentano tiene un plano de simetría especular. Cualquier compuesto con un plano de simetría especular interno *no puede* ser quiral.



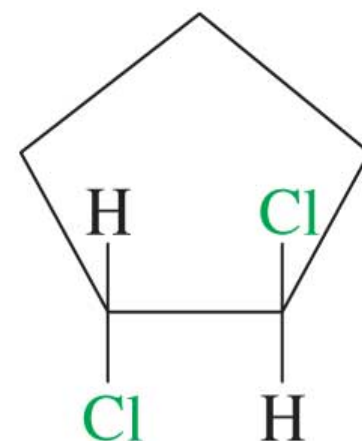
Un plano de simetría divide la molécula en dos imágenes especulares internas, por lo que todos los átomos se reflejan entre sí a través del plano especular interno. Los planos de simetría pueden atravesar los átomos dividiéndolos en dos. Los ciclos *cis*, tales como 1,2-diclorociclopentano, tienen un plano de simetría especular interno, por lo que no son quirales.

Plano de simetría.

A continuación se puede observar que el isómero quiral del *trans*-1,2-diclorociclopentano no tiene plano de simetría especular. Los átomos de cloro no se reflejan uno en otro a través de un hipotético plano especular. Uno de ellos está dirigido hacia arriba y el otro hacia abajo.



enantiómeros

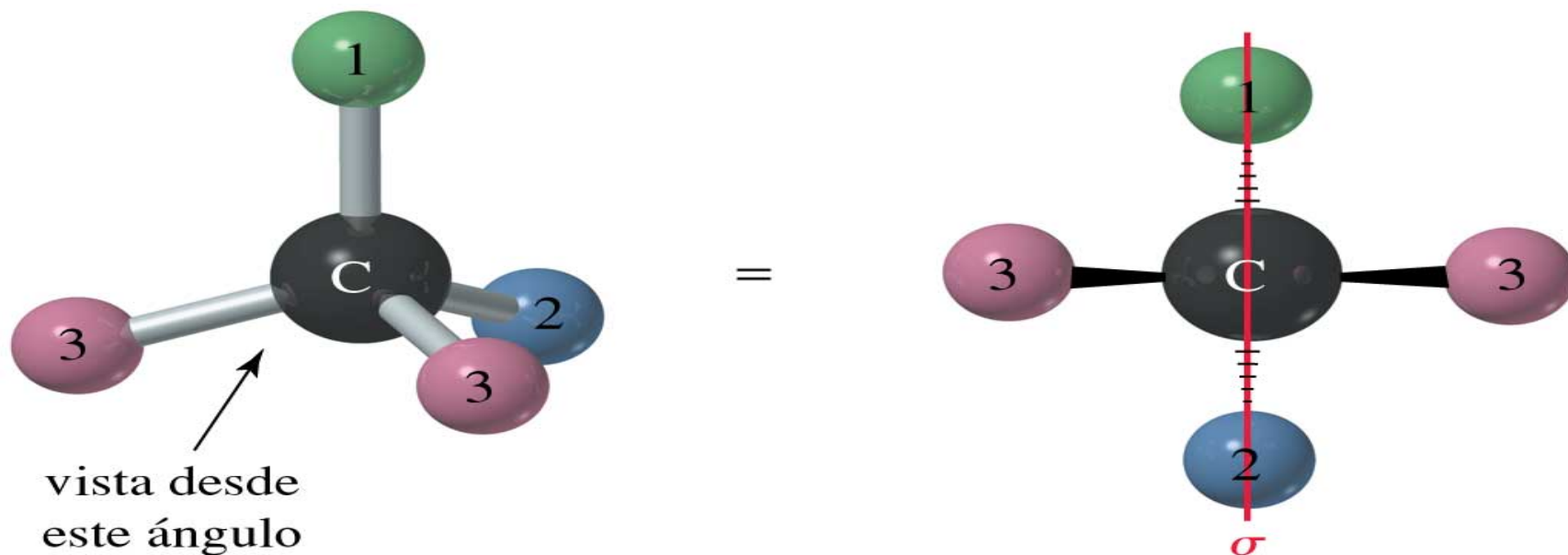


diferente de la estructura de la izquierda

Los compuestos cíclicos disustituídos, tales como *trans*-1,2 dicloropentano son quirales porque no tienen un plano de simetría especular interna.

Plano de simetría.

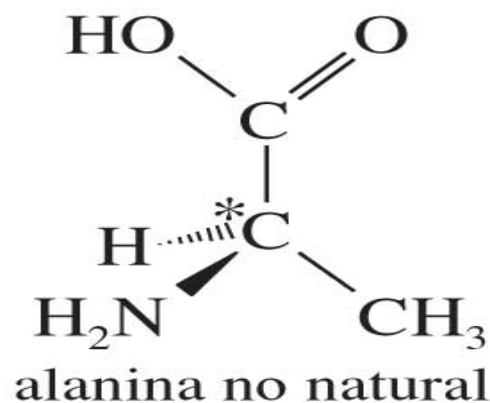
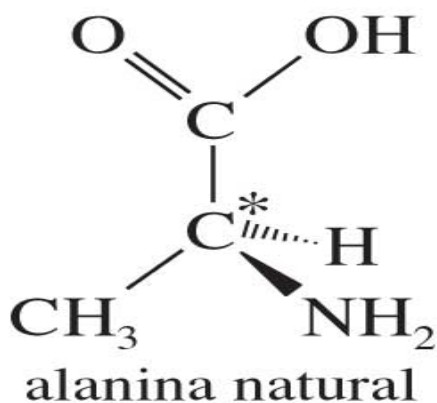
Un átomo de carbono con dos sustituyentes idénticos (sólo tres sustituyentes diferentes) normalmente tiene un plano de simetría especular interno. La estructura no es quiral.



Solamente los compuestos con átomos de carbono quirales tienen la posibilidad de ser quirales.

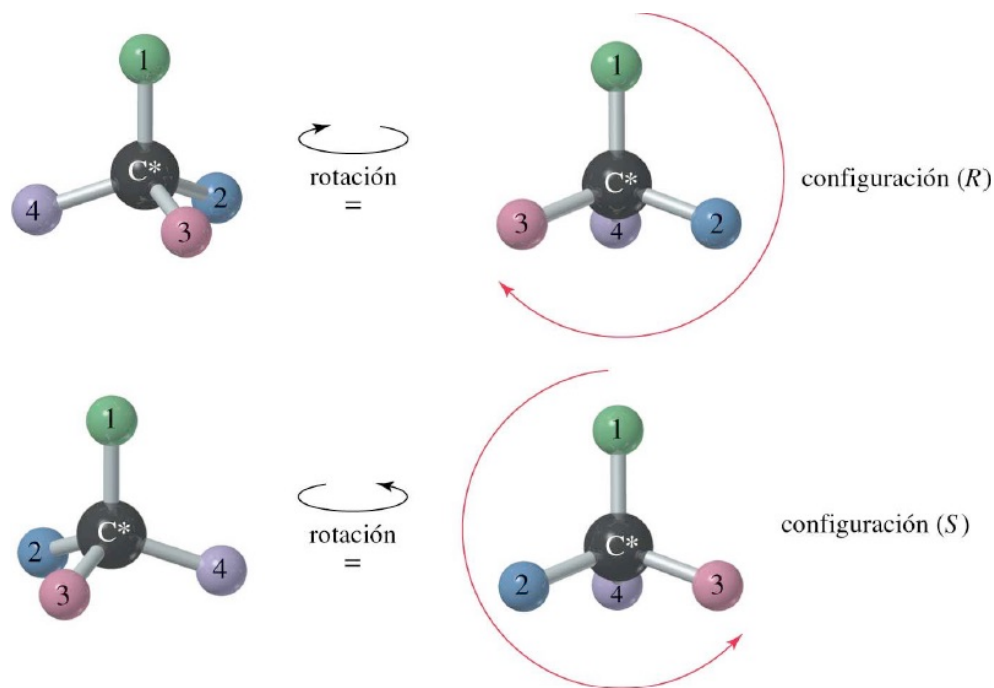
Imágenes especulares.

Estas imágenes especulares son diferentes y esta diferencia queda reflejada en su bioquímica. Sólo el enantiómero de la izquierda puede ser metabolizado por un enzima; el de la derecha no es reconocido por el enzima como un aminoácido útil. No obstante, el nombre de los dos es alanina o ácido 2-aminopropanoico, según las normas de la IUPAC. Se necesita, pues, una forma simple de distinguir ambos enantiómeros y de nombrar a cada uno de ellos de forma inequívoca.



Aunque incluso los enantiómeros tengan la mayor parte de las mismas propiedades físicas, la naturaleza puede diferenciar fácilmente entre los enantiómeros. La naturaleza es selectiva.

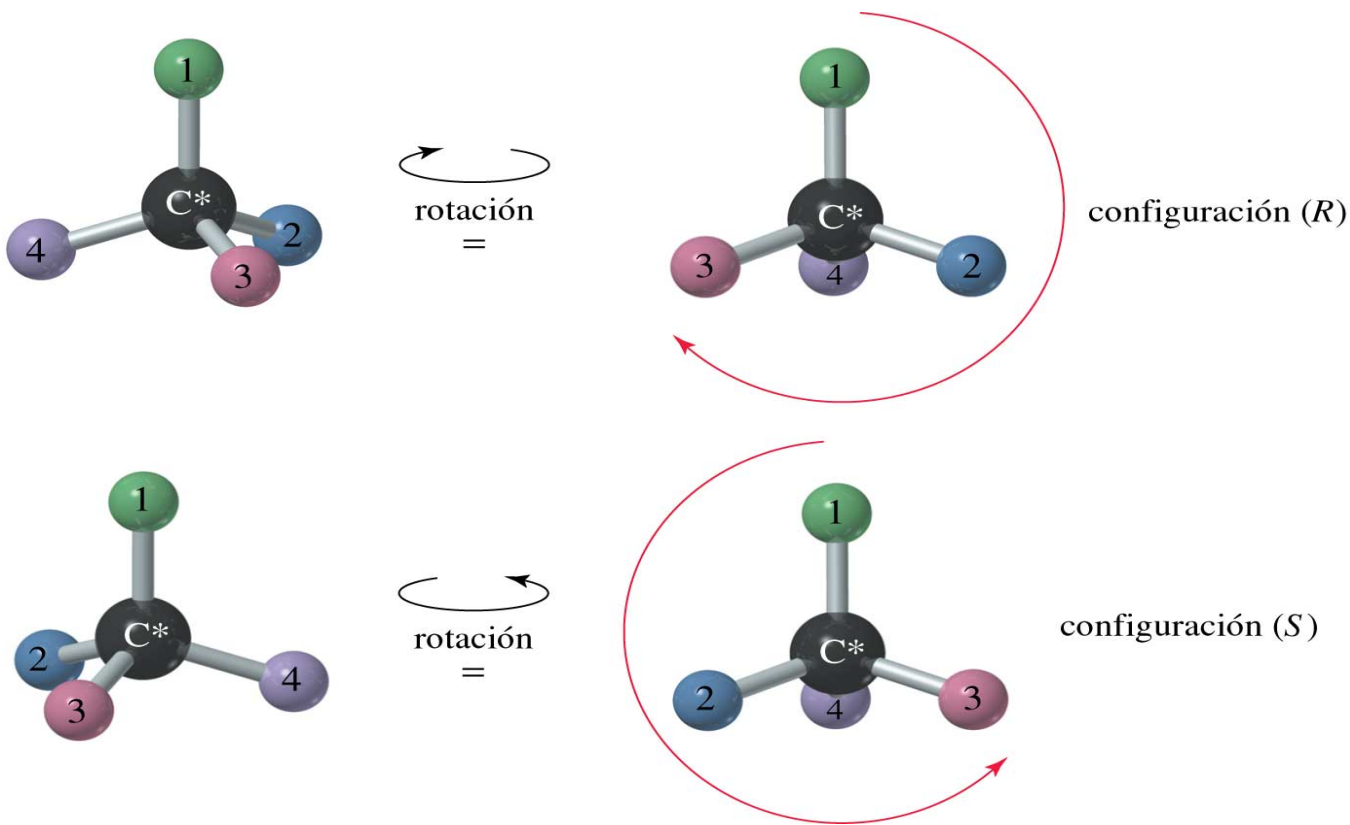
Utilizando una representación tridimensional o un modelo molecular, ponga el grupo de prioridad 4 en la parte de atrás y observe la molécula a lo largo del enlace del carbono asimétrico hacia el grupo de prioridad 4. Dibuje una flecha desde el grupo de prioridad 1, a través del segundo, hacia el tercero. Si la flecha va en el sentido de las agujas del reloj, el átomo de carbono asimétrico se conoce como (*R*) (del latín, *rectus*, «a la derecha»); si la flecha va en sentido contrario al de las agujas del reloj, el átomo de carbono quiral se conoce como (*S*) (del latín, *sinister*, «izquierda»).



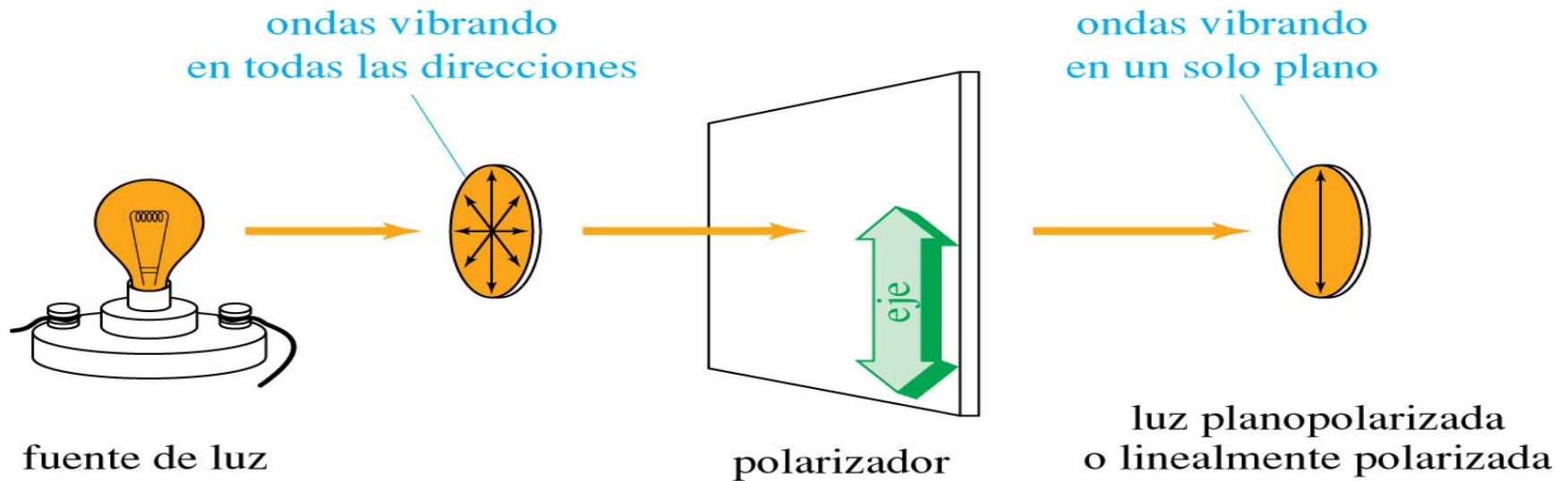
Las prioridades de los grupos unidos a un átomo se establecen siguiendo unas reglas de prioridad (o *reglas de secuencia*):

- La prioridad se establece según el número atómico del átomo sustituyente. Un átomo tiene prioridad sobre otros de número atómico menor. Así pues, el hidrógeno es el que tiene una prioridad más baja. En caso de isótopos, el de mayor masa atómica tiene prioridad.

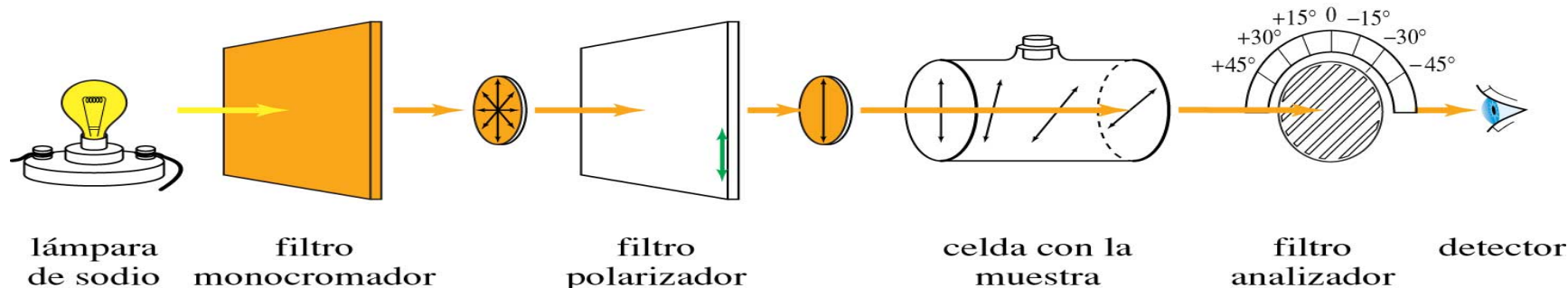
Asignar la configuración absoluta de (*R*) y (*S*).



La luz que no está polarizada está formada por ondas que vibran en cada dirección. Cuando se utiliza un polarizador, solamente las ondas que vibran en la misma dirección que el eje del filtro pueden pasar a través de él. La luz planopolarizada solamente vibra en una dirección.



La luz se origina en una fuente (generalmente una lámpara de sodio), y pasa a través de un polarizador y la celda de muestra. El filtro analizador es otro polarizador equipado con un transportador angular; se gira hasta que se observa la máxima cantidad de luz y la rotación se lee en el transportador.

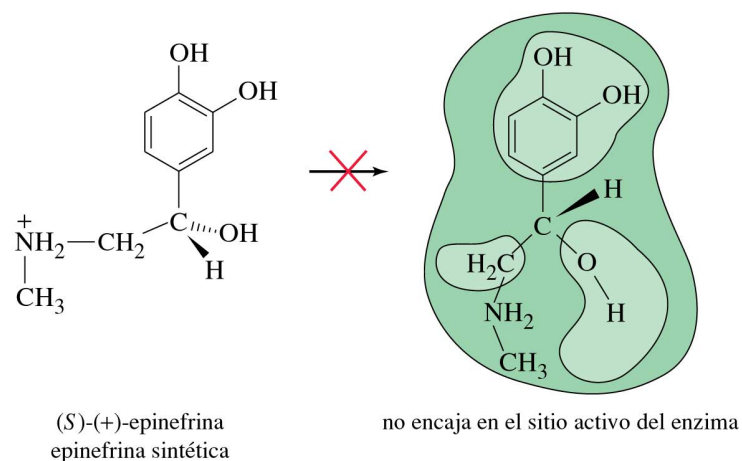
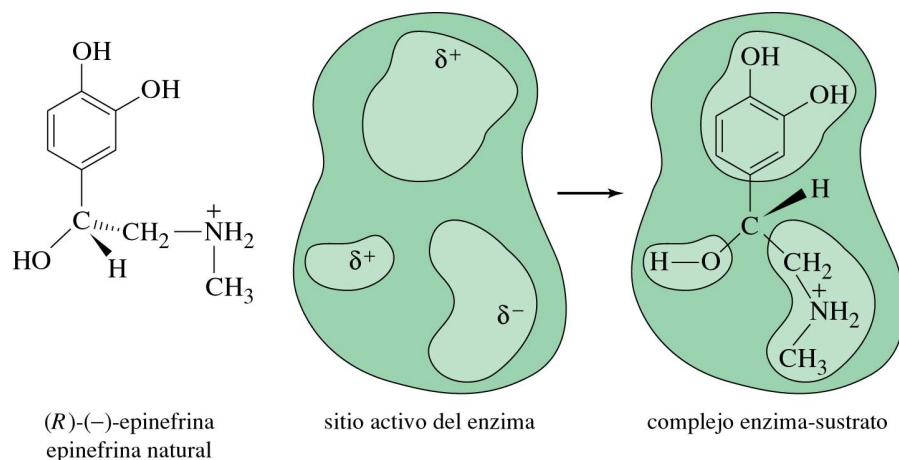


La luz de una lámpara de sodio pasa a través de un filtro que selecciona la luz amarilla de emisión (la línea D). Esta luz polarizada pasa por la celda de muestra que contiene una solución del compuesto que se está analizando. Solamente los compuestos quirales tienen una actividad óptica y pueden girar el plano de la luz polarizada. La luz que deja la celda de muestra pasa a continuación a través de un segundo filtro polarizador que se puede girar hasta que se observe que la luz determina la magnitud y la dirección de la rotación óptica.

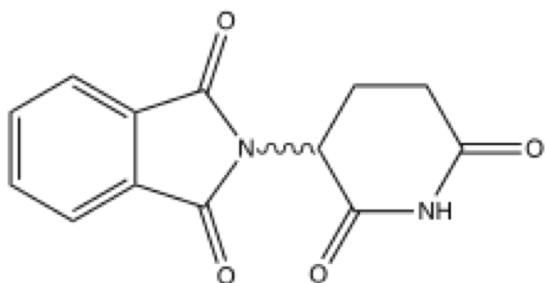
Reconocimiento quiral

Reconocimiento molecular de la epinefrina por un enzima. Sólo el enantiómero levógiro encaja en el sitio activo del enzima.

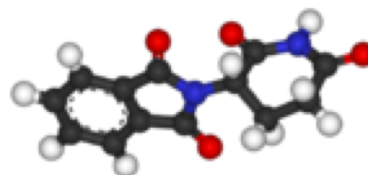
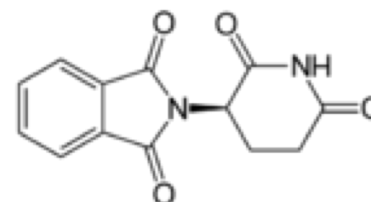
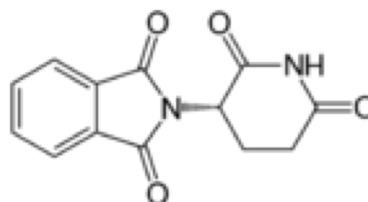
La naturaleza puede diferenciar fácilmente los enantiómeros. Los sitios activos de los enzimas normalmente se diseñan para alojar solamente uno de los enantiómeros con objeto de formar el complejo enzima-sustrato. El otro enantiómero no encajará en el sitio activo del enzima, por lo que no mostrará actividad bioquímica.



Mezclas racémicas:

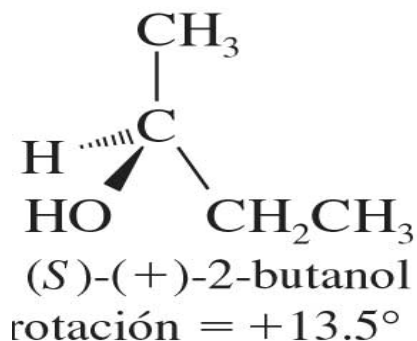


Se calcula que nacieron en **todo el mundo** unos **20.000** bebés **afectados**. En España, su número se calcula **entre 1500 y 3000**.

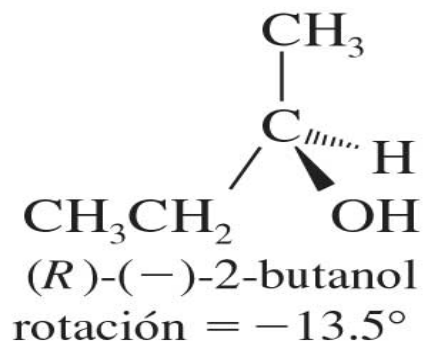


Mezclas racémicas.

Algunas veces, a las mezclas racémica se les llama racematos, par ($\pm$), o par (d,l). Una mezcla racémica se simboliza escribiendo ($\pm$) o (d,l) antes del nombre del compuesto. Por ejemplo, el 2-butanol racémico se simboliza por ($\pm$)-2-butanol o «(d,l)-2-butanol».



y

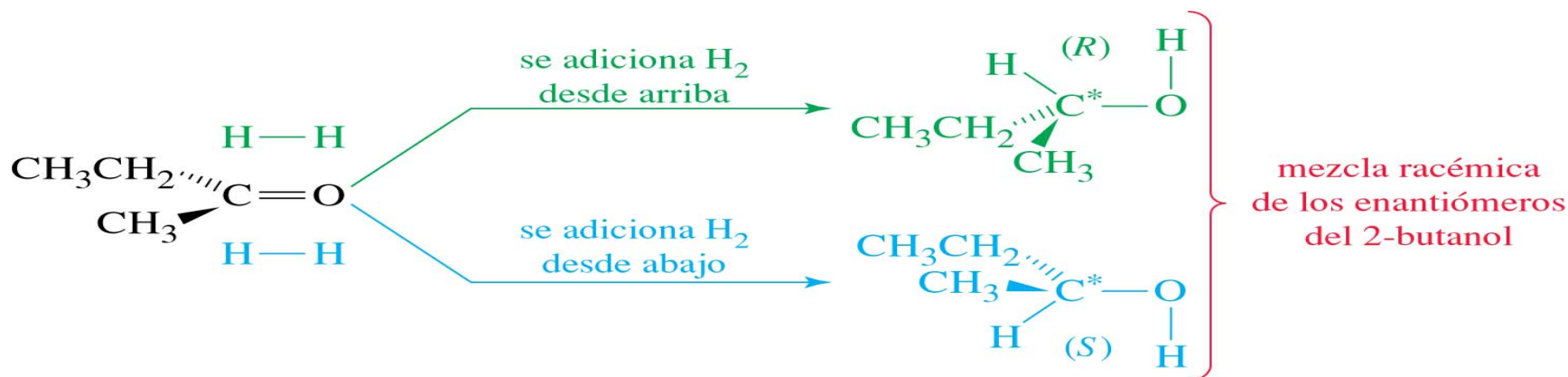


Una mezcla racémica
contiene cantidades
iguales de los dos
enantiómeros

Cuando una solución contiene cantidades iguales de ambos enantiómeros no mostrará una rotación óptica. Esta mezcla 1:1 se denomina mezcla racémica o racemato.

2-Butanol racémico.

La hidrogenación de la 2-butanona forma el 2-butanol racémico. El hidrógeno se adiciona desde cualquier lado del doble enlace. La adición de H_2 por un lado da lugar al producto (*R*), mientras que si se adiciona por el otro lado se obtiene el producto (*S*).



Muchas reacciones forman mezclas racémicas de productos, especialmente cuando el materia inicial es aquiral y el producto es quiral

Enantiomería en compuestos con restricción conformacional.

Este bifenilo tetrasustituido no puede transformarse en su conformación simétrica porque los átomos de yodo y de bromo son demasiado voluminosos. La molécula está «bloqueada» en una de las dos conformaciones alternadas quirales, enantioméricas

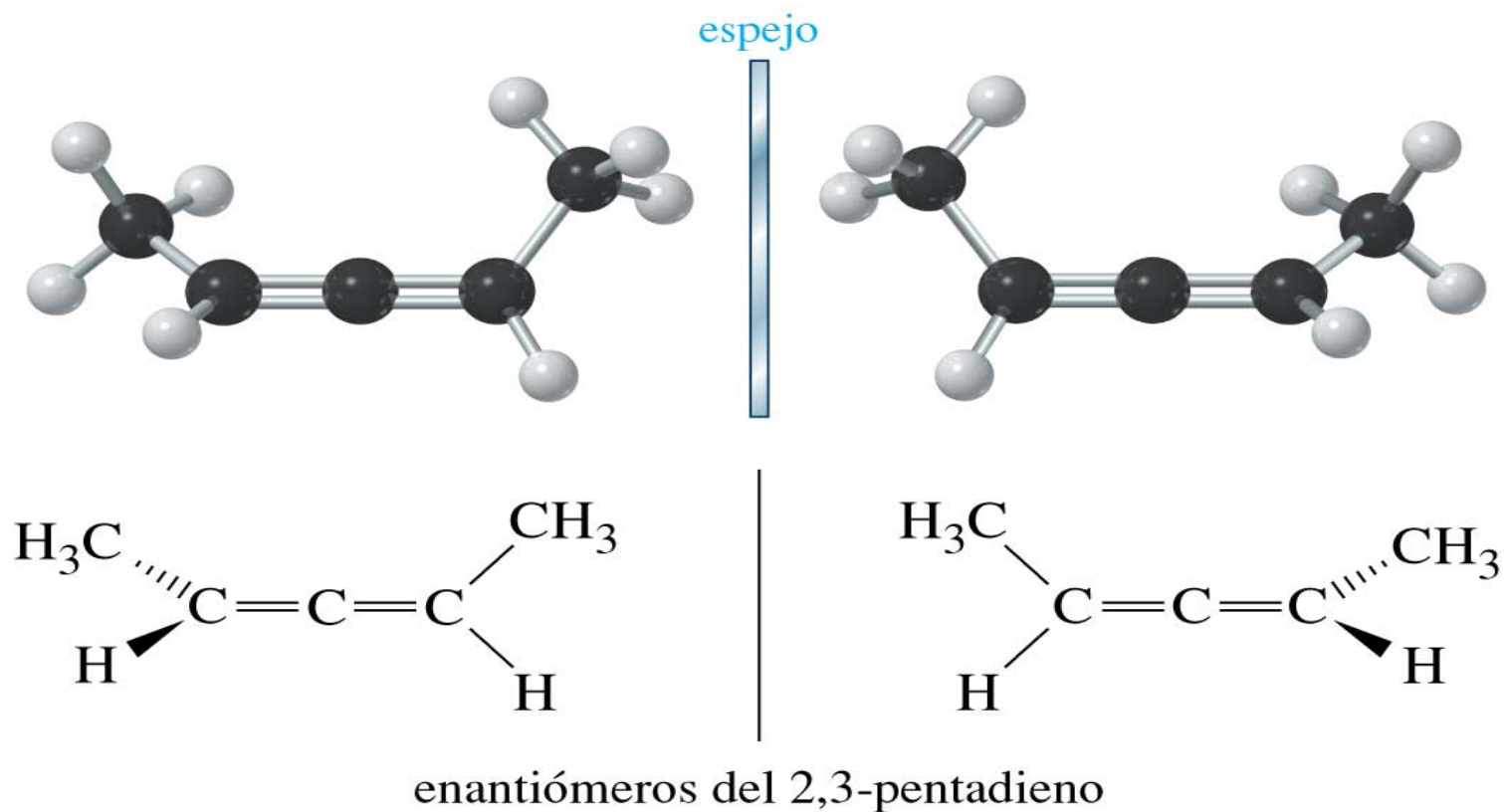


Algunas moléculas pueden ser quirales, aunque no tengan ningún átomo de carbono asimétrico. Estos compuestos normalmente son tan voluminosos que no pueden interconvertirse entre sus dos conformaciones de imagen especular. Las moléculas están «bloqueadas» en una de las dos conformaciones posibles que son imágenes especulares no superponibles y, por tanto, se las considera enantiómeros.

Quiralidad en los alenos.

- El átomo de carbono 3 de este aleno es el que tiene hibridación sp . Los átomos de carbono 2 y 4 tienen hibridación sp^2 , pero sus planos son perpendiculares entre sí. Ninguno de los átomos de carbono va unido a cuatro átomos diferentes, por lo que no hay átomos de carbono asimétricos; sin embargo, el 2,3-pentadieno es quiral, según se puede comprobar con los modelos y con la siguiente representación de los enantiómeros.
- El átomo de carbono central de un aleno tiene hibridación sp y es lineal, mientras que los átomos de carbono de los extremos tienen hibridación sp^2 y son trigonales. Los alenos son quirales cuando cada uno de los átomos de carbono tienen al final dos sustituyentes diferentes

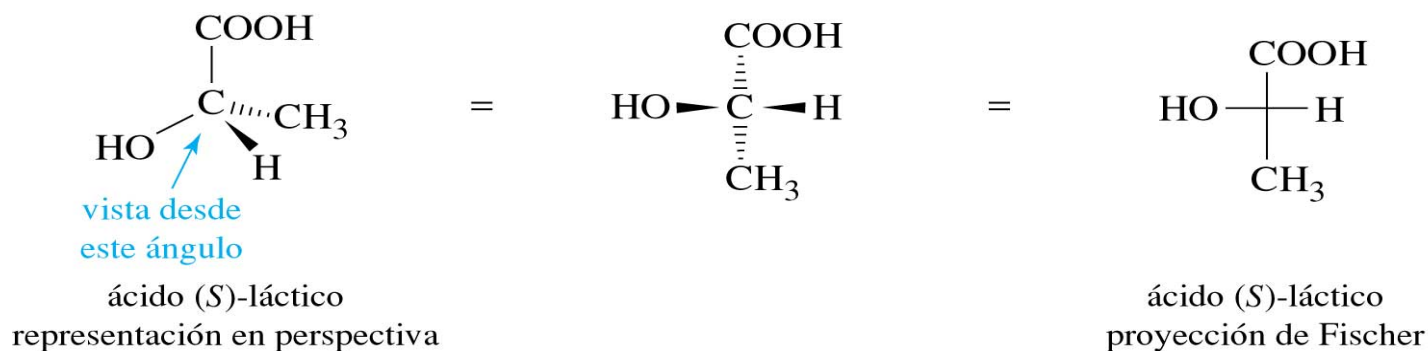
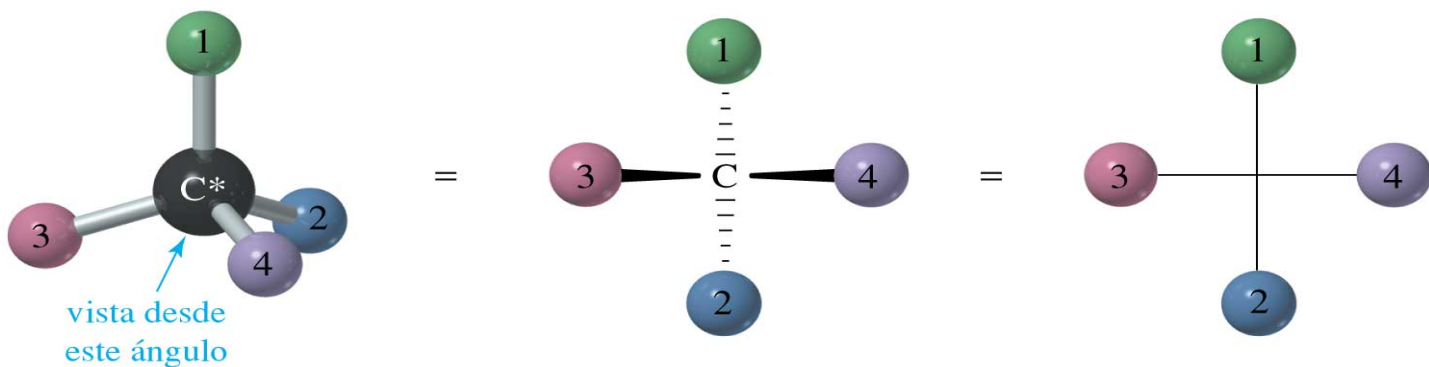
Quiralidad en los alenos.



Representación de las proyecciones de Fischer

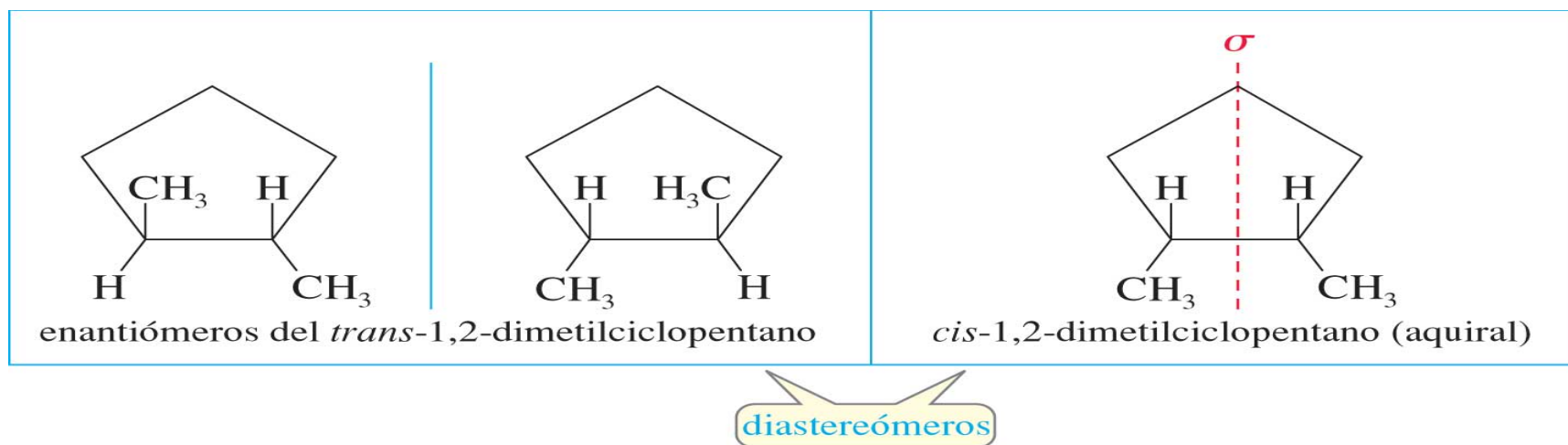
- La proyección de Fischer utiliza una cruz para representar un átomo de carbono asimétrico. Las líneas horizontales se proyectan hacia el observador y las líneas verticales se alejan del observador.
- Las proyecciones de Fisher tienen en cuenta la determinación de la configuración absoluta sin tener que girar la molécula.

Representación de las proyecciones de Fischer



Isomería *cis-trans* en anillos.

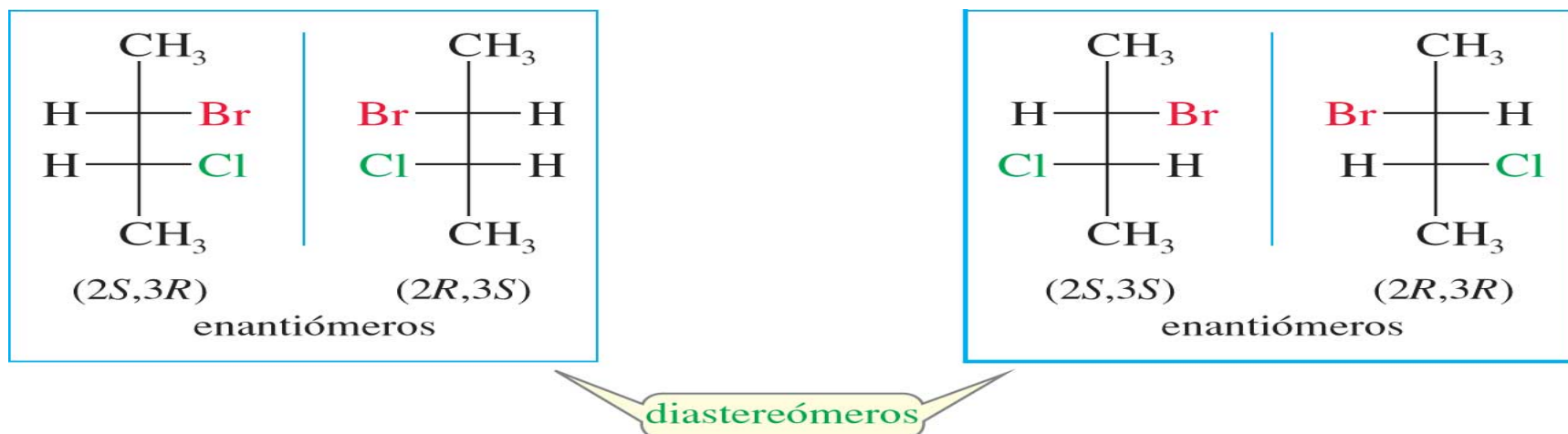
La isomería *cis-trans* también es posible cuando hay un anillo disustituido. El *cis*- y el *trans*-1,2-dimetilciclopentano son isómeros geométricos y también diastereómeros. El diastereómero *trans* tiene un enantiómero, pero el diastereómero *cis* tiene un plano especular interno de simetría, por lo que es aquiral.



Normalmente los anillos *trans*-1,2 disustituidos son quirales y, por tanto, tienen una imagen especular. Los anillos *cis* disustituidos contienen un plano de simetría interno que hace que las imágenes especulares se superpongan dejando el estereoisómero *cis* aquiral.

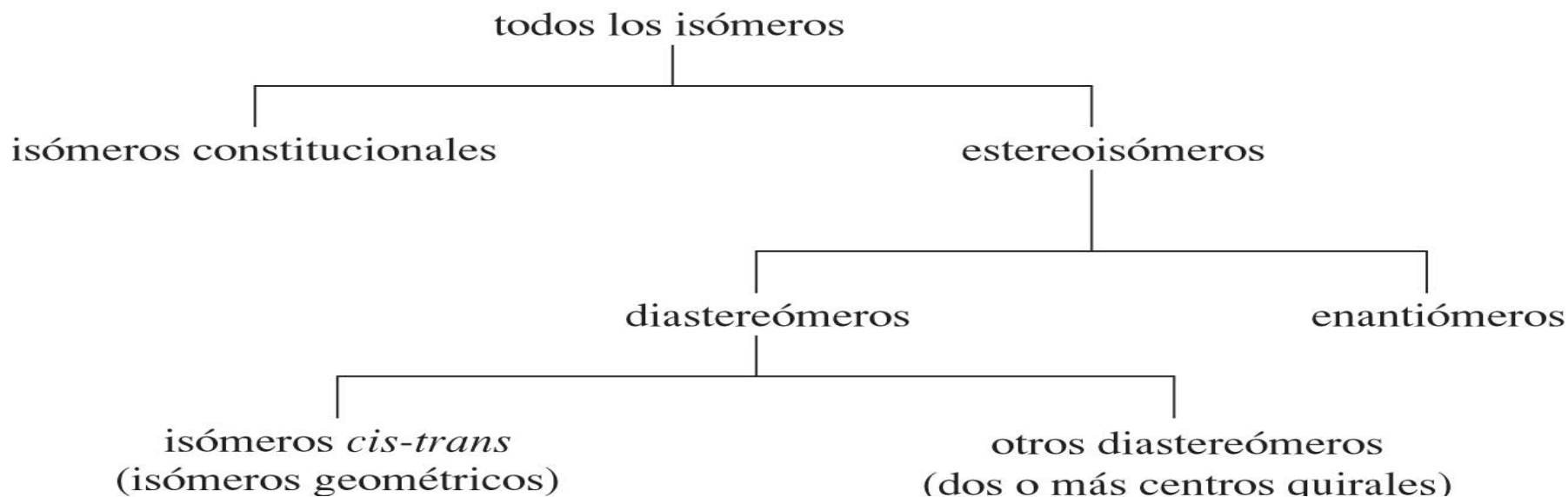
Formas diastereoméricas.

Cada miembro de un par de enantiómeros es un diastereómero de cada uno de los miembros del otro par. A continuación, se pone en forma de diagrama la relación existente entre todos los tipos de isómeros vistos hasta aquí; así mismo, se dan sus definiciones resumidas.



Los diastereómeros se encuentran en moléculas con dos o más átomos de carbono quirales. Existen dos pares de enantiómeros (imágenes especulares). La relación que existe entre los estereoisómeros que no son imágenes especulares es la diastereomería, es decir, son diastereómeros entre ellos.

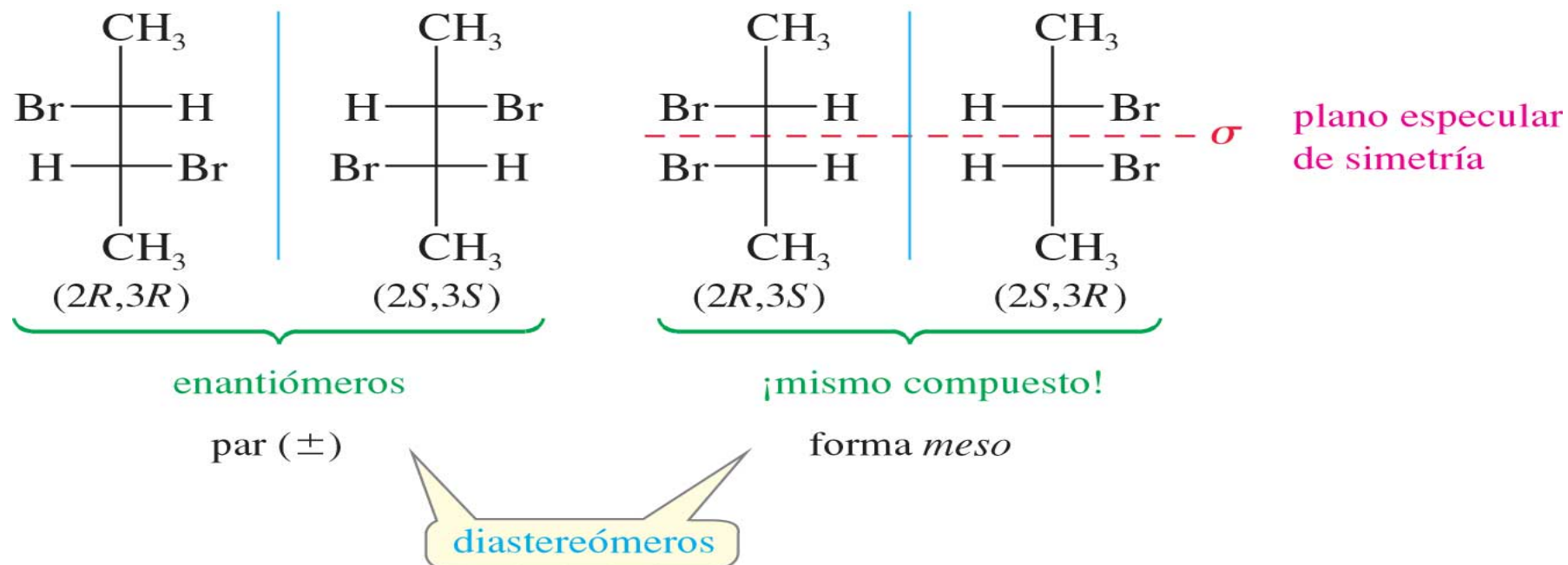
Tipos de isómeros.



Los isómeros son compuestos que tienen la misma fórmula molecular. Los isómeros constitucionales difieren en el orden en que se conectan los átomos entre sí. Los estereoisómeros están conectados en el mismo orden, pero difieren en la orientación de los átomos en el espacio. Entre los estereoisómeros hay enantiómeros, que son imágenes especulares, y diastereómeros que no son imágenes especulares uno de otro. Los diastereómeros se encuentran en compuestos con dos o más átomos de carbono quirales en la molécula.

Compuestos *meso*.

El 2,3-dibromobutano es un ejemplo de un compuesto que tiene menos de 2^n estereoisómeros, tiene dos carbonos asimétricos, C2 y C3, por lo que la regla 2^n predice un máximo de cuatro estereoisómeros. Las cuatro permutaciones de las configuraciones (*R*) y (*S*) en C2 y C3 se representan a continuación. Construya modelos moleculares de estas estructuras para compararlas.



Resolución enantiomérica.

- La reacción de un enantiómero puro de un compuesto con una mezcla racémica de otro compuesto da lugar a una mezcla de diastereómeros. La separación de los diastereómeros, seguida de hidrólisis, da lugar a los enantiómeros resueltos
- El proceso de separar los enantiómeros se denomina resolución. La separación de los enantiómeros de una mezcla racémica requiere un compuesto activo ópticamente puro, como el tartrato, para poder separarlos. La reacción entre una mezcla racémica y un ácido tartárico (R,R)(+) puro da lugar a dos diastereómeros que pueden separarse fácilmente debido a su diferencia en las propiedades físicas. Una vez que se hayan separado los diastereómeros, el ácido tartárico se puede hidrolizar proporcionando enantiómeros puros.

Resolución enantiomérica.

