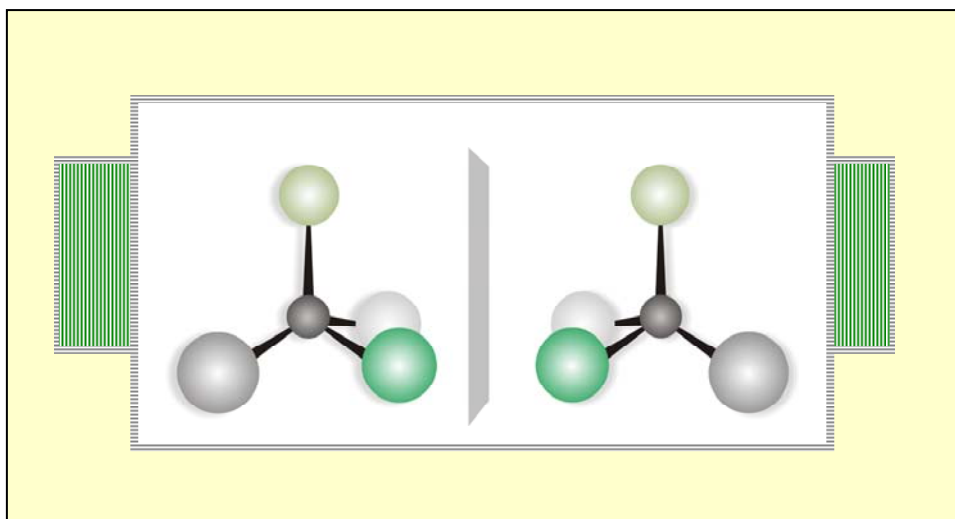




CATEDRA DE
Química Orgánica y Biológica

ESTEREOQUÍMICA BÁSICA



Ing. Adriana G. CORZO

Marzo de 2009

DEDICADO A:

El Sr. Rubén A. Corzo.
Mi padre

Existe una característica estructural que debe ser tomada en cuenta: la relación espacial entre átomos y moléculas reaccionantes. *Estar en el lugar correcto* puede ser el factor más poderoso para determinar la velocidad y el producto de una reacción

Robert Thornton Morrison
Robert Neilson Boyd

El presente texto se ha elaborado con la intención de proveer al estudiante de la asignatura “Química Orgánica y Biológica” de una fuente adecuada para el estudio del tema “Estereoquímica” ya que el tratamiento disperso del mismo en la bibliografía, normalmente empleada, le dificulta su comprensión e integración de los conceptos correspondientes.

El objetivo fundamental de esta serie didáctica es que el estudiante conozca los conceptos básicos incluidos en este tema, y que comprenda la importancia y trascendencia del mismo en el estudio de la Química Orgánica y de la Química Biológica puesto que el comportamiento químico de las moléculas orgánicas y la función biológica de las distintas biomoléculas que integran la célula viva quedan determinados, en última instancia, por la estructura de alguno de sus isómeros posibles.

A fin de hacer más ameno el estudio del tema, se intercalan, junto con los conceptos desarrollados, aspectos de la vida cotidiana en los cuales se observa la incidencia de la existencia de isómeros ópticos, particularmente, para ciertos compuestos.

Finalmente, se presentan ejercicios de aplicación para que el alumno verifique si logró comprender eficazmente los conceptos adquiridos, al ser capaz de trasladarlos a la práctica.

Con el anhelo de que disfrute del aprendizaje de este tema, dejo al estudiante frente al asombroso mundo de la **ESTEREOQUÍMICA.**

La autora -

1. Introducción	8
2. Clasificación	9
2.1. Isomería constitucional o planar	9
a) - de cadenas	9
b) - de posición	9
c) - de función	9
2.2. Estereoisomería	9
a) - isómeros conformacionales	10
b) - isómeros configuracionales	10
3. Análisis Conformacional. Conformación de los alcanos	11
3.1. Tensión Torsional	13
3.2. Conformaciones del Butano	14
3.3. Tensión Estérica	15
3.4. Confórmeros gauche y anti	16
4. Isomería Geométrica	18
4.1. Nomenclatura E-Z	20
5. Isomería Óptica	23
5.1. Quiralidad	23
5.2. Átomos de Carbono Quirales	25
5.3. Enantiómeros	26
• 5.4. <i>Talidomida, la desastrosa actividad biológica del enantiómero “equivocado”</i>	27
5.5. Configuración Absoluta	28
• 5.6. <i>Estereoquímica y reconocimiento de olores</i>	31
5.7. Polarimetría	32
5.8. Actividad Óptica	33
5.9. Configuración Relativa	34
• 5.10. <i>¿Por qué tu mamá insiste en que comas brócoli?</i>	36
Ejercicios de aplicación para el alumno	37
Bibliografía	44

::: I N D I C E D E F I G U R A S Y T A B L A S

Figura N° 1: Isómeros. Clasificación.	10
Figura N° 2: Proyección de Newman.	11
Figura N° 3: Representación del etano usando modelos moleculares.	11
Figura N° 4: Etano. Posibilidad de rotación alrededor del enlace C-C.	12
Figura N° 5: Proyecciones de Newman y de caballete para las conformaciones posibles del Etano.	13
Figura N° 6: Cambios de energía, producto de la rotación en torno al enlace C-C del Etano.	14
Figura N° 7: Proyecciones de Newman de las conformaciones eclipsadas del <i>n</i> -butano.	14
Figura N° 8: Representaciones de esferas y varillas de las conformaciones eclipsadas del <i>n</i> -butano.	15
Figura N° 9: Proyecciones de Newman de las conformaciones escalonadas del <i>n</i> -butano.	15
Figura N°10: Representaciones de esferas y varillas de las conformaciones escalonadas del <i>n</i> -butano.	16
Figura N°11: Cambios de energía causados por la rotación alrededor del enlace de los dos átomos de Carbono centrales, en el Butano.	17
Fig. N°12: Modelos moleculares del <i>cis</i> y <i>trans</i> 2-buteno	19
Fig. N°13: Isómeros <i>cis</i> y <i>trans</i> del 2-metilciclopentano	20
Figura N°14: Empleo del espejo como prueba de quiralidad.	24
Figura N°15: Objetos quirales comunes.	24
Figura N° 16: Enantiómeros de un átomo de carbono quiral.	25
Figura N° 17: Un átomo de carbono enlazado a tan solo tres distintos tipos de grupos, no es quiral.	25
Figura N° 18: Imágenes especulares del 2-bromobutano.	26
Figura N° 19: Imágenes especulares de un átomo de carbono tetraédrico con cuatro sustituyentes diferentes.	26
Figura N° 20: Enantiómeros de la Talidomida.	28

Figura N° 21: Isómero de configuración <i>S</i> .	29
Figura N° 22: Isómero de configuración <i>R</i> .	29
Figura N° 23: En la naturaleza, dos enantiómeros del mismo compuesto tienen distinto olor.	32
Figura N° 24: El plano de luz polarizada se desvía al atravesar una solución que contiene un azúcar.	32
Figura N° 25: Enantiómeros del gliceraldehído.	35
Tabla N° 1: Costos energéticos aproximados de las interacciones estéricas	18

La ciencia de la Química Orgánica se basa en la relación entre estructura molecular y propiedades. Aquella parte de la ciencia que se ocupa de la estructura en tres dimensiones se denomina **estereoquímica** (del griego *stereos*, “sólido”).

Un aspecto de la estereoquímica es la **estéreoisomería**, cuyo descubrimiento fue uno de los hitos más importantes de la teoría estructural de la química orgánica.

La estereoisomería es una propiedad general que depende fundamentalmente de la simetría y, como tal, puede estar presente en objetos, seres vivos y en estructuras químicas; por lo tanto se puede encontrar en la vida diaria, en la Química Orgánica, en la Inorgánica, Organometálica, o de Coordinación. En el presente texto se circunscribirá el tema al campo de la Química Orgánica.

La estereoquímica explicó por qué pueden existir diferentes tipos de isómeros, e impulsó también a los científicos a proponer un arreglo tetraédrico de los enlaces alrededor de un átomo de carbono saturado.

Recordemos que compuestos que contienen el mismo tipo y número de átomos pero con un ordenamiento diferente se denominan en general **isómeros**, término que proviene del griego *isos*: igual y *meros*: parte. Por lo tanto, los isómeros son sustancias que tienen la misma fórmula pero se diferencian en sus estructuras y propiedades. Por ejemplo, un isómero C_2H_6O es el etanol, un líquido a temperatura ambiente. Las bebidas alcohólicas habituales son disoluciones acuosas diluidas de etanol (en presencia de otros componentes). Otro isómero del C_2H_6O es el dimetil éter, un compuesto gaseoso a la temperatura ambiente y bastante tóxico.

La clase particular de isómeros que sólo se diferencian por la orientación espacial de sus átomos se llaman **estereoisómeros**. Existen pares de estereoisómeros que se diferencian tan poco estructuralmente –y, por consiguiente, en sus propiedades – que solo se los puede diferenciar con una medición física que requiere de un instrumento especial y de un tipo excepcional de luz.

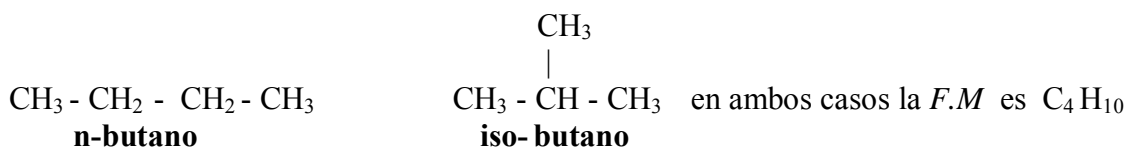
En base a lo expuesto podemos concluir que, la estereoquímica es una herramienta fundamental en la comprensión de la estructura, reacciones y propiedades de los compuestos orgánicos.

Para tener una visión completa de los distintos tipos de isómeros que pueden presentar los compuestos orgánicos (en este caso), haremos una breve mención a las diferentes clases de isómeros que se pueden presentar en el plano. Así, podemos decir que existen dos grandes clases de Isomería, a saber:

2.1. Isomería constitucional o planar

La fórmula de estos isómeros es idéntica, pero sus átomos están ligados en un orden diferente. A su vez, se diferencian tres tipos de isómeros estructurales, como se muestra en los ejemplos siguientes:

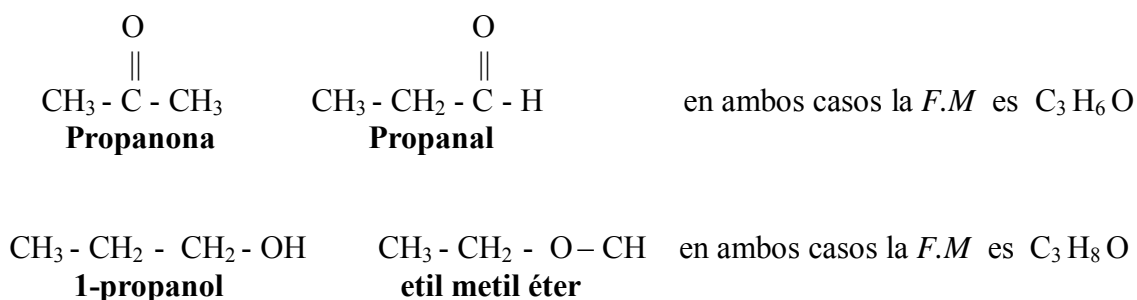
a) De Cadenas:



b) De Posición:



c) De Función:



2.2 Estéreoisomería

Los **isómeros estereoquímicos** o **estereoisómeros**, difieren sólo en la disposición de sus átomos en el espacio, no en cuanto a conectividad atómica. Se puede considerar que los estereoisómeros pertenecen a dos clases:

a) - **isómeros conformacionales**: los que se pueden interconvertir por rotación en torno a un enlace simple σ .

b) - **isómeros configuracionales**: los que sólo se pueden interconvertir por ruptura y nueva formación de enlaces. Dos subclases importantes de isómeros configuracionales son los **isómeros geométricos**: aquellos en los que la rotación restringida en un anillo o en un enlace múltiple determina la disposición espacial relativa de los átomos; los **isómeros ópticos**. los que difieren en la relación tridimensional de los sustituyentes en torno a uno o más átomos de carbono.

Antes de seguir debemos diferenciar entre:

Conformación: Estructura molecular que surge de la posibilidad que tienen los átomos de carbono de girar alrededor de los enlaces simples, lo cual da lugar a que, el resto de los átomos de la molécula adquieran diferentes posiciones en el espacio.

Ej.: Alcanos y macromoléculas.

Configuración: Estructura molecular que se genera debido a la diferente ubicación de sus átomos en el espacio, sin que los átomos de carbono hayan girado alrededor de sus enlaces.

Ej.: Isómeros geométricos e Isómeros Ópticos.

La figura siguiente sintetiza la clasificación dada:

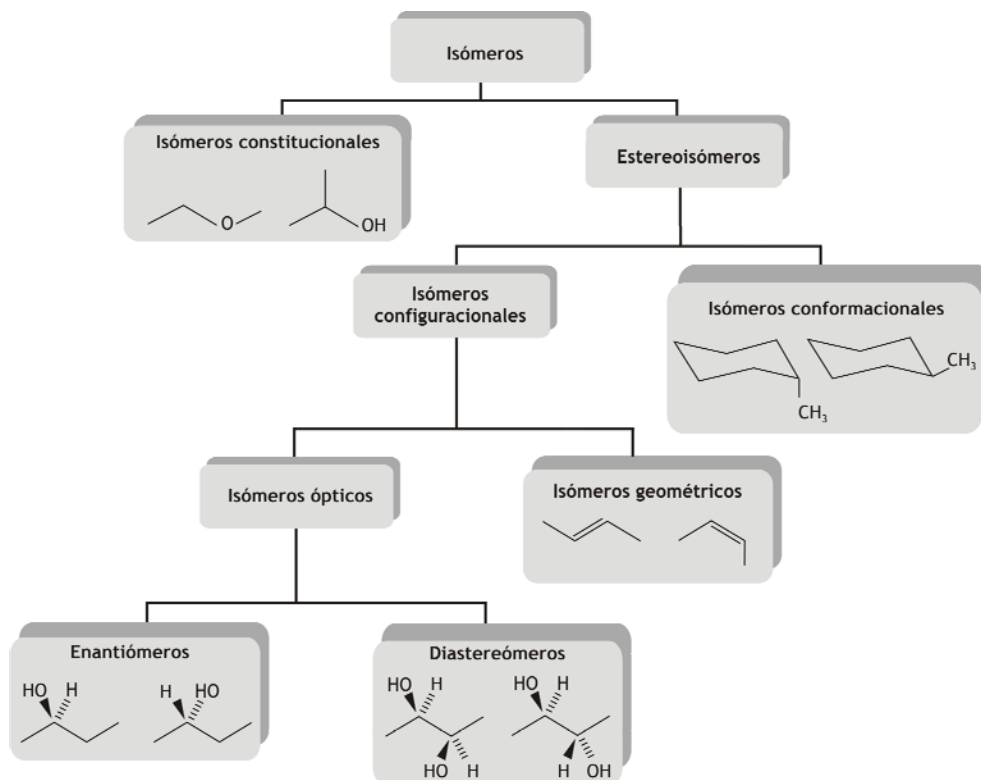


Figura N° 1:
Isómeros. Clasificación

: : : : 3. ANÁLISIS CONFORMACIONAL. CONFORMACIÓN DE LOS ALCANOS

Como ya dijimos, a los distintos arreglos obtenidos por rotación alrededor de los enlaces simples (σ) se les llama *conformaciones*. Las conformaciones puras y únicas no se pueden aislar en la mayor parte de los casos, porque las moléculas están en constante interconversión entre todas las conformaciones posibles.

Al dibujar las conformaciones, emplearemos con frecuencia las **proyecciones de Newman**, que es un medio de representar una molécula viendo directamente a lo largo del enlace que conecta a dos átomos de carbono (Fig.2). El átomo de carbono delantero se representa por tres líneas (tres enlaces) que se unen en forma de Y. El átomo de carbono trasero se representa mediante un círculo con tres líneas (enlaces) apuntando hacia afuera. Las líneas continuas representan enlaces entre átomos que se encuentran sobre el plano del papel. Las cuñas punteadas indican enlaces que se dirigen hacia atrás del plano del papel, mientras que las cuñas continuas representan enlaces que salen por encima del plano del papel, hacia el lector.

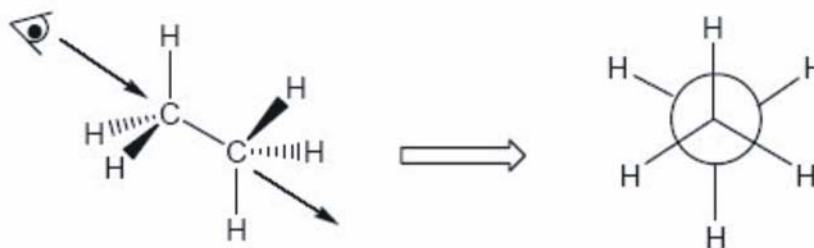


Figura N° 2:
Proyección de Newman: se mira a lo largo del enlace C-C

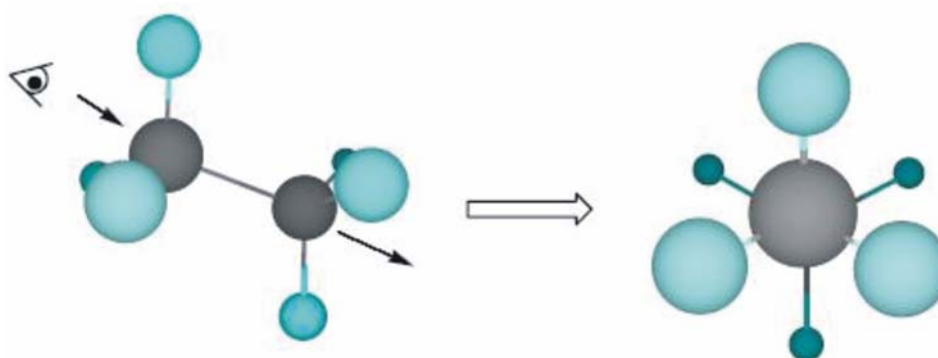


Figura N° 3:
Representación del etano usando modelos moleculares

El etano está compuesto por dos grupos metilo unidos con orbitales sp^3 traslapados que forman entre ellos un enlace sigma (σ). Estos grupos metilo no están fijos a una posición determinada, sino que pueden girar con una relativa libertad alrededor del enlace sigma sin que el mismo pierda el traslape lineal entre los orbitales que lo forman.

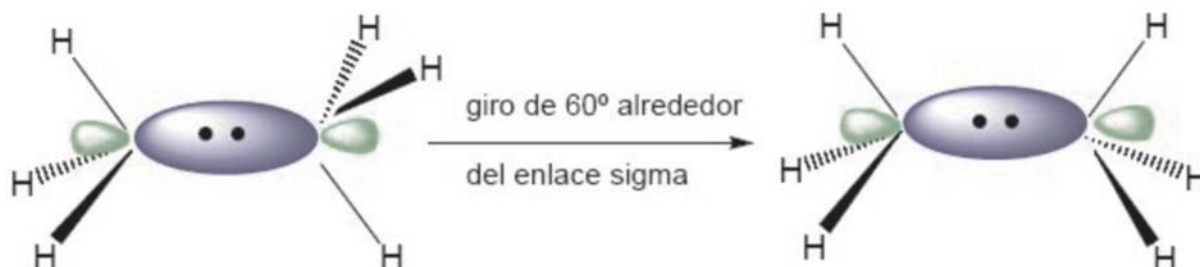


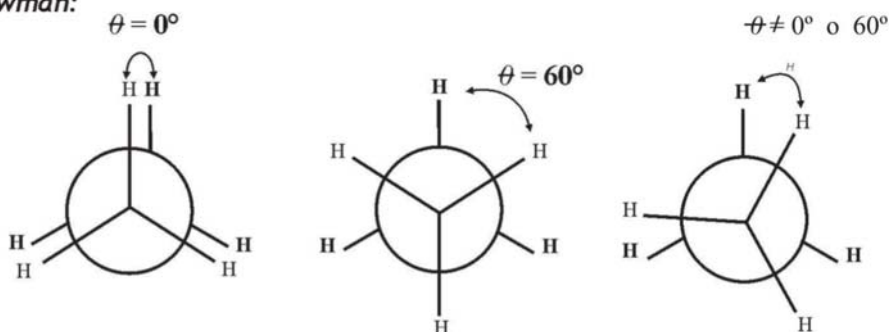
Figura N° 4:
Etano. Posibilidad de rotación alrededor del enlace C-C

Hay un número infinito de conformaciones posibles para el etano. Cualquiera de esas conformaciones se puede especificar mediante su **ángulo diedro (θ)**, que es el ángulo entre los enlaces C-H, del átomo de carbono delantero, y los enlaces C-H, del átomo de carbono trasero en la proyección de Newman y ese ángulo puede tomar un número infinito de valores. La Figura N°5 emplea las proyecciones de Newman y las estructuras de caballete para ejemplificar algunas de estas conformaciones del etano. Las **estructuras de caballete** representan la molécula vista en cierto ángulo, hacia el enlace carbono-carbono. Estas estructuras pueden ser engañosas, dependiendo de cómo las mira el ojo.

Dos de las conformaciones tienen nombres especiales. La conformación en la que $\theta = 0^\circ$ se le llama **eclipsada**. Aquella en la cual $\theta = 60^\circ$ se denomina conformación **escalonada** o **alternada**.

A cualquier otra conformación intermedia se le llama **sesgada**.

Proyecciones de Newman:



Proyecciones en caballete

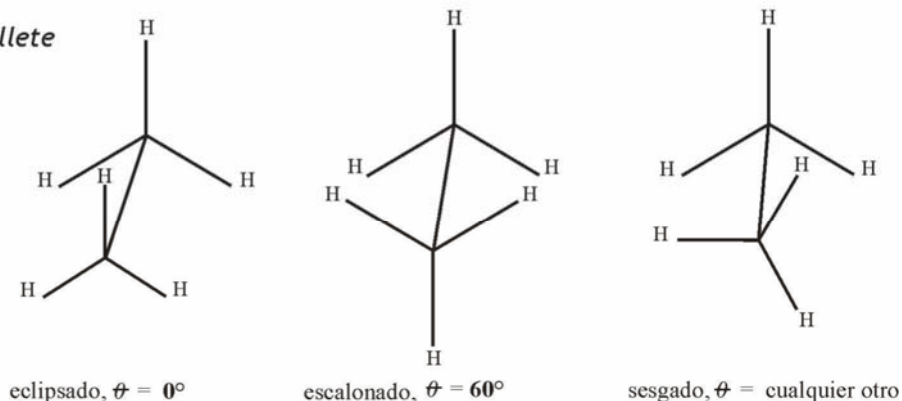


Figura N° 5:
Proyecciones de Newman y de caballete
para las conformaciones posibles del Etano

3.1 Tensión torsional

Con la modificación de las posiciones relativas de los átomos en las conformaciones eclipsada y alternada está asociado un cambio de energía. Los electrones de los enlaces carbono-hidrógeno en los carbonos anterior y posterior están más próximos entre sí en la conformación eclipsada, lo cual da origen a una repulsión mayor entre los electrones. Además, debido a que los átomos de hidrógeno están más cercanos entre sí, existen otras interacciones electrónicas y nucleares. El resultado neto es que una conformación eclipsada es energéticamente menos favorable que una conformación alternada.

Cuando el etano gira hacia la conformación eclipsada su energía potencial aumenta y hay algo de resistencia a la rotación. Esta resistencia a la torsión se llama **tensión torsional** y, a las 2,9 (≈ 3) Kcal/mol (12 KJ/mol) de energía necesaria se le llama **energía torsional**.

Para la rotación en torno al enlace σ del etano podemos dibujar un perfil que relaciona la energía potencial relativa (el grado de tensión torsional) con el ángulo diedro (θ) entre un par de átomos de hidrógeno, el del carbono anterior y el que está atrás.

La Figura 6 es una gráfica que muestra cómo la energía potencial del etano cambia a medida que gira el enlace carbono-carbono. El eje Y muestra la energía potencial relativa de la conformación más estable (escalonada). El eje X indica el ángulo diedro, que aumento de 0° (eclipsada) a 60° (escalonada), y así sucesivamente pasando por más conformaciones eclipsadas y escalonadas a medida que θ sigue aumentando.



Figura N° 6:

Cambios de energía, producto de la rotación en torno al enlace C-C del etano

3.2 Conformaciones del Butano

Las proyecciones de Newman sirven también para el análisis de hidrocarburos más complejos. Por ejemplo, las proyecciones de Newman del butano muestran que la rotación en torno al enlace carbono-carbono central genera varias disposiciones eclipsadas y alternadas (Figuras 7 y 9). Estas disposiciones difieren en cuanto a energía. La conformación A de la Figura 7 (con dos grupos metilo eclipsados) es energéticamente desfavorable a causa tanto de las interacciones entre los enlaces (tensión torsional) como de la interacción de repulsión debida a que los dos grupos metilo grandes están en la misma región del espacio.

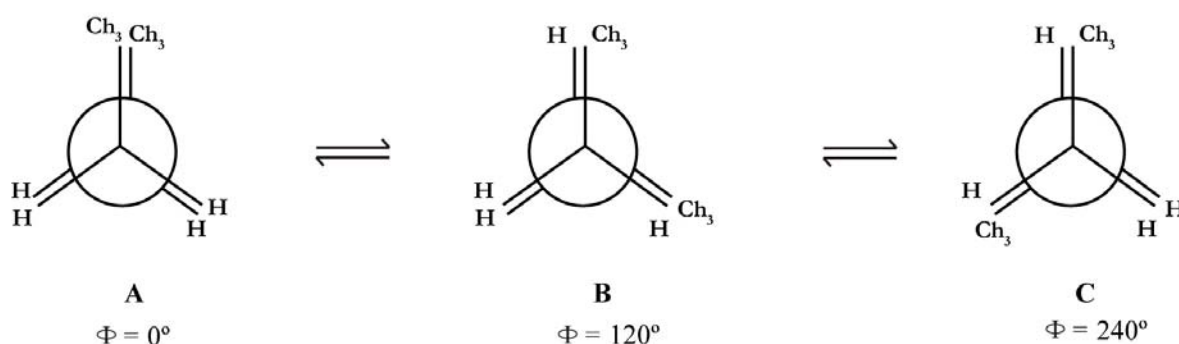


Figura N° 7:
Proyecciones de Newman
las conformaciones eclipsadas del *n*-butano.

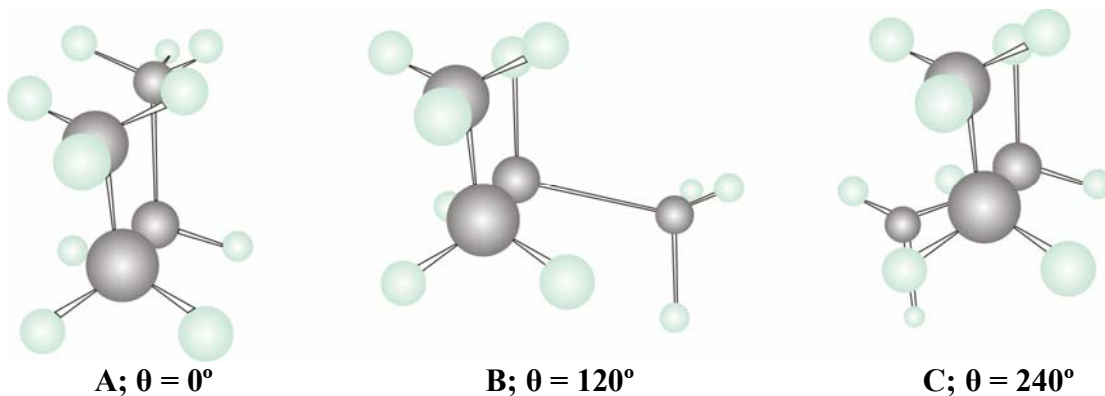


Figura N° 8:
Representaciones de esferas
y varillas de las conformaciones eclipsadas del *n*-butano.

3.3 Tensión estérica

La desestabilización que causa la repulsión de Van der Waals de grupos cercanos entre sí se conoce como **efecto estérico**. Así, en la conformación A de la Figura 7, conocida como el conformero eclipsado *syn* del butano, existe tanto tensión torsional (porque los enlaces están alineados) como tensión estérica (porque los grupos metilo están demasiado próximos entre sí).

En las otras dos conformaciones eclipsadas de la Figura 7, los grupos metilo están eclipsados con átomos de hidrógeno. Puesto que un átomo de hidrógeno es más pequeño que un grupo metilo, la tensión estérica es menor; y la desestabilización total, producto de las tensiones torsional y estérica de estos dos conformeros del butano, es solo un poco mayor que la del etano. Por consiguiente, las conformaciones B y C de la Figura 7 son más estables que el conformero eclipsado *syn*. Las interacciones eclipsantes se dividen en aquellas donde el eclipsamiento ocurre entre átomos de hidrógeno y otras en las cuales hay grupos metilo que eclipsan hidrógenos. En la Figura N°9 se muestran los tres isómeros alternados del butano. La tensión torsional alcanza un mínimo en estas conformaciones alternadas.

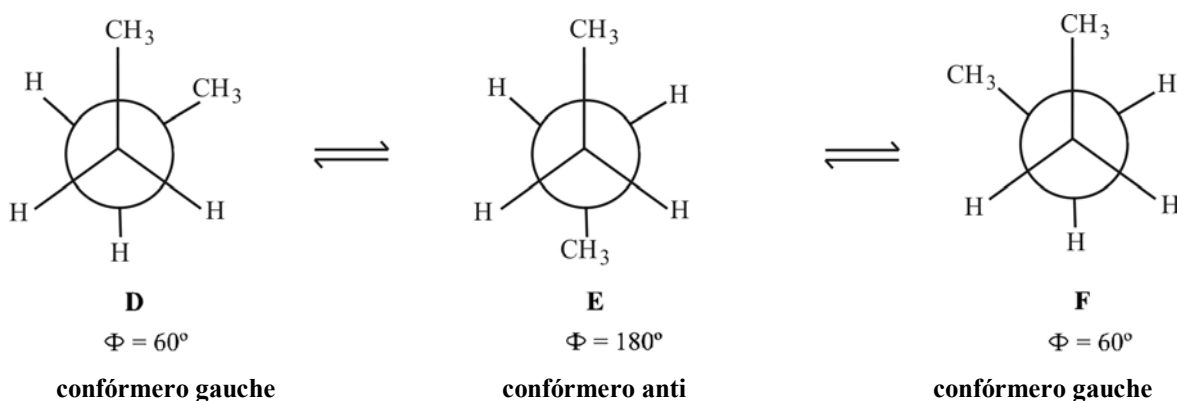


Figura N° 9:
Proyecciones de Newman de las conformaciones alternadas del *n*-butano.

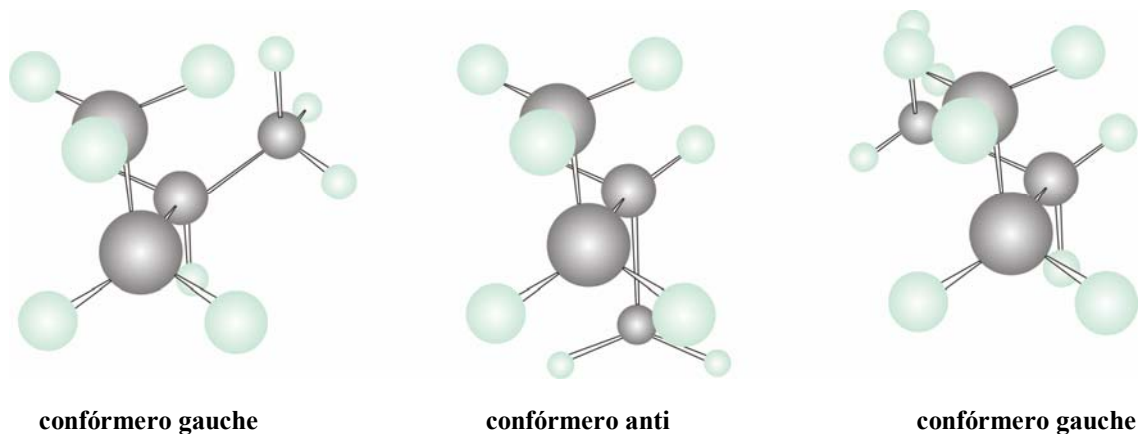


Figura N° 10:
Representaciones de esferas
y varillas de las conformaciones alternadas del *n*-butano.

3.4 Confórmeros *gauche* y *anti*

Al igual que las conformaciones eclipsadas del butano, las conformaciones alternadas del mismo compuesto difieren en cuanto a energía. En la conformación E de la Figura N°9 el ángulo diedro entre los grupos metilo es de 180°; en las conformaciones D y F este ángulo es de 60°. Existe cierto efecto estérico en las estructuras en las cuales el ángulo diedro entre grupos metilo es de 60°. En consecuencia, las conformaciones D y F son de mayor energía que la conformación E, donde estos grupos están lo más lejos posible uno de otro. Los isómeros que tienen los sustituyentes próximos entre sí en una conformación alternada (es decir, separados por un ángulo diedro de 60°) se conocen como **confórmeros *gauche*** (oblicuos). Los isómeros cuyos sustituyentes están separados por un ángulo diedro de 180° se conocen como **confórmeros *anti***. Los dos confórmeros *oblicuos* del butano son imágenes especulares uno del otro y no se pueden superponer sin un giro en torno al enlace carbono-carbono central.

Ahora podemos construir un perfil de energía para la rotación en torno al enlace carbono-carbono central del butano, como se muestra en la Figura N°11. La diferencia de energía entre los confórmeros *gauche* y *anti* del butano es de 0.9 kcal/mol, y la barrera de energía para la conversión del confórmero *gauche* en el *anti* (a través del confórmero eclipsado que representa el estado de transición) es de aproximadamente 3.4 kcal/mol. Es difícil medir con exactitud la energía del confórmero eclipsado *syn*, en el cual los grupos metilo están alineados, pero se ha estimado que es de 5 a 7 kcal/mol más alta que la del isómero *anti*.

Si se supone que el par de hidrógenos eclipsados contribuye con el mismo grado de desestabilización que en el etano ($2.8 \div 3 = 0.9$ kcal/mol), se puede asignar la tensión

torsional restante ($3.4 - 0.9 = 2.5$ kcal/mol) a una contribución de 1.2 kcal/mol de cada una de las interacciones eclipsantes metilo-hidrógeno.

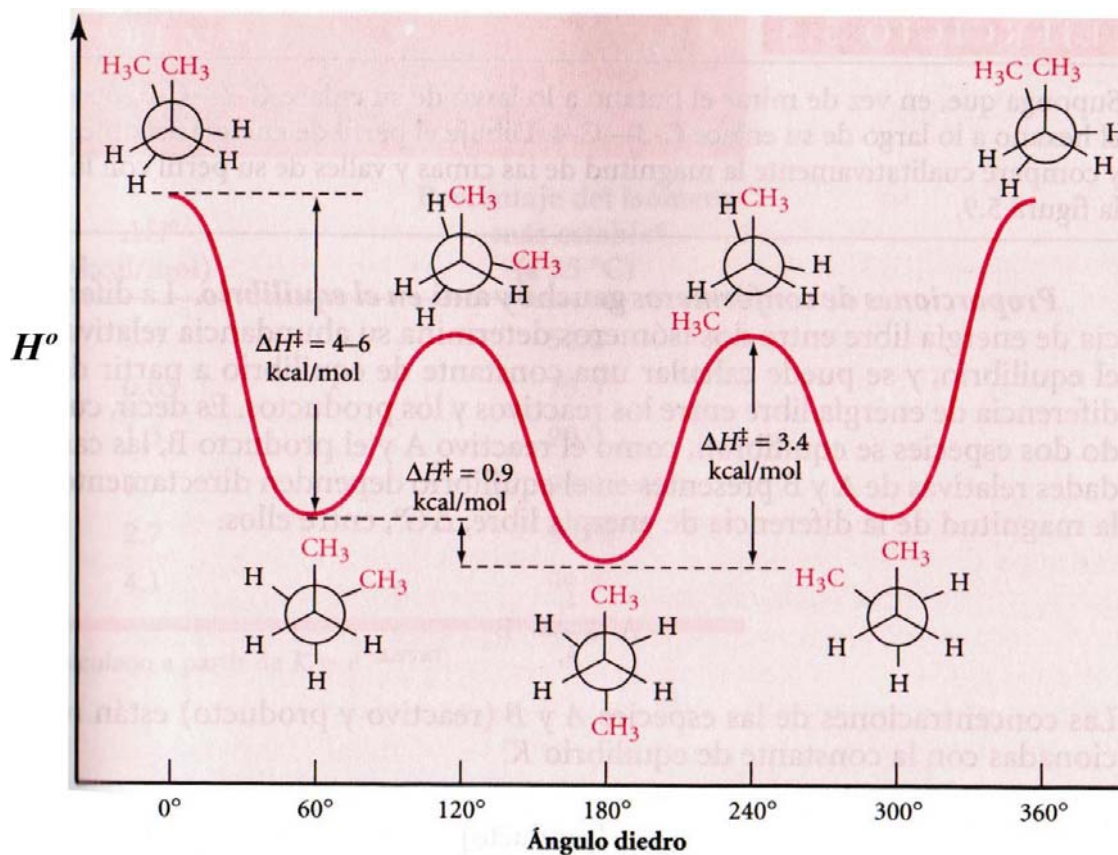


Figura N° 11:
Cambios de energía causados por la rotación alrededor del enlace de los dos átomos de Carbono centrales, en el Butano

En la Tabla 1 se muestra el costo energético de cada interacción conformacional para el etano y el butano. Estos valores son experimentales y se puede suponer que constituyen aproximaciones razonables para interacciones similares en otras moléculas. El valor de la tensión estérica *oblicua* metilo-metilo se basa en la diferencia de energía entre los isómeros *anti* y *gauche* del butano. El valor de la interacción eclipsada metilo-hidrógeno (tensión estérica y torsional) se deduce del ΔH° entre al *anti*-butano (en el cual se considera que no hay tensión estérica ni torsional) y el conformero eclipsado (en el cual existe un ángulo diedro de 120° entre los dos grupos metilo). La tensión *oblicua* así obtenida se corrige para tomar en cuenta la contribución del eclipsamiento hidrógeno-hidrógeno tomada del valor correspondiente al etano (0.9 kcal/mol) y distribuida por igual en las dos interacciones *oblicuas*. La estimación de la interacción eclipsada metilo-metilo *syn* se deduce del ΔH° para los conformeros a 0° y 180° , corregida para tomar en cuenta las dos interacciones eclipsantes hidrógeno-hidrógeno.

Tabla N°1:
Costos energéticos aproximados de las interacciones estéricas

Tipo de interacción	Energía ΔH° (kcal/mol)
Tensión estérica hidrógeno-hidrógeno (oblicuos)	0
Tensión estérica metilo-metilo (oblicuos)	0.9
Tensión torsional hidrógeno-hidrógeno (eclipsado)	0.9
Tensión estérica y torsional metilo-hidrógeno (eclipsado)	1.25
Tensión estérica y torsional metilo-metilo (eclipsado)	~3-5

::: 4. ISOMERÍA GEOMÉTRICA

La isomería geométrica o *cis-trans* se origina a causa de la rotación restringida en torno a un enlace carbono-carbono. Esta restricción puede deberse a la presencia de dobles enlaces o ciclos. A los isómeros *cis* y *trans* se les llama **isómeros geométricos** porque difieren en la geometría de los grupos unidos al doble enlace.

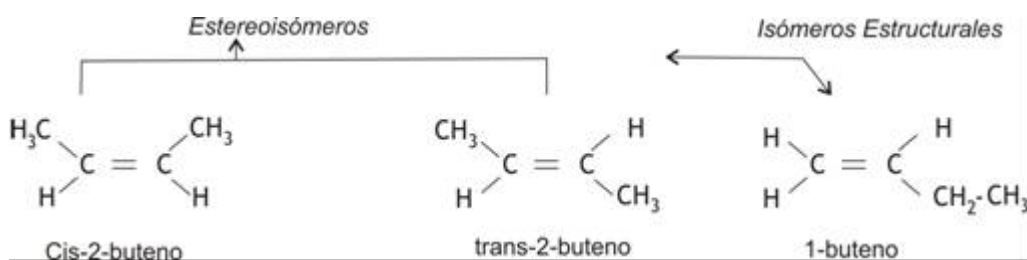
El isómero *cis*, es el que tiene ambos sustituyentes, distintos del hidrógeno, del mismo lado del doble enlace y el que los tiene en lados opuestos se denomina *trans*.

Por ejemplo, el 2-buteno tiene dos isómeros los cuales poseen exactamente el mismo orden de enlace y solo difieren en las orientaciones espaciales de los grupos que se fijan al doble enlace. Es así que el *cis* y *trans* 2-buteno son estereoisómeros.

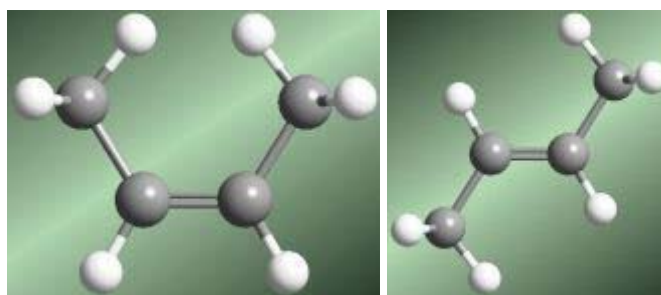
En cambio, si cualquiera de los carbonos del doble enlace tienen dos grupos idénticos, la molécula no puede tener formas *cis* y *trans* ya que, de esta manera, no es posible comparar la configuración de uno de los carbonos unidos al doble enlace con la del otro.

Esto es lo que sucede con el 1-buteno, que no puede originar formas *cis* y *trans*, En el 1^{er} átomo de carbono del doble enlace tenemos dos hidrógenos como sustituyentes; no es posible modificar la posición de los mismos de manera que, al compararlas con la posición de los sustituyentes del otro átomo de carbono (H y CH₂ - CH₃), se compruebe que se trata de otro compuesto distinto.

Por lo tanto el 1-buteno es solo un isómero estructural de los otros dos.



La Fig. N°12 muestra con modelos moleculares las estructuras del *cis* y del *trans* 2-buteno.



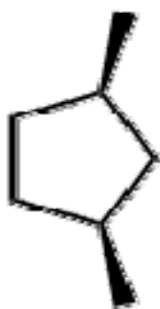
cis-2-buteno

trans-2-buteno

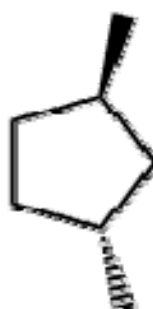
Fig. N°12: Modelos moleculares del *cis* y *trans* 2-buteno

Los cicloalcanos sustituidos también presenta isomería geométrica. En este caso se toma como referencia al ciclo (que se considera plano), Se denomina isómero *cis* al isómero que presenta **ambos sustituyentes**, distintos del hidrógeno, **ubicados en el mismo lado con respecto al plano definido por el ciclo** (ya sea por arriba o por abajo del mismo). El isómero *trans* es aquel que posee esos **sustituyentes ubicados en lados opuestos del plano** definido por el ciclo (uno por arriba y el otro por debajo del mismo).

A modo de ejemplo veamos la estructura y como se denominan los isómeros geométricos del dimetilciclopentano:

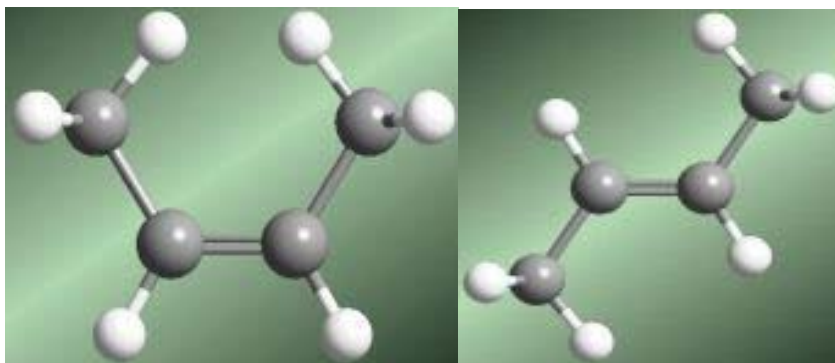


***cis*-1,2-dimetilciclopentano**



***trans*-1,2-dimetilciclopentano**

La Fig. N°13 nos muestra con modelos moleculares las estructuras de estos isómeros.



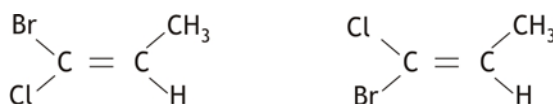
cis-2-metilciclopentano

trans-1,2-Dimetilciclopentano

Fig. N°13: Isómeros *cis* y *trans* del 2-metilciclopentano

4.1 Nomenclatura E-Z

La nomenclatura *cis-trans* para los isómeros geométricos en ocasiones no puede darles un nombre específico. Los isómeros del 1-bromo-1-cloropropeno no son en forma definida *cis* o *trans*, porque no es obvio qué sustituyentes se refieren como *cis* o *trans*.



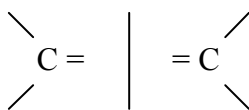
Isómeros geométricos del 1-bromo-1-cloropropeno

Para evitar este problema, se usa otro sistema de nomenclatura. El **sistema E-Z** de nomenclatura para isómeros geométricos se diseñó de acuerdo con la convención Cahn-Ingold-Prelog, el cual asigna una configuración única ya sea *E* o *Z* a cualquier doble enlace capaz de tener isomería geométrica.

Para aplicar esta convención se procede de la siguiente manera:

PASO 1: se separa “mentalmente” al alqueno en dos extremos, tomando como centro al doble enlace, a saber:

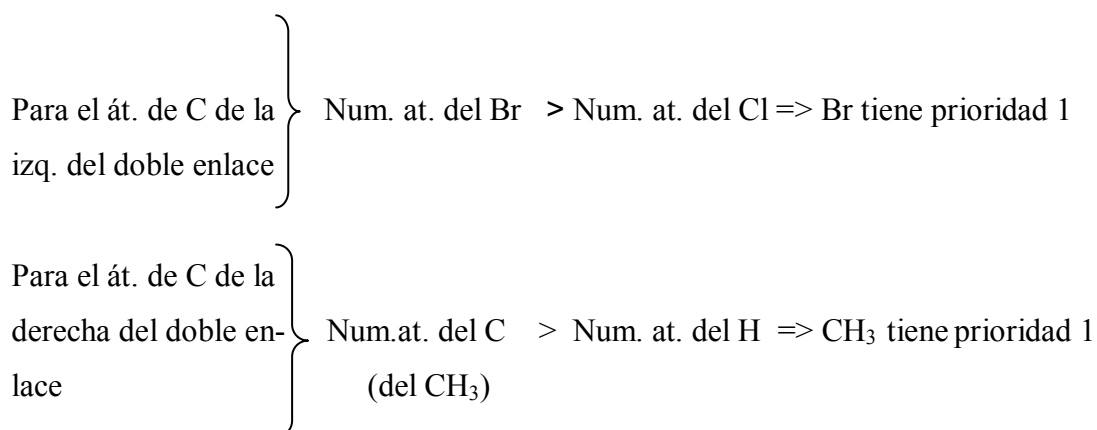
Lado izquierdo **Lado derecho**



PASO 2: siguiendo las reglas secuenciales detalladas a continuación se asignan prioridades a los sustituyentes unidos a cada carbono del doble enlace.

► **Regla secuencial N° 1:** el átomo, o grupo, que tenga el mayor número atómico tiene la prioridad mas alta, es decir la **prioridad 1**. Al átomo o grupo restante le corresponde la **prioridad 2**.

En nuestro ejemplo del 1-bromo-1-cloropropeno tendremos que:

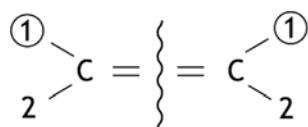


PASO 3: se asigna la denominación **Z** o **E** al isómero en cuestión teniendo en cuenta lo siguiente:

- a) – si los **sustituyentes con prioridad 1** se encuentran **en el mismo semiplano**, con respecto al doble enlace, a ese isómero le corresponde la denominación **Z**, derivada de la palabra alemana *zusammen* (“juntos”).
- b) – si los **sustituyentes con prioridad 1** se encuentran **en semiplanos diferentes**, con respecto al doble enlace, se trata del isómero **E**, derivada de la palabra alemana *entgegen* (“opuesto”).

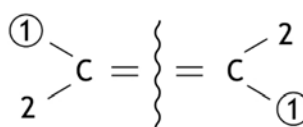
En el siguiente esquema se puede visualizar lo expuesto anteriormente.

Semiplano superior



Zusammen

Semiplano superior

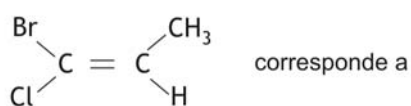


Entgegen

Semiplano inferior

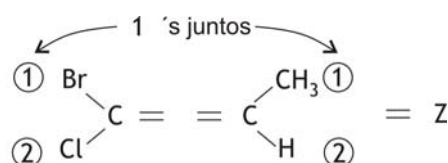
Semiplano inferior

Y aplicándolo a nuestro ejemplo en particular sería:



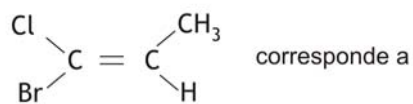
corresponde a

(Z) -1- bromo-1-cloropropeno



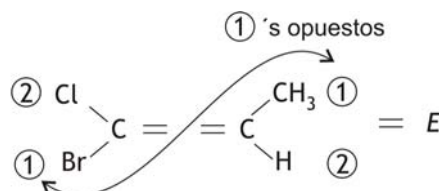
= Z

Igualmente, al otro isómero se le llama:



corresponde a

(E) -1-bromo-1-cloropropeno

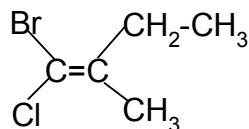


= E

Ahora bien, puede suceder que alguno de los carbonos del doble enlace se encuentre unido a dos átomos iguales que formen parte de grupos diferentes (como en el caso de los R). En este caso la Regla Secuencial N°1 no basta para asignar prioridades. Para ello necesitamos otra regla, a saber:

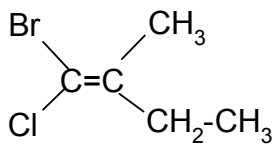
► **Regla secuencial N°2:** si uno o ambos átomos de C unidos por el doble enlace están, a su vez, unidos a átomos iguales (como en el caso de los grupos R) se aplica la Regla Secuencial N°1 a los átomos siguientes unidos a estos últimos y así sucesivamente, si fuera necesario.

Para visualizar esta regla tomemos como ejemplo al siguiente compuesto:

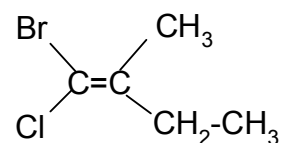


1-bromo-1-cloro-2-metil-1-buteno

En este caso, el C de la derecha del doble enlace esta unido a otros dos átomos de C. En el $-\text{CH}_3$ los átomos siguientes son H, H, H.; en el $-\text{CH}_2\text{-CH}_3$ son C, H, H. Por lo tanto, y puesto que el C tiene un número atómico mayor que el H, el etilo tiene mayor prioridad que el metilo. Por lo tanto, en base a estas prioridades (y a la regla secuencial N° 2), las configuraciones asignadas para este compuesto, serán las siguientes:



Z-1-bromo-1-cloro-2 -metil-1-buteno



E-1-bromo-1-cloro-2-metil-1-buteno

:::: 5. ISOMERÍA ÓPTICA

5.1 Quiralidad

Un último tipo de estereoisomería se encuentra en las moléculas que son química y físicamente idénticas excepto por su interacción con la luz polarizada. En estos isómeros toda la conectividad de los átomos es idéntica, pero los isómeros no son interconvertibles por rotación de enlaces, los átomos de los dos isómeros no se pueden superponer unos con otros y las formas de las moléculas están relacionadas entre sí como imágenes en el espejo. De las moléculas (y otros objetos) que tienen imágenes especulares no superponibles se dice que son **quirales**. Las moléculas quirales se encuentran con frecuencia en la Naturaleza.

Una manera de reconocer la quiralidad en los objetos es buscar un “sentido de las manos”

¿Cuál es la diferencia entre la mano derecha y la izquierda? Parecen semejantes, pero un guante izquierdo no entra en la mano derecha. El mismo principio se aplica a los pies. Parecen casi idénticos, pero el zapato izquierdo apenas entra en el pie derecho. La relación

entre las dos manos o los dos pies es que son imágenes especulares que no se pueden superponer (no son idénticas). Los objetos que tienen formas derecha e izquierda se llaman **quirales** (*kiral*, que rima con “espiral”), palabra griega que significa “mano”.

Mirando una imagen en el espejo, podemos decir si un objeto es quiral. Todo objeto físico (con la probable excepción de un vampiro) tiene una imagen especular, pero un *objeto quiral tiene una imagen especular diferente al objeto original*. Por ejemplo, una silla, una cuchara y un vaso de agua se ven iguales en un espejo. Esos objetos se llaman **aquirales**, que significa “no quirales”. Una mano se ve distinta en el espejo. Si la mano original fue la derecha, en el espejo parecería como si fuera la mano izquierda.

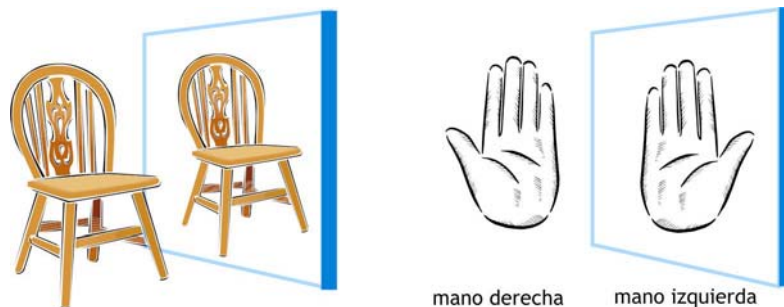


Figura N° 14:
Empleo del espejo como prueba de quiralidad. Un objeto es quiral si su imagen especular es diferente de la del objeto original.

Además de los zapatos y los guantes, que obviamente “son imágenes en el espejo uno del otro en cada par”; vemos diariamente muchos objetos quirales. La mayor parte de los tornillos tienen rosca derecha, y para apretarlos se les hace girar en el sentido de las manecillas del reloj. La imagen especular de un tornillo derecho es un tornillo de rosca izquierda, que para apretarlo debe girarse en sentido contrario a las manecillas del reloj. Las personas que son zurdas se dan cuenta que las tijeras son quirales. Si se usan con la mano izquierda cortan muy mal, si es que cortan. Una persona zurda debe ir a un almacén bien surtido para poder encontrar unas tijeras izquierdas, que son la imagen especular de las tijeras “normales” derechas.

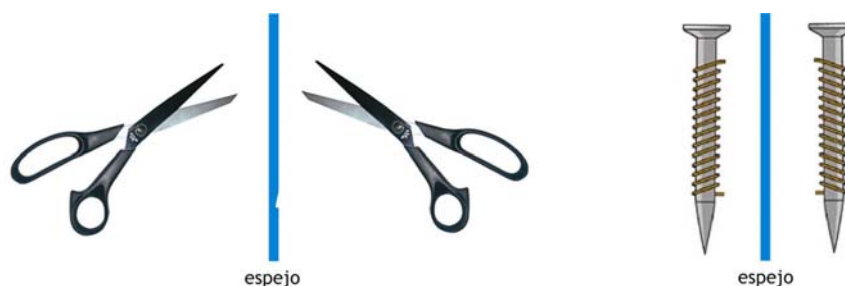


Fig. N° 15: Objetos quirales comunes. Muchos objetos se fabrican en versiones derecha e izquierda

5.2 Átomos de Carbono Quirales

¿Qué es lo que hace que una molécula sea quiral?. La particularidad más común (pero no única) que confiere quiralidad es un átomo de carbono enlazado a cuatro grupos diferentes. Este átomo de carbono se conoce como “**átomo de carbono quiral**”, “**átomo de carbono asimétrico**” o **estereocentro**. Note que en la Figura N° 16 el arreglo tetraédrico alrededor de un átomo de carbono quiral, le da una imagen especular que no se puede superponer. No importa cómo se tuerzan y se giren las estructuras de la figura, nunca serán iguales.

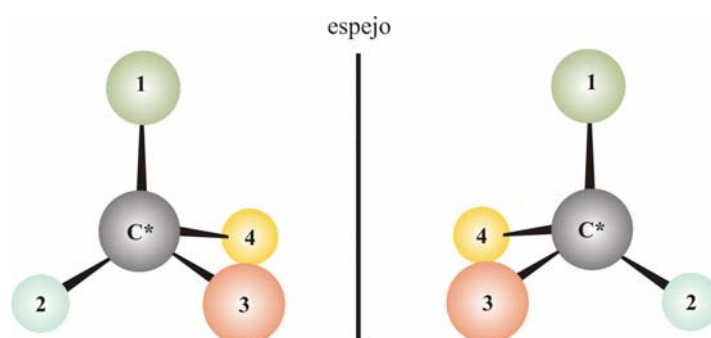


Figura N° 16:
Enantiómeros de un átomo de carbono quiral.
Estas dos imágenes especulares no son superponibles

Un átomo de carbono quiral con frecuencia se identifica con un asterisco (*) al representar la estructura de un compuesto.

Si dos grupos en un átomo de carbono son iguales, por lo general el arreglo no es quiral. La próxima figura muestra la imagen especular de una estructura tetraédrica con sólo tres grupos diferentes; dos de los cuatro grupos son iguales. Si la estructura derecha se gira 180° , se superpone a la estructura de la izquierda.

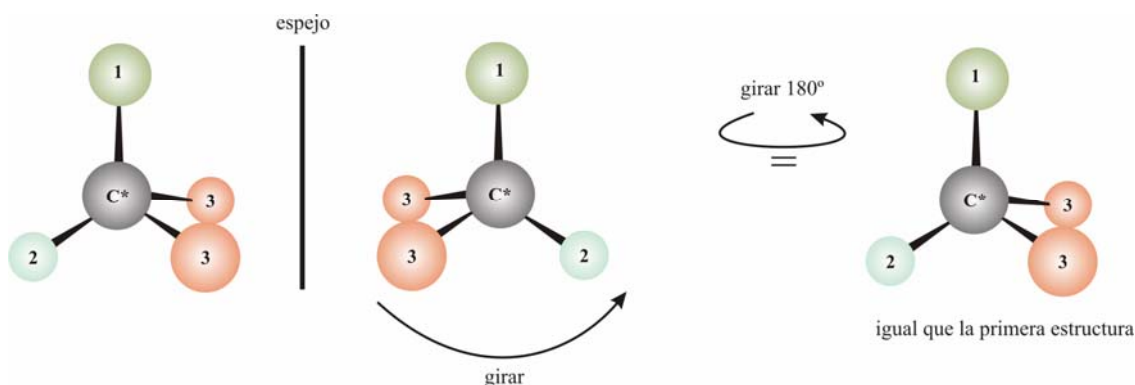
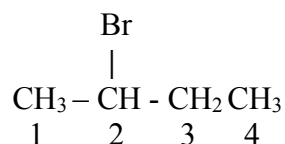


Figura N° 17:
Un átomo de carbono enlazado a tan solo tres distintos tipos de grupos, no es quiral.

El 2-bromobutano es quiral porque tiene un átomo de carbono quiral. El átomo 2 de carbono del 2-bromobutano está enlazado a un átomo de hidrógeno, uno de bromo, un grupo metilo y un grupo etilo.



Un dibujo tridimensional muestra que el 2-bromobutano no se puede superponer a su imagen especular.

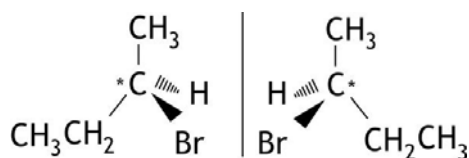


Figura N° 18:
Imágenes especulares del 2-bromobutano

5.3. Enantiómeros

Para que un átomo de carbono sea un centro de quiralidad es *necesario* y *suficiente* que haya cuatro grupos diferentes unidos al carbono. La figura muestra un ejemplo generalizado con cuatro sustituyentes distintos (representados por esferas de diferentes tonos) dispuestas en un centro de quiralidad tetraédrico.

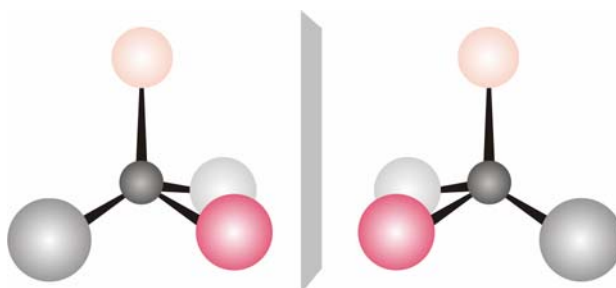


Figura N° 19:
Imágenes especulares de un átomo de carbono tetraédrico con cuatro sustituyentes diferentes. Estas moléculas no se pueden superponer y por tanto son quirales

Cada representación de la figura muestra una forma única de orientar cuatro grupos en tres dimensiones. Estas representaciones son imágenes especulares unas de otras y no se pueden superponer. Por ejemplo, si superponemos las dos esferas rosas y las grises oscuras por rotación en torno al eje vertical, las esferas rojas y grises claras no coincidirán. De hecho, no importa de qué manera movamos o hagamos girar una de estas imágenes, no podemos superponerla a su imagen especular. Estas dos moléculas son *estereoisómeros*, es decir, moléculas que difieren sólo en la orientación de los cuatro sustituyentes en el espacio. Los estereoisómeros que guardan entre sí una relación de imágenes especulares no superponibles se conocen como **enantiómeros**.

Los enantiómeros sólo se pueden interconvertir intercambiando las posiciones de dos sustituyentes, un proceso que requiere la ruptura y nueva formación de enlaces σ en el centro de quiralidad. *Específicamente los enantiómeros no se interconvierten por giros en torno a enlaces σ , y en este sentido difieren significativamente de los isómeros conformacionales.*

LOS ISÓMEROS EN LA NATURALEZA

5.4. Talidomida, la desastrosa actividad biológica del enantiómero "equivocado"

El uso de la Talidomida, un fármaco destinado a emplearse como antidepresivo, puso de manifiesto una dramática y desafortunada consecuencia de la estereoquímica absoluta. Gracias a la aguda percepción de Frances Kelsey, una investigadora de la *Food and Drug Administration* de E.U.A., nunca se aprobó el uso de la talidomida en Estados Unidos. Sin embargo, este fármaco que requiere receta médica ya se usaba en la década de 1950 en Canadá y en Europa y, a pesar de las insistentes advertencias en contra de la administración de talidomida a mujeres embarazadas o incluso a mujeres con posibilidades de embarazarse, se estaba empleando para tratar las "náuseas matinales".

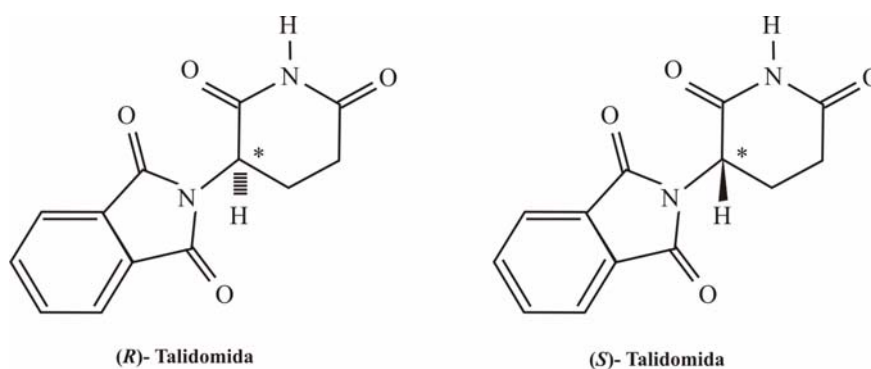


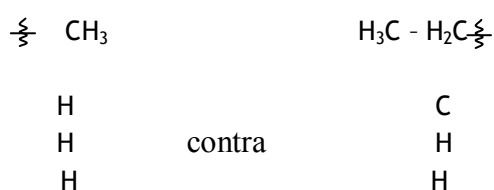
Figura N° 20: Enantiómeros de la Talidomida

Por desgracia, la talidomida se comercializa como racemato. Con el paso del tiempo se hizo evidente que un enantiómero actuaba como antidepresivo, pero el otro era a la vez mutágeno y antiabortivo. El resultado neto del uso de la talidomida fue el nacimiento de muchos niños con graves deformaciones, cuyos brazos y piernas tenían en muchos casos un desarrollo prácticamente nulo. Lo curioso es que la observación en la que Frances Kelsey se apoyó para detener la aprobación de la talidomida es que causaba abortos en las ratas en dosis elevadas. Es obvio que los seres humanos diferimos de las ratas en algo más que el simple tamaño.

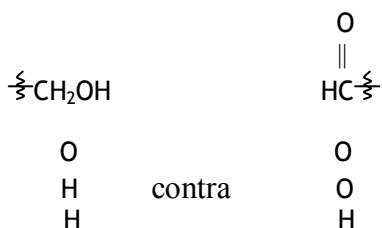
5.5. Configuración absoluta

Puesto que una molécula con un centro de quiralidad tiene dos enantiómeros diferentes, los químicos necesitan poder referirse de manera inequívoca a uno u otro miembro del par enantiomérico, del mismo modo como se distingue, por ejemplo, un zapato izquierdo o derecho. Tres químicos elaboraron un método no ambiguo para especificar la **estereoquímica absoluta**, el cual se conoce como las reglas de Cahn-Ingold-Prelog. (Vladimir Prelog se hizo acreedor al premio Nóbel de 1975 por sus aportaciones a la estereoquímica orgánica.) En cambio, la **estereoquímica relativa** se refiere únicamente a la relación entre dos moléculas; por ejemplo, cuando se afirma que dos moléculas son enantiómeros no se está especificando cuál es cuál.

Para la especificación de la estereoquímica absoluta se usan las mismas reglas de prioridad que se emplearon para describir los isómeros *E* y *Z*. Para aplicar estas reglas, se observan primero los átomos unidos de manera directa al centro de quiralidad y se asigna su prioridad con base en el número atómico. Cuando dos (o más) de estos átomos tienen el mismo número atómico, se avanza a lo largo de la cadena hasta que se encuentra una diferencia. Así, $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ tiene mayor prioridad que $-\text{CH}_3$ porque el sustituyente de más alta prioridad del átomo de carbono del grupo etilo es C, mientras que en el grupo metilo es H:



Cuando se encuentra un doble enlace, se cuenta el átomo dos veces (se crea un átomo “fantasma”). Así, un carbono aldehídico (-CHO) tiene mas alta prioridad que un alcohol primario (-CH₂OH):



De acuerdo con estas reglas, se asigna una prioridad a cada uno de los cuatro grupos ligados al centro de quiralidad, los cuales se definen entonces, de manera específica, como 1, 2, 3 y 4. Supongamos que la prioridad de los sustituyentes A, B, C y D disminuye en ese orden. O sea: A = prioridad 1; B = prioridad 2; C = prioridad 3 y D = prioridad 4. Ahora observamos la molécula mirando a lo largo del enlace entre el átomo de carbono central y el sustituyente de más baja prioridad (D), el cual se sitúa lo más lejos posible. Cuando las prioridades asignadas a los tres sustituyentes restantes (de la más alta a la más baja) se disponen en sentido contrario a las manecillas del reloj (A → B → C), como en la Figura N°19, el isómero se designa como *S* (del latín *sinister*, “izquierdo”). La estructura se describe como el isómero *S* que tiene la **configuración S** en su centro de quiralidad.

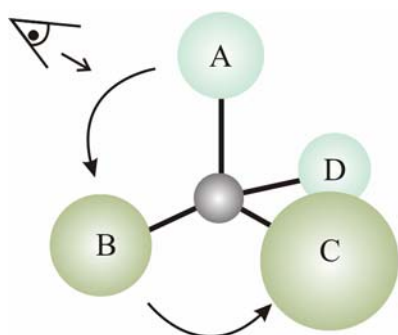


Figura N° 21: Orientación de un centro de quiralidad para asignar la configuración absoluta con prioridades $A > B > C > D$. El centro tiene la **configuración S**.

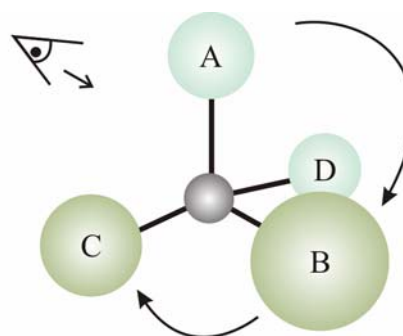
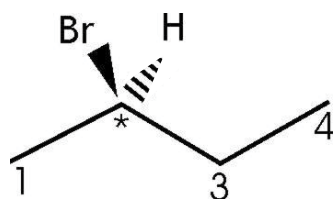


Figura N° 22: Orientación de un centro de quiralidad para asignar la configuración absoluta con prioridades $A > B > C > D$. El centro tiene la **configuración R**.

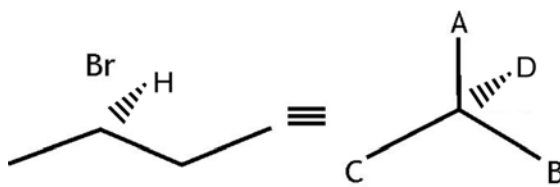
De igual manera asignamos una configuración a la estructura de la derecha en la Figura N°20 mirando a lo largo del enlace entre el centro de quiralidad y el sustituyente D. En este caso, el sentido de $A \rightarrow B \rightarrow C$ es el de las manecillas del reloj, por lo cual se atribuye al isómero la designación *R* (del latín *rectus*, “derecha”) y tiene la **configuración R**.

Examinemos un ejemplo específico asignando una configuración absoluta a un isómero del 2-bromobutano.



(*R*)-2-Bromobutano

Nuestra primera tarea consiste en identificar el centro de quiralidad de la molécula. El carbono 1 tiene tres átomos de hidrógeno y no puede ser centro de quiralidad. El carbono 2, que tiene cuatro sustituyentes distintos, es un centro de quiralidad, como lo indica el asterisco. El carbono 3 tiene dos átomos de hidrógeno y por tanto no es centro de quiralidad, como tampoco es el carbono 4, que tiene tres átomos de hidrógeno. Aplicando la regla de número atómico para asignación de prioridad, encontramos que los sustituyentes del carbono 2 tienen las prioridades $\text{Br} > \text{CH}_3\text{CH}_2 > \text{CH}_3 > \text{H}$. En vista de que el hidrógeno tiene la prioridad más baja, debemos visualizar la molécula mirando a lo largo del enlace C-H, de C-2 hacia el hidrógeno. Con esta orientación, el sentido del bromo al etilo y al metilo es el de las manecillas del reloj; por tanto, el isómero que se muestra es el enantiómero *R*.



Asignación de prioridades
en el (*R*)-2-bromobutano

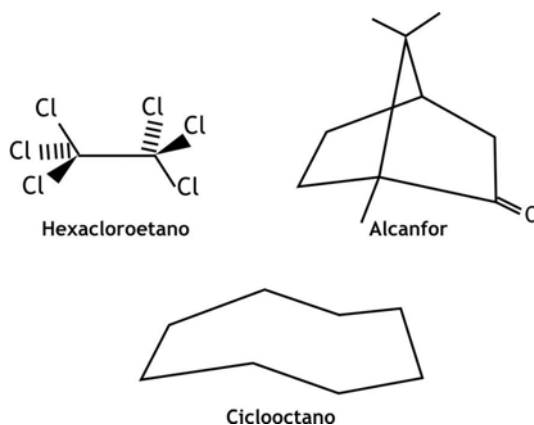
Ahora que tenemos una representación tridimensional del (*R*)-2-bromobutano, es fácil dibujar el isómero *S*. Basta con intercambiar dos sustituyentes cualesquiera de la configuración *R*.

Puesto que la interconversión de enantiómeros requiere la ruptura de enlaces Φ , es bastante difícil de conseguir en la mayor parte de los casos.

Es importante saber asignar una configuración absoluta a un centro de quiralidad específico, pues esto ayuda a entender mejor la relación entre las estructuras que se dibujan de diversas maneras.

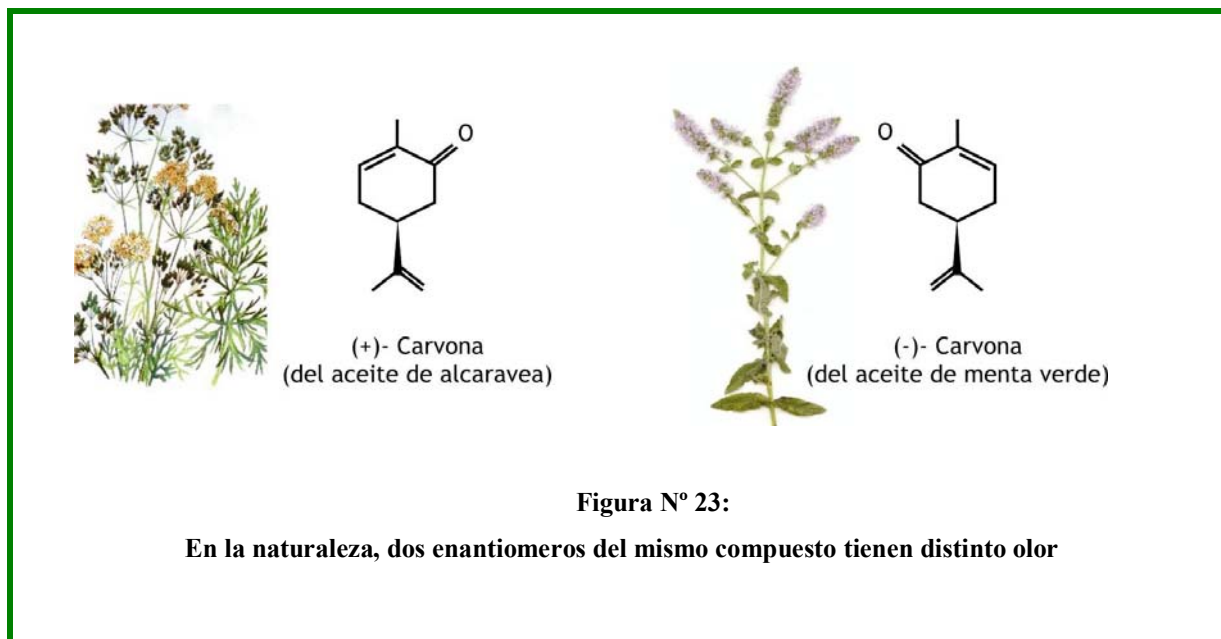
5.6. Estereoquímica y reconocimiento de olores

Los centros receptores del olfato humano son muy sensibles a la forma de las moléculas gaseosas. Por ejemplo, un olor floral se debe a moléculas que son esféricas por un extremo y alargadas por el otro, algo así como una guitarra en miniatura, en tanto que un olor como el de la menta se debe a moléculas elipsoidales. Para muchos componentes de los perfumes, la forma parece ser más importante que la composición química: el hexacloroetano, el (+)- alcanfor y el ciclooctano tienen casi el mismo olor, no obstante que sus fórmulas moleculares son muy distintas. Sin embargo, todas estas moléculas tienen una forma parecida a un tazón, lo que permite un ajuste razonable con el centro receptor de lo que los perfumistas llaman moléculas “alcanforosas”.



La capacidad para percibir la presencia de pequeñas cantidades de moléculas en diversos centros olfatorios es variable. Las personas bien dotadas de este sentido son muy respetadas (y muy bien remuneradas) por los perfumistas del sur de Francia y por las bodegas vinícolas de todo el mundo.

Puesto que la estereoquímica afecta de manera significativa la forma de una molécula, la configuración absoluta de una molécula también afecta en gran medida su olor. Los enantiómeros, por ejemplo, pueden suscitar respuestas muy diferentes: los aromas característicos del aceite de alcaravea y del aceite de menta verde se deben a enantiómeros distintos de la carvona.



5.7. Polarimetría

Puesto que todos los enlaces químicos de una molécula quiral están presentes también en su enantiómero, es de esperar que dos enantiómeros tengan propiedades físicas idénticas. Esto es cierto en términos generales, excepto cuando las moléculas quirales interactúan con otros objetos quirales. Los componentes polarizados circularmente de la luz polarizada en un plano son quirales, así que **un enantiómero hace girar el plano de polarización a la derecha y el otro a la izquierda**. La Figura 22 muestra un esquema de la operación de un polarímetro capaz de medir este efecto óptico.

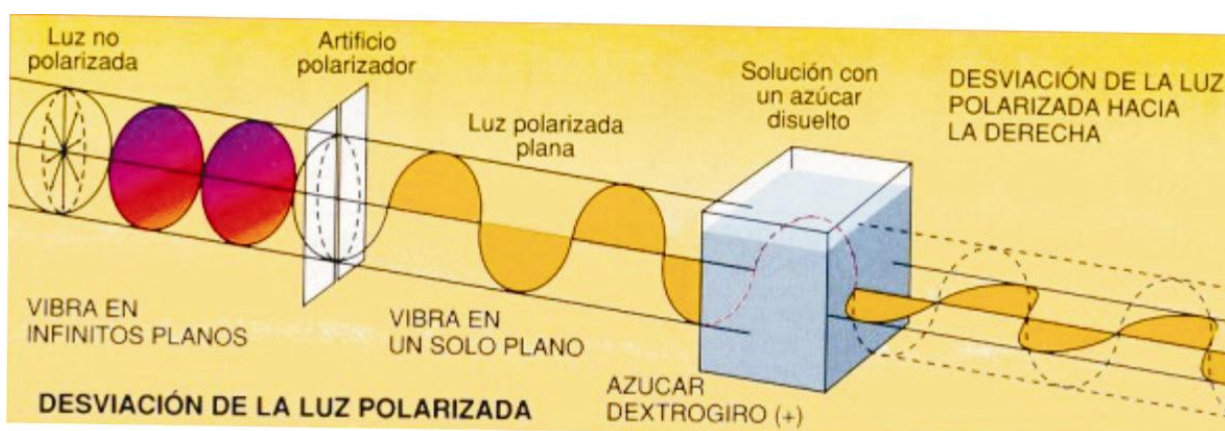


Figura N° 24:
El plano de luz polarizada se desvía al atravesar una solución que contiene un azúcar

La luz ordinaria se comporta como una onda electromagnética que oscila en todas las direcciones perpendiculares a la trayectoria de propagación. Cuando un haz de luz atraviesa un polarizador, las ondas cuyas vibraciones no están alineadas direccionalmente con el polarizador son absorbidas (o reflejadas). Todas las oscilaciones eléctricas y magnéticas del haz de luz que sale del polarizador están en un mismo plano. Cuando esta luz polarizada en un plano pasa a través de un medio quiral, la naturaleza asimétrica de la molécula quiral hace que el plano de vibración gire respecto a su posición original. Un polarizador colocado atrás de la muestra se hace girar de modo que se compense la rotación del plano de polarización inducida por la muestra. La rotación que se observa depende tanto de la capacidad rotatoria de las moléculas quirales que la luz encuentra a su paso como de su número.

5.8. Actividad Óptica

Solamente los objetos quirales hacen girar un plano de luz polarizada, y se suele decir que las moléculas quirales son **óptimamente activas**. La medida de la rotación que se observa depende de la magnitud y la asimetría del campo eléctrico de la muestra (que es característico de la molécula específica que se mide), la longitud de onda de la luz y el número de moléculas óptimamente activas que hay en la muestra. La **rotación específica** de un compuesto ópticamente activo se define como la rotación observada dividida entre la concentración de la muestra y la longitud del trayecto recorrido por la luz.

$$\text{Rotación específica} = [\alpha] = \frac{\alpha_{\text{obs.}}}{c \times l}$$

Donde α es la rotación observada (a la longitud de onda de la luz polarizada), c es la concentración (en g/mL) y l es la longitud del trayecto (en dm).

Para medir esta propiedad se coloca a la muestra en una celda que el polarímetro tiene para ese fin. Se suele usar como luz polarizada la luz amarilla que emite una lámpara de sodio, porque esta fuente es de bajo costo y la luz se puede filtrar fácilmente para usar radiación de una sola longitud de onda (la línea D). La rotación específica que esta luz induce se llama $[\alpha]_D$. Una vez que se ha medido la rotación específica de un compuesto ópticamente activo puro, es fácil calcular la rotación prevista para una muestra determinada:

$$\text{Rotación observada} = [\alpha] \cdot c \cdot l$$

La rotación específica puede ser diferente para soluciones diluidas o concentradas del mismo compuesto, en especial cuando las moléculas se asocian unas con otras por formación de puentes de hidrógeno. La temperatura influye también en el grado de asociación. Por estas razones, es práctica común informar la concentración (en g/ml) y la temperatura a la que se hizo la medición.

$$[\alpha]_D^{25^\circ\text{C}} = -13^\circ \quad (c = 0,25 \text{ gr/ml})$$

Los enantiómeros difieren sólo en cuanto al signo de la rotación específica, es decir, al sentido de la rotación de un plano de luz polarizada. Una muestra pura de un enantiómero de un par hace girar un plano de luz polarizada en una medida exactamente igual que el otro miembro pero en sentido opuesto. Una mezcla de enantiómeros 50:50 no muestra actividad óptica porque los dos compuestos tienen efectos de igual magnitud pero en sentido opuesto. Para una muestra equimolar de dos enantiómeros, la rotación que uno de ellos induce anula exactamente la del otro, y la mezcla no hace girar el plano de la luz polarizada. Una mezcla de enantiómeros 50:50 es **ópticamente inactiva** y se describe como una **mezcla racémica**, una **modificación racémica** o simplemente un **racemato**. Por definición, una mezcla racémica es ópticamente inactiva y su rotación es siempre 0°.

5.9. Configuración relativa

Como hemos visto, la configuración absoluta de una molécula quiral se puede especificar aplicando las reglas de Cahn-Ingold-Prelog para designar la configuración como *R* o *S*. este método establece de forma absoluta la dirección de los grupos en el espacio sin relación con las propiedades físicas. Una manera de referirse de manera inequívoca a un miembro de un par enantiomérico consiste en especificar su **configuración relativa**, la cual tiene como base el signo de su rotación específica. Así, un enantiómero que hace girar un plano de luz polarizada en el sentido de las manecillas del reloj (cuando el observador mira hacia la luz) se conoce como **isómero (+)**; su imagen especular, que hace girar el plano de luz polarizada en sentido contrario, es el **isómero (-)**. Una designación de (+) o (-) no especifica la disposición espacial de los grupos, sino que simplemente correlaciona una estructura con el signo de su rotación específica. *Es importante señalar que no existe una relación sencilla entre el signo de la rotación óptica (\pm) y la configuración absoluta (*R*, *S*) de un enantiómero.*

Una representación equivalente consiste en usar una ***d*** minúscula, de **dextrógiro** (del latín, “que hace girar a la derecha”) para indicar el enantiómero (+) y una ***l*** minúscula, de **levógiro** (del latín, “que hace girar a la izquierda”) para identificar el isómero (-). Una

tercera representación de la configuración relativa en centros de quiralidad es como D o L, cuya base es una correspondencia con el gliceraldehído natural, que es dextrógiro.

Hace tiempo atrás, se tomó como referencia al gliceraldehído y se le asignó, “*arbitrariamente*”, los siguientes nombres a sus enantiómeros:



Figura N° 25:
Enantiómeros del gliceraldehído

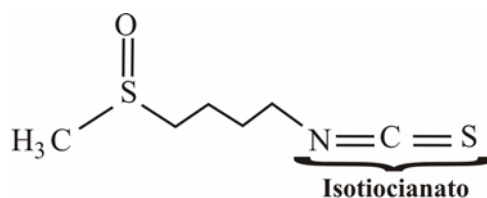
Si el isómero (D) hace girar el plano 30° en el sentido de las manecillas del reloj, el isómero (L) lo hace girar 30° en el sentido opuesto. Pero no debe interpretarse que esto es siempre así.

Conociendo si un enantiómero es (D) o (L) no podemos predecir la dirección en que hará girar el plano de la luz polarizada, (es decir, con solo conocer su estructura molecular)

Esto solo lo podemos conocer de forma práctica, colocando al compuesto en un “polarímetro” y haciendo la medición correspondiente.

5.10. ¿Por qué tu mamá insiste en que comas brócoli?

El cuerpo humano es una maravillosa “fábrica” química. De manera constante se verifica un inmenso conjunto de transformaciones químicas necesarias para la vida. Además, el organismo debe ocuparse con eficacia de las sustancias químicas indeseables e innecesarias que consume, tarea de la que se encarga principalmente el hígado, donde una serie compleja de oxidaciones e hidrólisis convierte moléculas lipofílicas relativamente poco polares en productos mucho más solubles en agua que se excretan con facilidad en la orina. Muchas enzimas distintas catalizan estas reacciones, pero algunas de ellas se encargan de manera específica de degradar los compuestos carcinógenos. Se ha demostrado que un compuesto conocido como sulforafano, que se ha aislado del brócoli, induce un aumento en la actividad de estas enzimas eliminadoras de toxicidad.



Sulforafano

Obsérvese que el sulforafano tiene un grupo sulfóxido y que hay cuatro grupos diferentes en torno al azufre (el oxígeno, una cadena de cuatro carbonos que termina en un isocianato, un grupo metilo y el par solitario). Por consiguiente, el azufre de este compuesto es un centro de quiralidad. Al igual que en casi todos los compuestos quirales naturales, en la planta se encuentra un solo enantiómero, el (*R*).

==== Ejercicios de Aplicación para el Alumno

Ejercicio 1

Dar estructuras y nombres de:

- los cinco isómeros del C_6H_{14}
- los nueve isómeros del C_7H_{16}

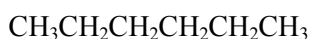
Ejercicio 2

Hay ocho grupos alquilo con cinco átomos de carbono.

- Representar su estructura
- Darles nombres sistemáticos
- En cada caso, identificar el grado de sustitución (primario, secundario o terciario) del átomo de carbono inicial enlazado con la cadena principal.

Ejercicio 3

Indique las letras, fórmulas o nombres siguientes que representan isómeros entre sí:



A



B



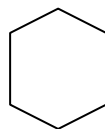
C

2,2-dimetilbutano

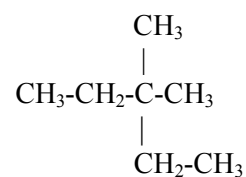
D



E



F



G

Ejercicio 4

Dibujar una gráfica, semejante a la figura de la tensión torsional del 2-metilpropano cuando gira con respecto al enlace entre C1 y C2. Indicar el ángulo diedro y dibujar una proyección de Newman para cada conformación escalonada y eclipsada.

Ejercicio 5

Ordene los componentes de cada grupo de sustituyentes en el orden de prioridades de Cahn-Ingold-Prelog:

- $-CH_3$, $-OH$, $-H$, $-Cl$
- $-CH_3$, $-CH_2CH_3$, $-C\equiv N$, $-CH_2NH_2$
- $-COOH$, $-CH_2OH$, $-CH=CH_2$, $-CHO$
- $-CH_2CH_3$, $-C\equiv CH$, $-C\equiv N$, $-CH_2OCH_3$

Ejercicio 6

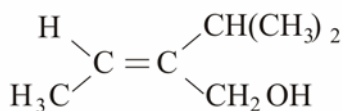
Indique cuáles de los siguientes compuestos pueden existir como pares de isómeros cis-trans. Trace cada par cis-trans e indique la configuración de cada isómero.

- a) $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$
- b) $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CHCH}_3$
- c) $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$
- d) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_3$
- e) $(\text{H}_3\text{C})_2\text{C}=\text{CHCH}_3$

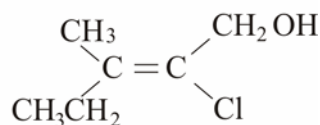
Ejercicio 7

Asigne la configuración (E) ó (Z) a los siguientes alquenos:

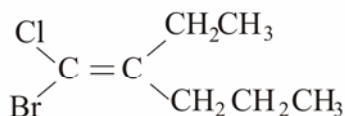
a)



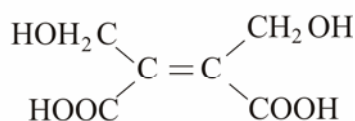
b)



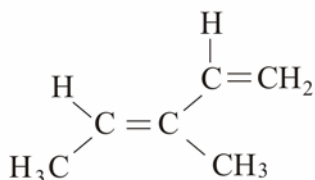
c)



d)



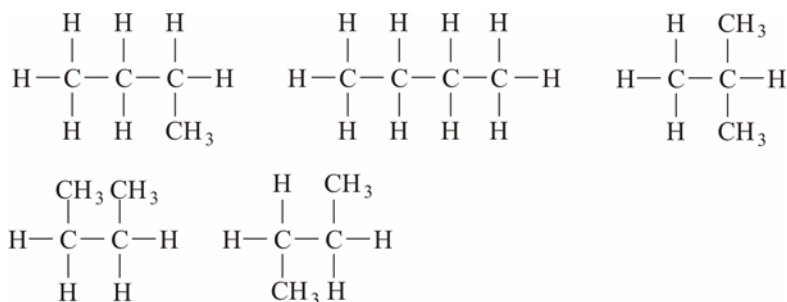
e)



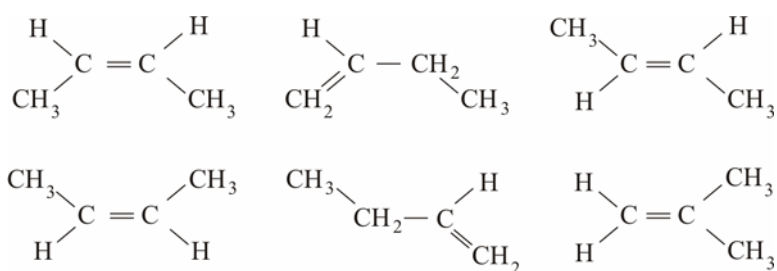
Ejercicio 8

¿Cuál de las siguientes estructuras de Lewis representa al mismo compuesto? ¿Cuáles representan compuestos diferentes?

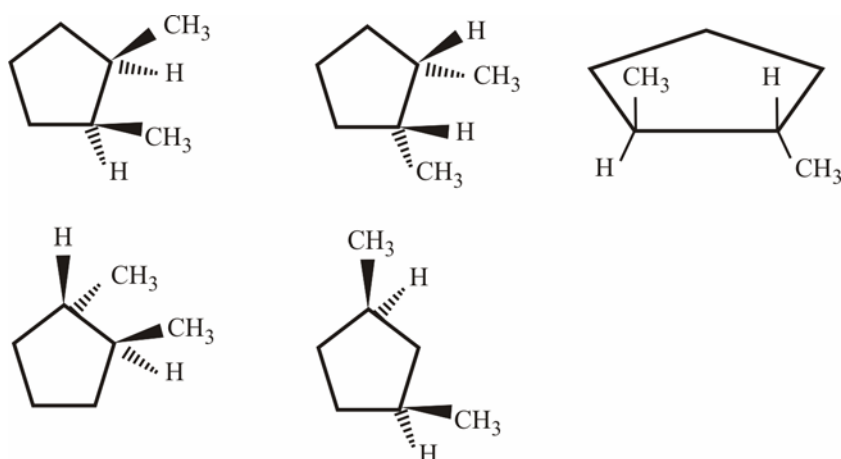
a)



b)



c)



Ejercicio 9

Cada una de las descripciones siguientes se aplica a más de un alcano. En cada caso, representar las estructuras que coincidan con la descripción, y darles nombre:

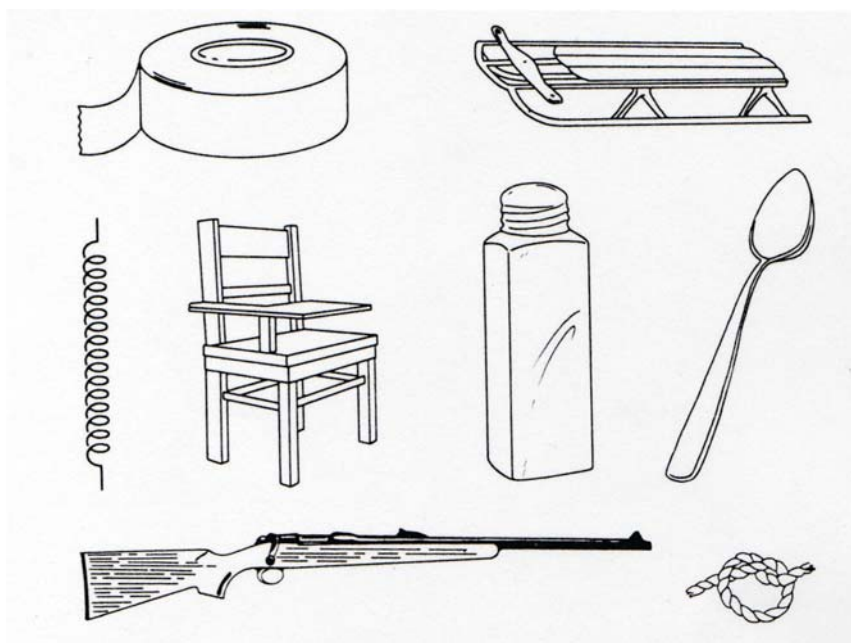
- un metilheptano
- un dietildecano
- un *cis*-dietilcicloheptano
- un *trans*-dimetilciclopentano
- en (2,3dimetilpentil)cicloalcano

Ejercicio 10

Escribir las estructuras para una serie homóloga de alcoholes (R-OH) que tengan de uno a seis átomos de carbono.

Ejercicio 11

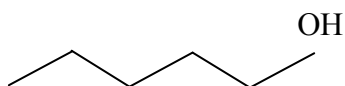
Determinar si los objetos siguientes son quirales o aquirales.



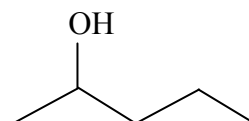
Ejercicio 12

Representar una estructura tridimensional para cada uno de los compuestos siguientes, y marcar con un asterisco todos los átomos de carbono quirales. Representar la imagen especular para cada estructura, y decir si se ha dibujado un par de enantiómeros o sólo la misma molécula dos veces. Construir modelos moleculares de cualquiera de esos ejemplos, que parezcan difíciles al estudiante.

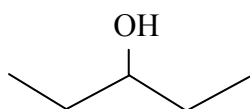
a) 1-bromobutano



b) 1-pentanol

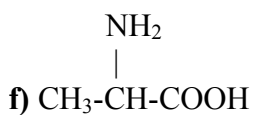


c) 2-pentanol



d) 3-pentanol

e) clorociclohexano



f) $\text{CH}_3\text{-CH-COOH}$

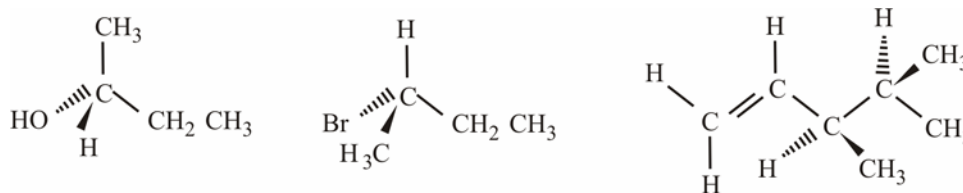
g) *cis*-1,2-diclorociclobutano

h) *trans*-1,2-diclorociclobutano

i) *trans*-1,3,-diclorociclobutano

Ejercicio 13

Marcar con un asterisco cada átomo de carbono quiral en los siguientes ejemplos. Para cada carbono quiral, determinar si tiene la configuración (*R*) o la (*S*).



Ejercicio 14

Una solución de 0.5 g de (-)epinefrina disueltos en 10 ml de HCl diluido se colocó en un tubo de polarímetro de 20 cm. Con la línea D del sodio, se encontró que la rotación era -5.0° a 25°C . Calcular la rotación específica de la epinefrina.

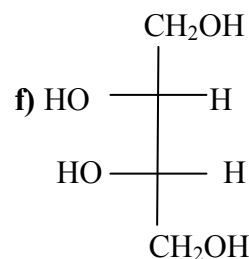
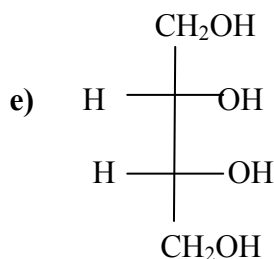
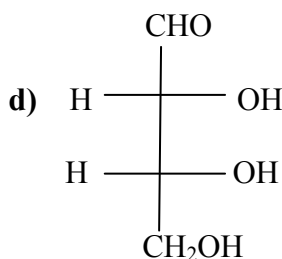
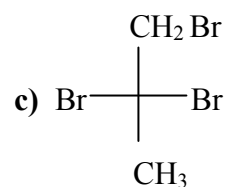
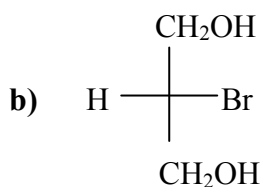
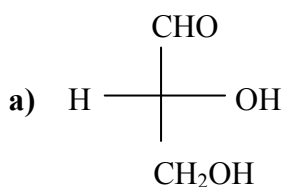
Ejercicio 15

Una muestra quiral da una rotación cercana a 180° . ¿Cómo se puede decir si la rotación es $+180^\circ$ o -180° ?

Ejercicio 16

Para cada una de las proyecciones de Fischer siguientes:

- 1) Representar la imagen especular.
- 2) Determinar si la imagen especular es igual o diferente a la estructura original.
- 3) Representar cualquier plano especular de simetría que se pueda reconocer en las proyecciones de Fischer



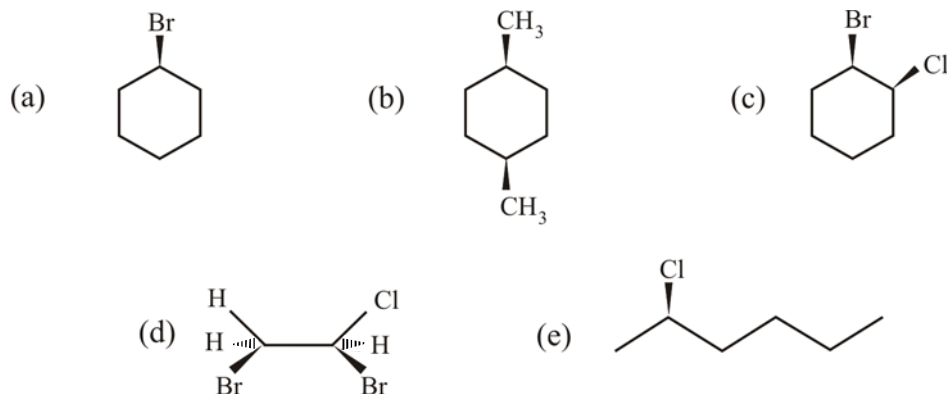
Ejercicio 17

Localice uno o más planos especulares en cada una de las moléculas siguientes:

- (a) etileno (b) benceno (c) *anti*-butano (d) propino

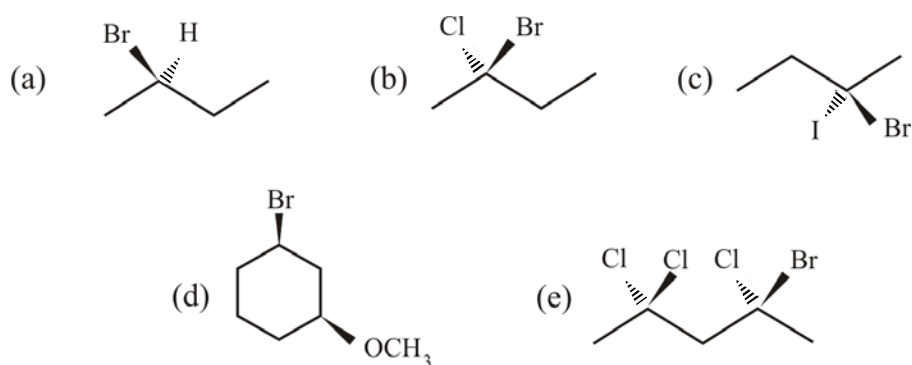
Ejercicio 18

En cada una de las moléculas siguientes indique la ubicación de los centros de quiralidad con un asterisco:



Ejercicio 19

Aplice las reglas de Cahn-Ingold-Prelog para asignar la estereoquímica absoluta de cada centro de quiralidad en las moléculas siguientes:



Ejercicio 20

Dibuje una representación tridimensional de cada uno de los estereoisómeros siguientes:

(a) *(R)*-2-bromopentano (b) *(S)*-3-bromo-3-clorohexano (c) *(R)*-2-cloro-2-fluorobutano

::: BIBLIOGRAFÍA

- L. G. WADE, Jr.: "QUÍMICA ORGÁNICA". 2da. Edición. Editorial Prentice-Hall Hispanoamericana (1993)
- R. T. MORISON Y R. N. BOYD: "QUÍMICA ORGÁNICA". 5ta. Edición. Editorial Addison Wesley Longman de México S. A. de C.V. (1998)
- MC MURRY: "QUÍMICA ORGÁNICA". 3era. Edición. Grupo Editorial Iberoamericana (1994)
- BREWSTER Y Mc EWEN: "QUÍMICA ORGÁNICA". 2da. Edición en español. Editorial Médico- Quirúrgica. Buenos Aires (1963)
- ALLINGER y otros. "QUÍMICA ORGÁNICA BÁSICA". 3ra. Edición. Editorial Continental (1995).
- MOLLER, C.: "QUÍMICA INORGÁNICA". 5ta. Edición. Editorial Interamericana (1995)
- SEOANEZ CALVO, M. y COL: "INGENIERÍA DEL MEDIOAMBIENTE". 2da. Edición. Ediciones Mundi Prensa. Madrid (1999)
- APUNTES DE CÁTEDRA; Ing. Adriana Corzo, sobre Pigmentos vegetales y Aromas naturales sobre Curso de Postgrado de "Química de Alimentos" realizado en 1996.
- FOX, M. A.; WHITESELL, J.K.: "Química Orgánica". 2da Edición. Editorial Pearson Education