

ISOMERÍA

ISOMERÍA: Isomería de estructura: de cadena, de posición y de función.
Estereoisomería. Isomería conformacional y configuracional.
Isomería geométrica. Isomería óptica.

UNA VISIÓN GLOBAL DEL TEMA

**I
S
O
M
E
R
Í
A**

I. Estructural o I. constitucional

(Igual fórmula molecular – distinta fórmula estructural)

Cadena
Función
Posición

Estereoisomería

(Igual ordenación de enlaces)
(Diferente orientación espacial)

**I. conformacional
(giro enlaces)**

**I. configuracional
(ruptura enlaces)**

I. geométrica

cis-trans
Z-E

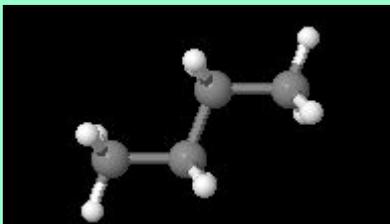
I. óptica

Enantiómeros
Diasterómeros

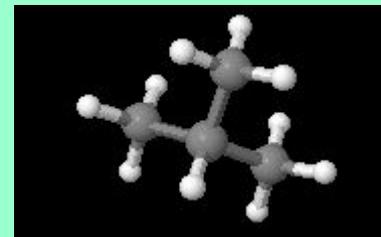
ISÓMEROS ESTRUCTURALES

DE CADENA

Butano



Metilpropano



Estos isómeros presentan distintas cadenas carbonadas, lo que determina diferencias en sus propiedades físicas.

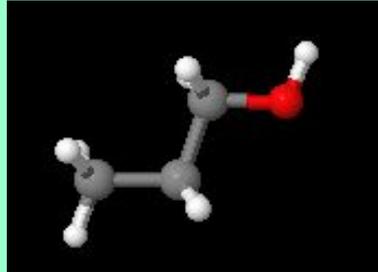
Propiedades	butano	metilpropano
punto de ebullición, °C	0	-12
punto de fusión, °C	-138	-159
densidad relativa a 20°C	0,622	0,604
solubilidad en 100ml de alcohol, ml	1813	1320

Los dos compuestos pertenecen a la familia de los alcanos, tienen iguales pesos moleculares e iguales fórmulas moleculares pero, al tener distintas estructuras, sus propiedades físicas son distintas

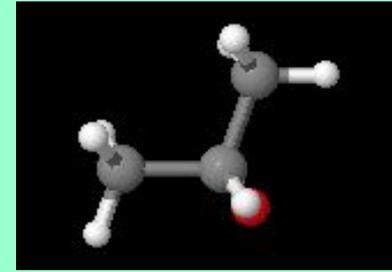
ISÓMEROS ESTRUCTURALES

DE POSICIÓN

1-propanol



2-propanol



Son compuestos cuyas estructuras se diferencian en la posición del Grupo Funcional

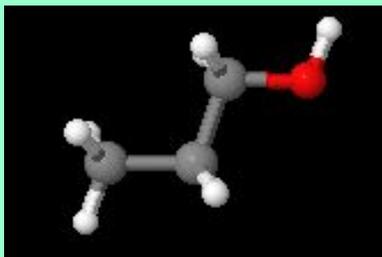
Tienen igual fórmula molecular, igual peso molecular, propiedades químicas idénticas pero diferentes propiedades físicas.

ISÓMEROS ESTRUCTURALES

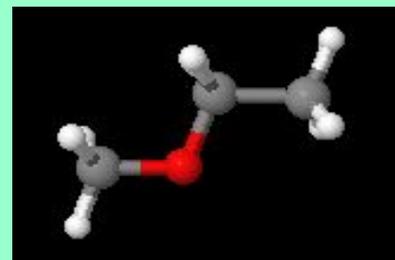
DE FUNCIÓN

Son compuestos que tienen igual fórmula molecular, pero pertenecen a series homólogas diferentes por poseer grupos funcionales distintos.

1-propanol

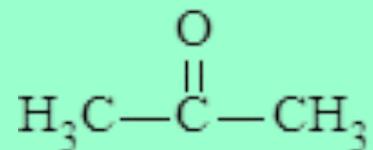
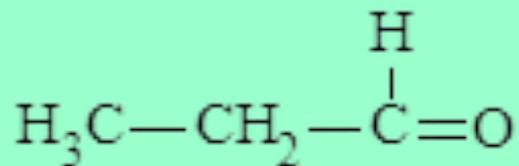


Etilmetil éter



Presentan distintos grupos funcionales, por lo que no sólo difieren en propiedades físicas, sino también en propiedades químicas

Otro ejemplo: Fórmula molecular C_3H_6O



ESTEREOISÓMEROS

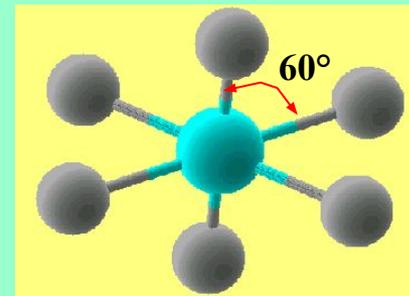
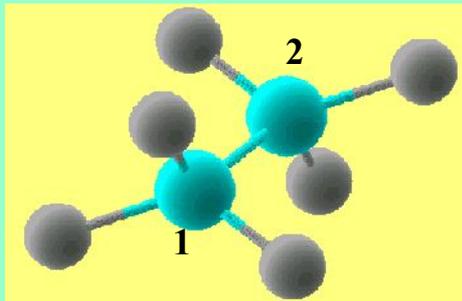
Los **estereoisómeros** son los isómeros cuyos átomos están conectados en el mismo orden, pero con disposición espacial diferente.



ISOMERÍA CONFORMACIONAL

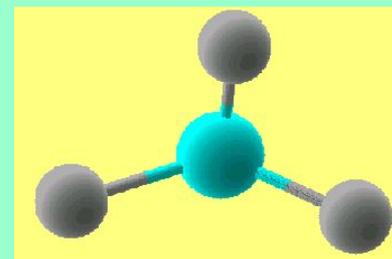
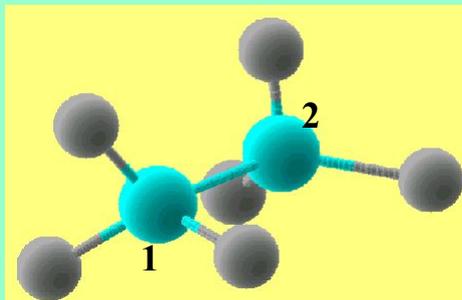
Son las distintas estructuras de un mismo compuesto que surgen como resultado de la libre rotación de los enlaces simples y la flexibilidad de los ángulos de enlace.

Conformaciones del etano



Vista a lo largo de los carbonos 1 y 2

A- Conformación escalonada o alternada: De menor energía, por lo tanto, la más estable.



Vista a lo largo de los carbonos 1 y 2

B- Conformación eclipsada: El carbono 2 está girado 60° con respecto a la posición que tiene en A. Es la de mayor energía.

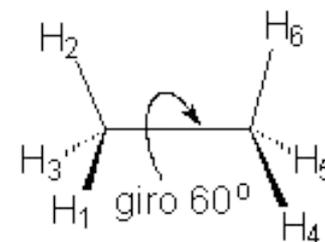
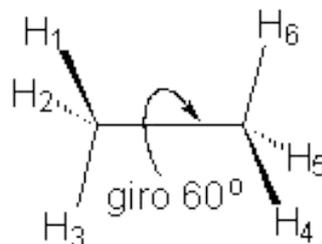


Existen varias formas para representar esquemáticamente las conformaciones existentes por la rotación de un enlace C-C simple

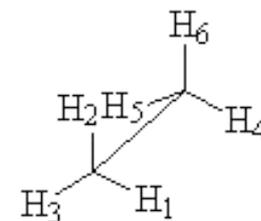
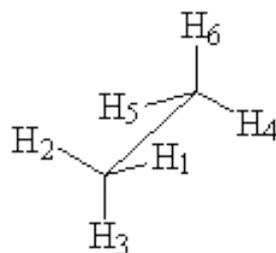
Escalonadas

Eclipsadas

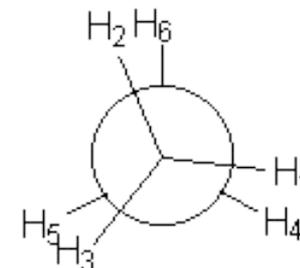
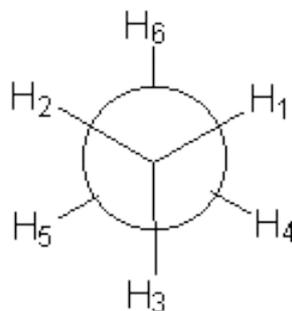
Líneas y cuñas



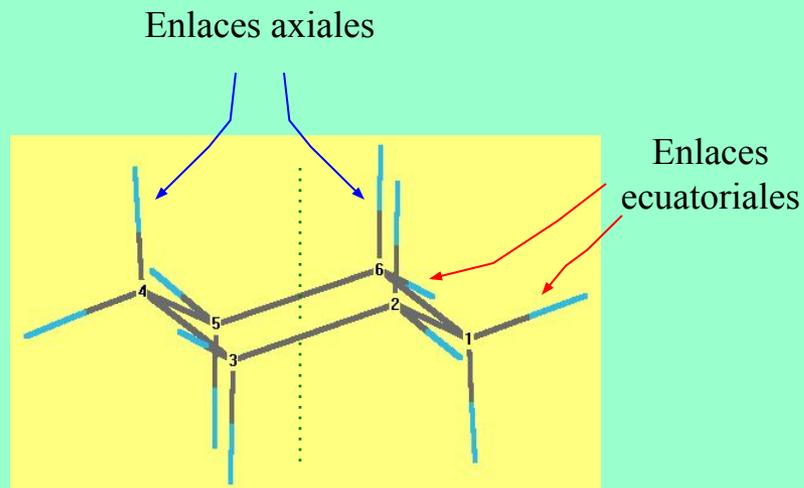
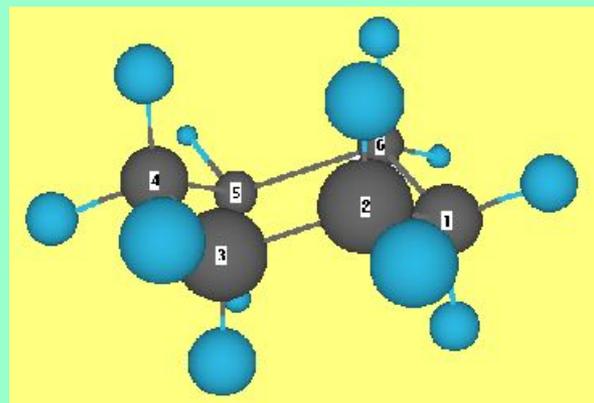
Caballote



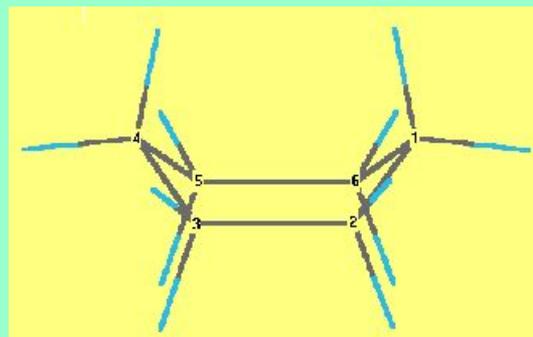
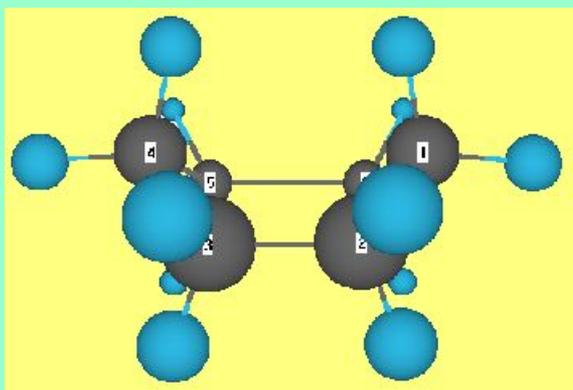
Newman



Conformaciones del ciclohexano



A- Conformación silla: De menor energía, por lo tanto, la más estable.



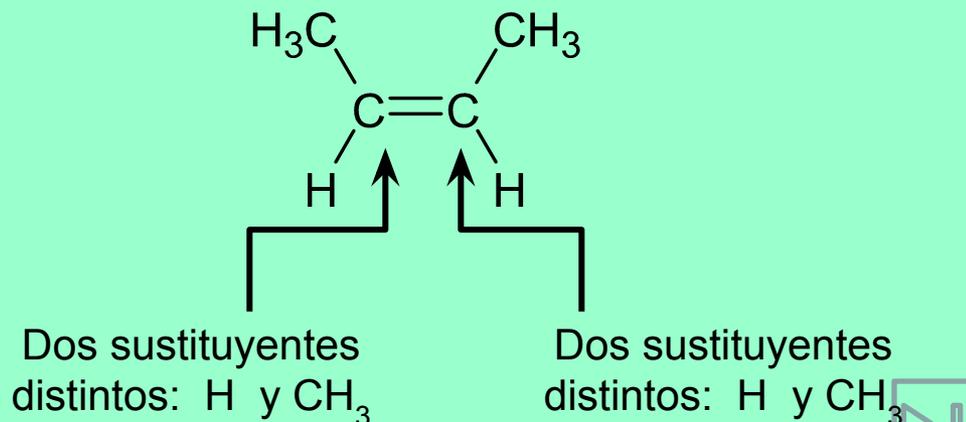
B- Conformación bote: De mayor energía, menos estable.

ISOMERÍA GEOMÉTRICA o *cis-trans*

La isomería *cis-trans* se puede observar en moléculas cíclicas y en moléculas que presenten dobles enlaces.

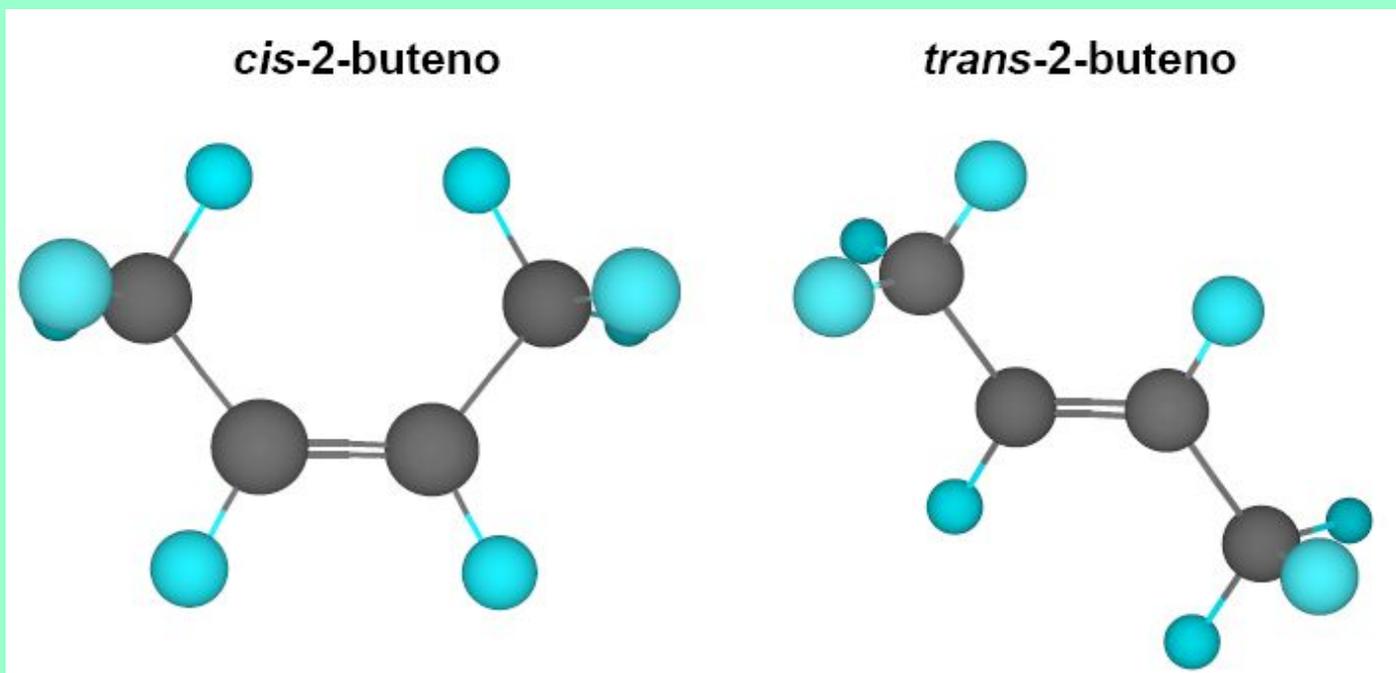
• Isomería *cis-trans* en alquenos

Una característica del doble enlace es su rigidez que impide la libre rotación, por lo que se reducen los posibles intercambios de posición que pueden sufrir los átomos de una molécula y surge así un nuevo tipo de isomería. La **isomería *cis-trans*** en los alquenos se da cuando **los sustituyentes en cada uno de los carbonos del doble enlace son distintos**.



Un estereoisómero es **cis** cuando los dos hidrógenos están del mismo lado del doble enlace.

Un estereoisómero es **trans** cuando los dos hidrógenos están en lados opuestos del doble enlace



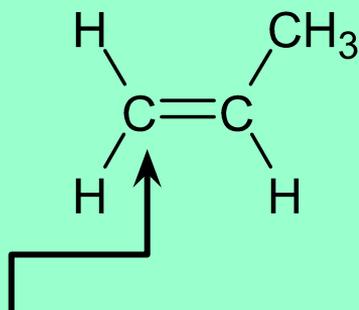
La isomería geométrica tiene efecto sobre las propiedades físicas

Isómero	Punto de Fusión (°C)	Punto de Ebullición (°C)
cis	-139	4
trans	-106	1

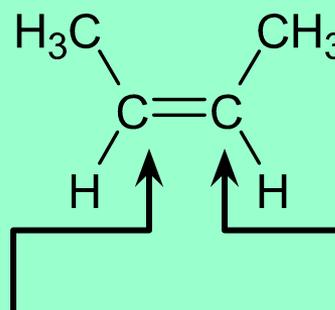
El isómero cis tiene un punto de fusión más bajo y un punto de ebullición mas alto que el isómero trans

Para que haya isomería geométrica se deben cumplir dos condiciones:

1. **Existencia de doble enlace**
2. **Cada carbono del doble enlace debe ir unido a dos átomos o grupos de átomos distintos.**



En este carbono hay dos sustituyentes iguales, por lo tanto, en este compuesto no hay isomería geométrica.



Dos sustituyentes distintos: H y CH_3

Dos sustituyentes distintos: H y CH_3

En este compuesto hay isomería geométrica, pues se cumple la condición en ambos carbonos.



El convenio Z-E para los *isómeros cis-trans*

Si el doble enlace presenta los dos grupos de mayor prioridad del mismo lado del plano de referencia se le asigna la configuración *Z* (del alemán *zusammen*) *Cis*: (Si los grupos son iguales)

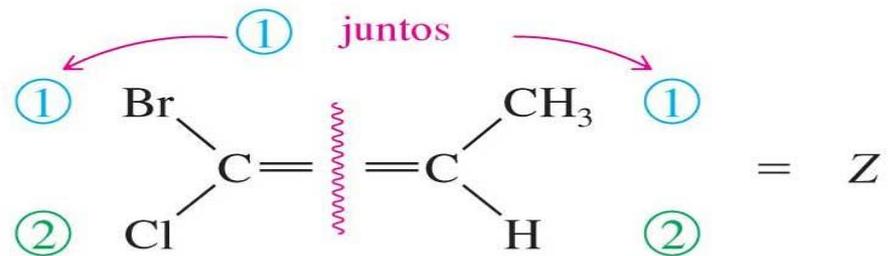
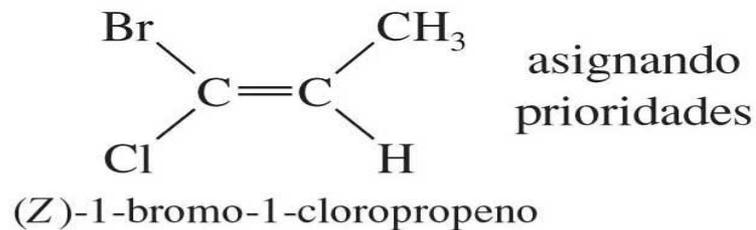
Si el doble enlace presenta los dos grupos de mayor prioridad de lados opuestos del plano de referencia se le asigna la configuración *E* (del alemán *entgegen*) *Trans*: (Si los grupos son iguales)

La prioridad se establece siguiendo el sistema de Cahn-Ingold-Prelog , donde se asignan las prioridades a los dos grupos enlazados a cada C del doble enlace.

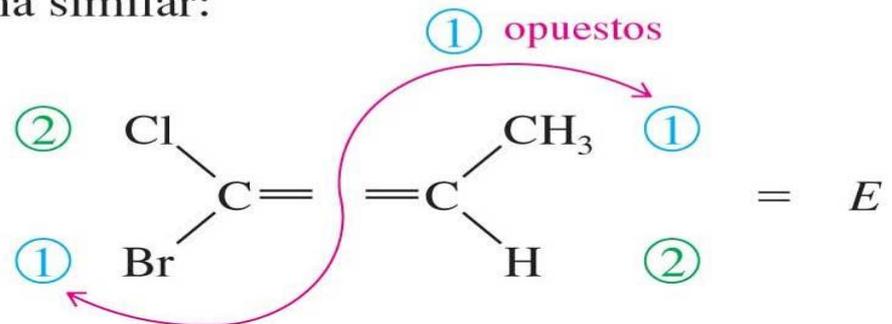
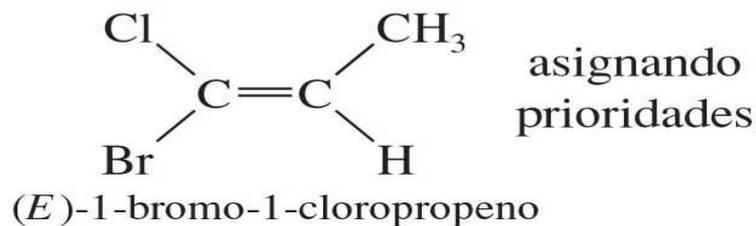
Dicha prioridad se determina según el número atómico de los átomos directamente unidos a cada uno de los C que participan del doble enlace. El átomo de mayor número atómico tiene la mayor prioridad.

Zusammen y Entgegen

Por ejemplo:



El otro isómero se nombra de forma similar:



ISOMERÍA ÓPTICA

Un ***isómero óptico*** es aquel que tiene la propiedad de hacer girar el plano de la luz polarizada, hacia la derecha o hacia la izquierda.

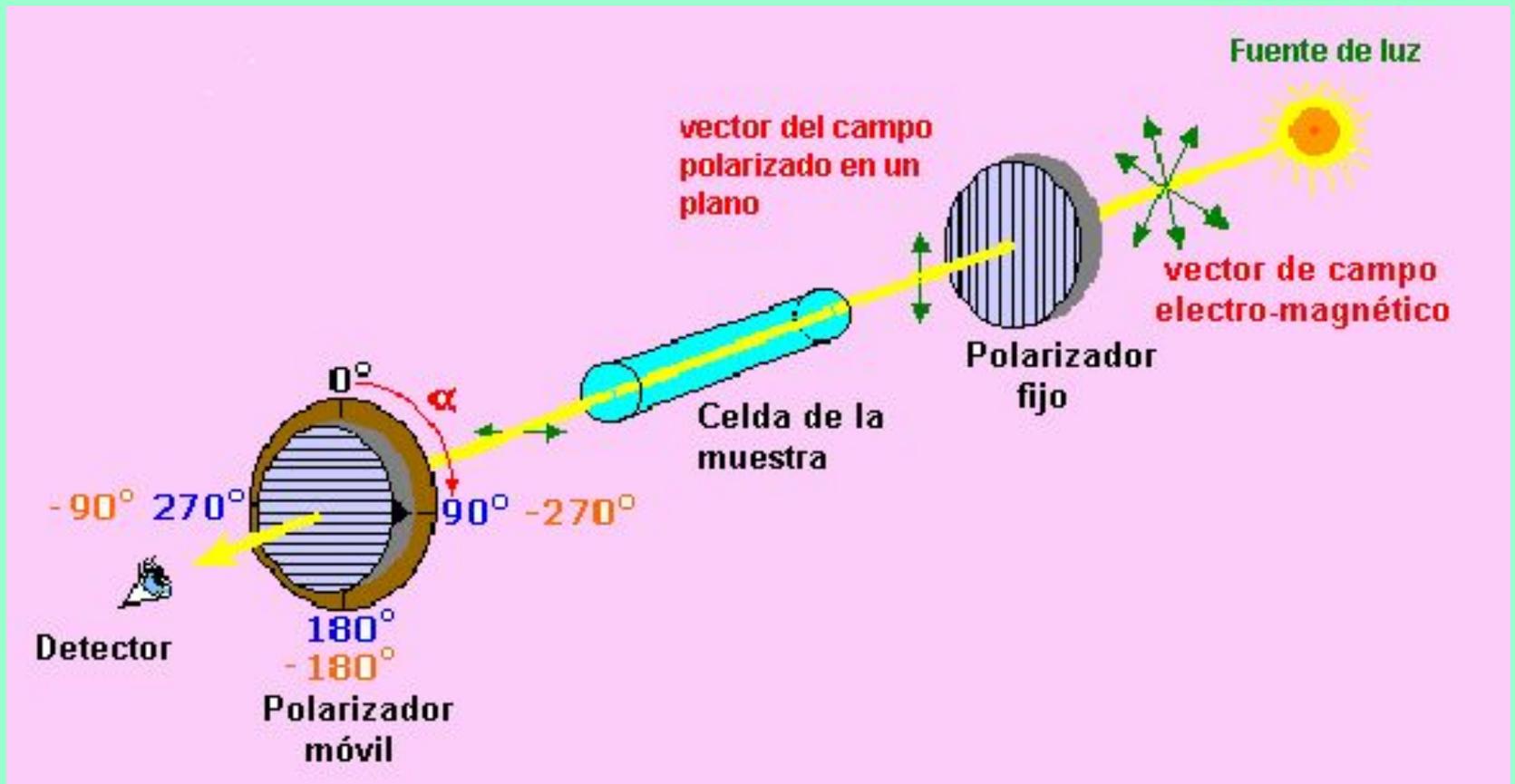
Esta propiedad se mide en un aparato llamado polarímetro y se denomina ***actividad óptica***. Si el estereoisómero hace girar la luz hacia la derecha se denomina ***dextrógiro***, y si lo hace girar hacia la izquierda se denomina ***levógiro***.



Esquema de un polarímetro

Instrumento que se utiliza para medir la rotación de la luz polarizada causada por los isómeros ópticos

<http://www.ehu.es/biomoleculas/moleculas/optica.htm>



ROTACIÓN ESPECÍFICA

$$[\alpha]_{\lambda}^t = \frac{\alpha}{l \times c} (\text{disolvente})$$

- $[\alpha]$ = rotación específica
- α = rotación observada
- c = densidad de un líquido puro o la concentración de una solución.
- l = longitud del tubo que contiene la muestra
- t = temperatura de la solución
- λ = longitud de onda de la luz polarizada. La fuente de luz más común es la correspondiente a la línea D de una lámpara de vapor de sodio ($\lambda = 589,3 \text{ nm}$)

- $\alpha (+)$ sustancias dextrógiras o dextrorrotatorias
- $\alpha (-)$ sustancias levógiras o levorrotatorias

ISOMERÍA ÓPTICA

Los isómeros ópticos tienen, por lo menos, un carbono quiral.

Un **carbono** es **quiral** (o asimétrico) cuando está unido a 4 sustituyentes distintos.

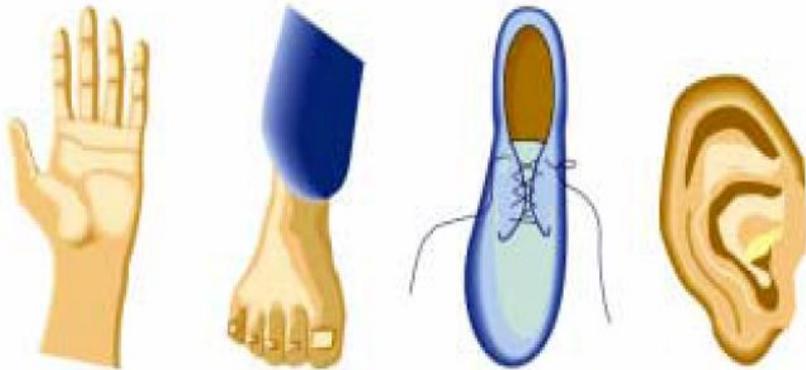
Una **molécula** es **quiral** cuando no presenta ningún elemento de simetría (plano, eje o centro de simetría).

Las moléculas quirales presentan actividad óptica.

La quiralidad es una propiedad importante en la naturaleza ya que la mayoría de los compuestos biológicos son quirales.

Quiiralidad: Es una propiedad según la cual un objeto (no necesariamente una molécula) no es superponible con su imagen especular. **La palabra quiral proviene del griego *cheir*, que significa "mano".** Cuando un objeto es quiral se dice que él y su imagen especular son **enantiómeros**.

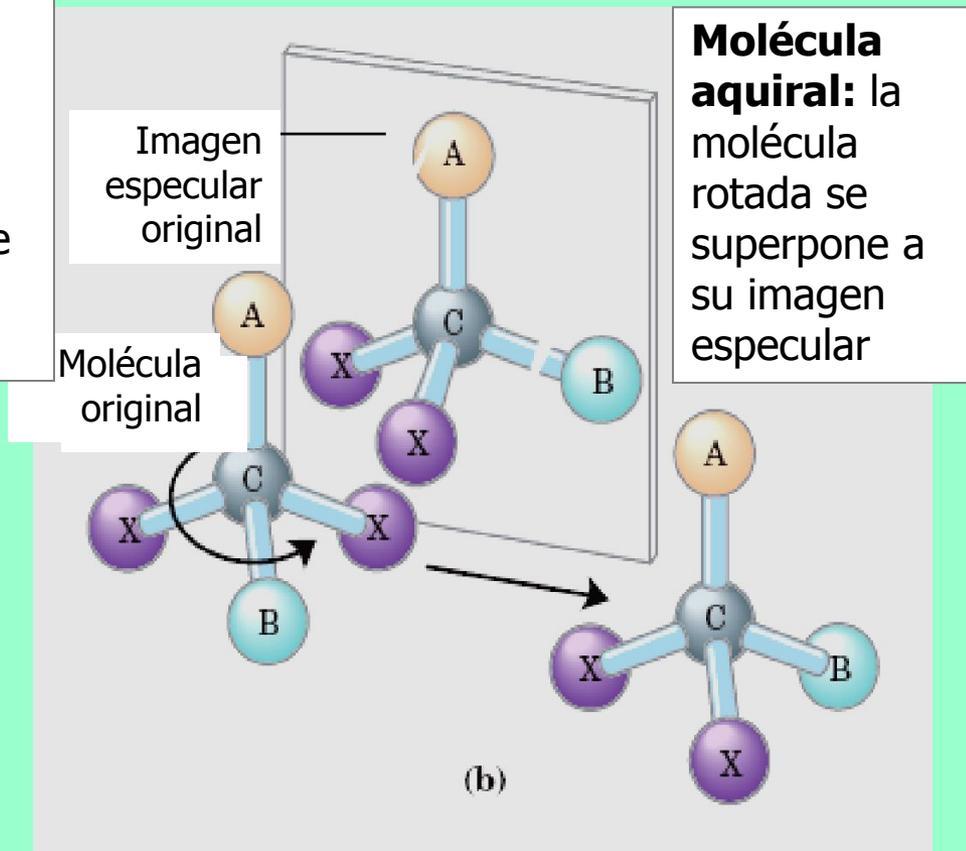
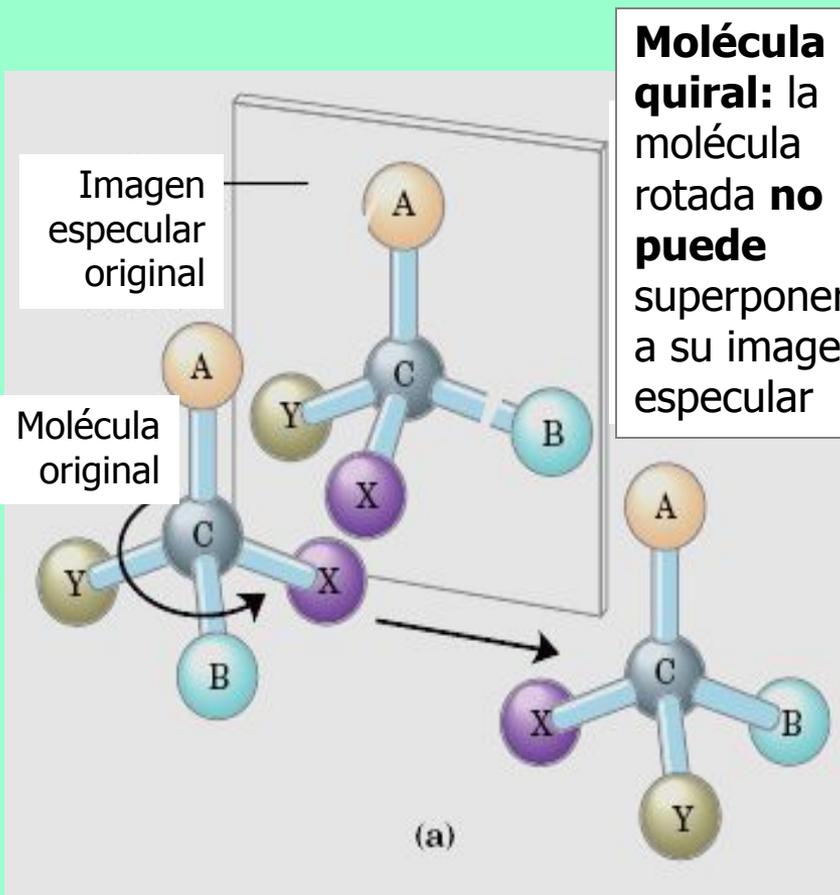
Objetos quirales: no contienen plano de simetría

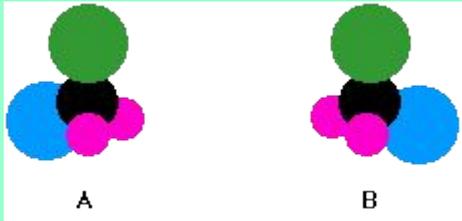


objetos aquirales: presentan un plano de simetría



Presentan plano de simetría



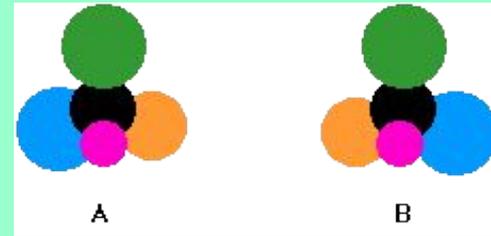


Moléculas No Quirales

Superponibles

Cuando una molécula es superponible con su imagen especular se dice que no es ópticamente activa y, por tanto, es incapaz de desviar el plano de la luz polarizada.

Plano de simetría



Moléculas Quirales

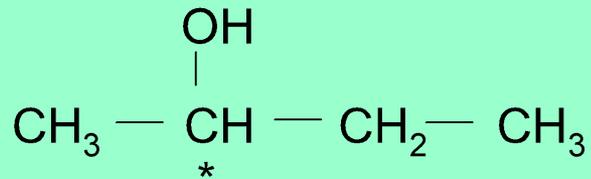
Imágenes especulares

No Superponibles

Dos enantiómeros desvían el plano de la luz polarizada en la misma magnitud pero en sentidos opuestos.

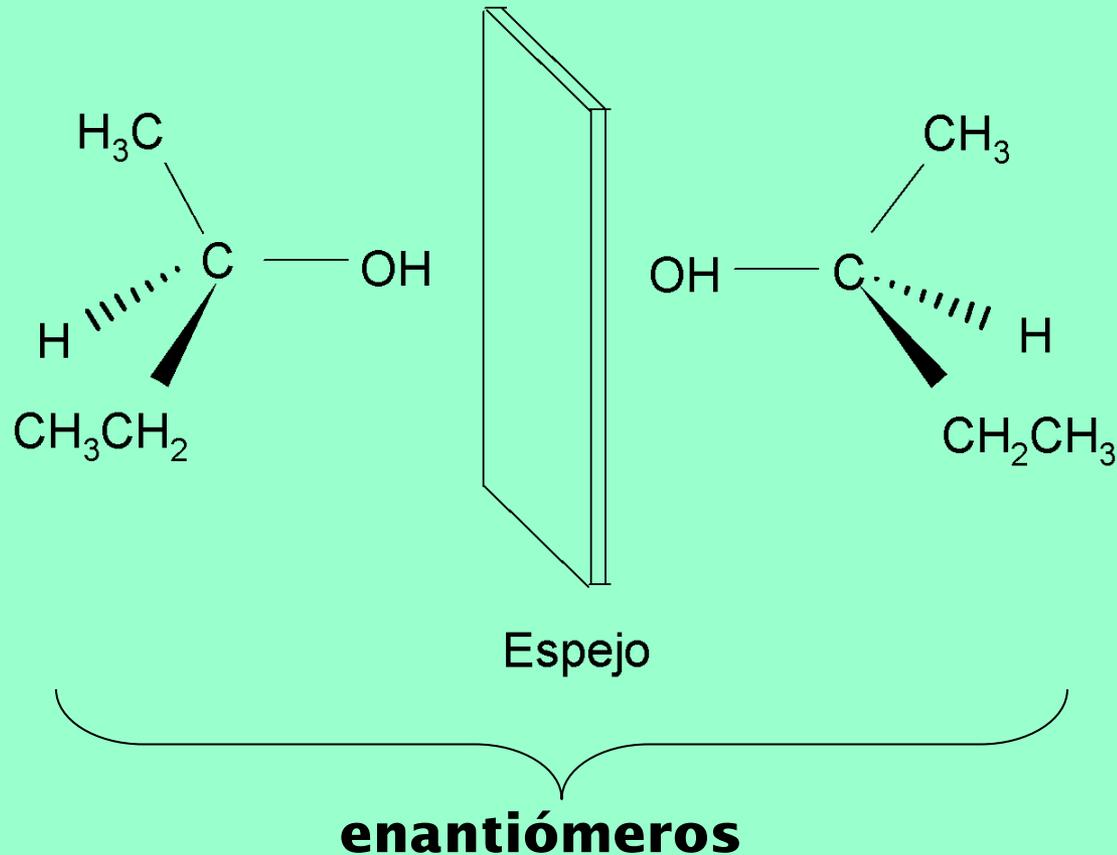
Ningún plano de simetría

ENANTIÓMEROS



2-butanol

El carbono 2, marcado con un asterisco, es quiral porque tiene 4 sustituyentes distintos: -OH, -CH₂CH₃, -CH₃, -H. Hay dos estereoisómeros de este compuesto.



Propiedades de los enantiómeros

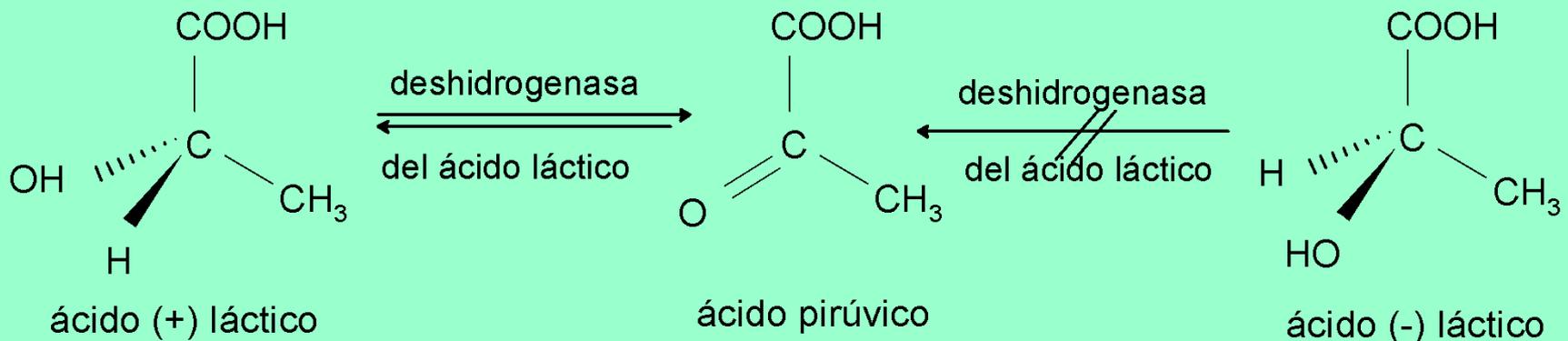
- Poseen las mismas propiedades físicas (solubilidad, punto de ebullición, punto de fusión, densidad e índice de refracción).
- Hacen girar el plano de luz polarizada la misma cantidad de grados (igual magnitud), pero en sentido contrario y por tanto presentan actividad óptica.
- Son compuestos diferentes y con nombres diferentes.
- Interactúan diferente con enzimas y en reacciones biológicas. Un enantiómero puede ser un fármaco, mientras el otro puede no tener actividad. Por ejemplo, sólo la (-) adrenalina es un estimulante cardíaco; la (+) adrenalina no tiene actividad. Uno de los enantiómeros puede ser tóxico y el otro inofensivo. Uno puede ser un antibiótico y el otro no tener actividad.

Importancia biológica de los enantiómeros

Los organismos vivos conservan y sintetizan compuestos quirales:

- Sólo los L-aminoácidos son usados en síntesis de las proteínas.
- El ADN contiene solamente las D-azúcares.

Los enantiómeros tienen diferentes propiedades biológicas debido a que éstas generalmente implican la reacción con otra molécula quiral. Ej.:



MEZCLA RACÉMICA

Se denomina **mezcla racémica** o **racemato**, a aquella que contiene un par de enantiómeros en una proporción del 50% de cada uno. Uno de los enantiómeros de la mezcla gira el plano de polarización de la luz el mismo ángulo pero en sentido contrario que el otro enantiómero. Esta mezcla no produce desviación de la luz polarizada, es decir, no tiene actividad óptica.

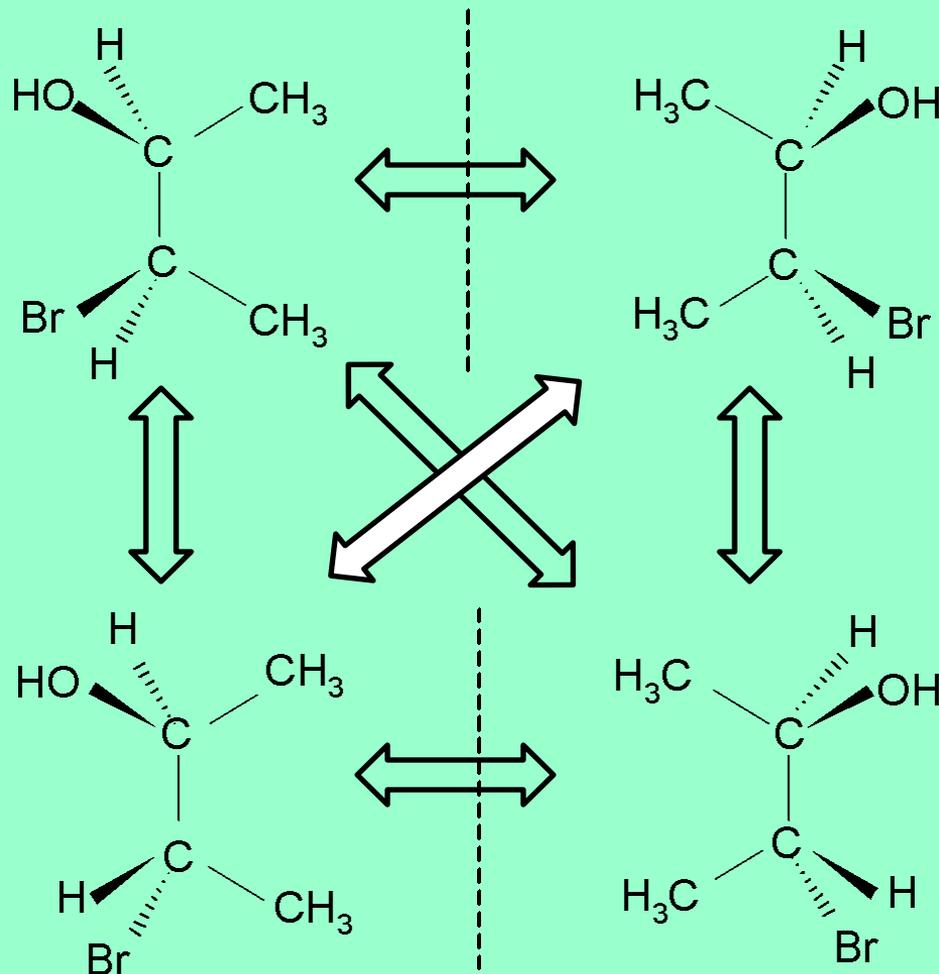
MOLÉCULAS CON MÁS DE UN CENTRO QUIRAL

- ❖ Si una molécula tiene un único carbono quiral, sólo puede existir un par de enantiómeros.
- ❖ Si tiene dos carbonos quirales tiene un máximo de cuatro estereoisómeros (dos pares de enantiómeros).
- ❖ En general, una molécula con **n** carbonos quirales tiene un número máximo de **2ⁿ** estereoisómeros posibles.

Por ejemplo, el 3-bromo-2-butanol tiene dos carbonos quirales, por lo tanto, se esperaría 4 estereoisómeros.



DIASTEREOISÓMEROS

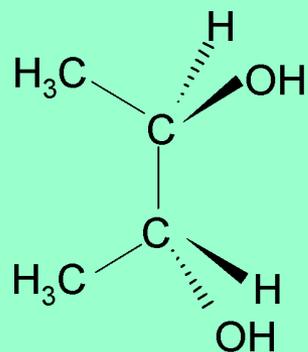
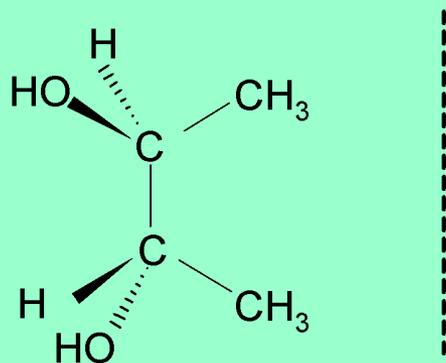


Los estereoisómeros que no son imágenes especulares se denominan **diastereoisómeros.**

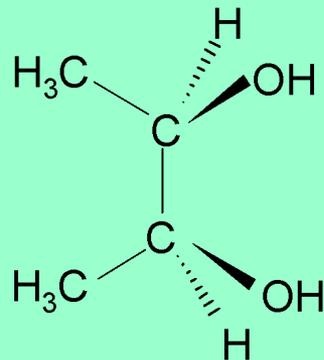
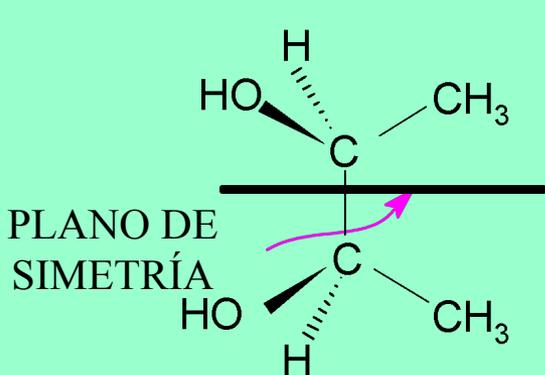
Flechas horizontales: enantiómeros

Flechas verticales y oblicuas: diastereoisómeros

COMPUESTOS MESO



Estas dos estructuras del 2,3-butanodiol son imágenes especulares y no pueden superponerse, por lo tanto, estos dos compuestos son enantiómeros



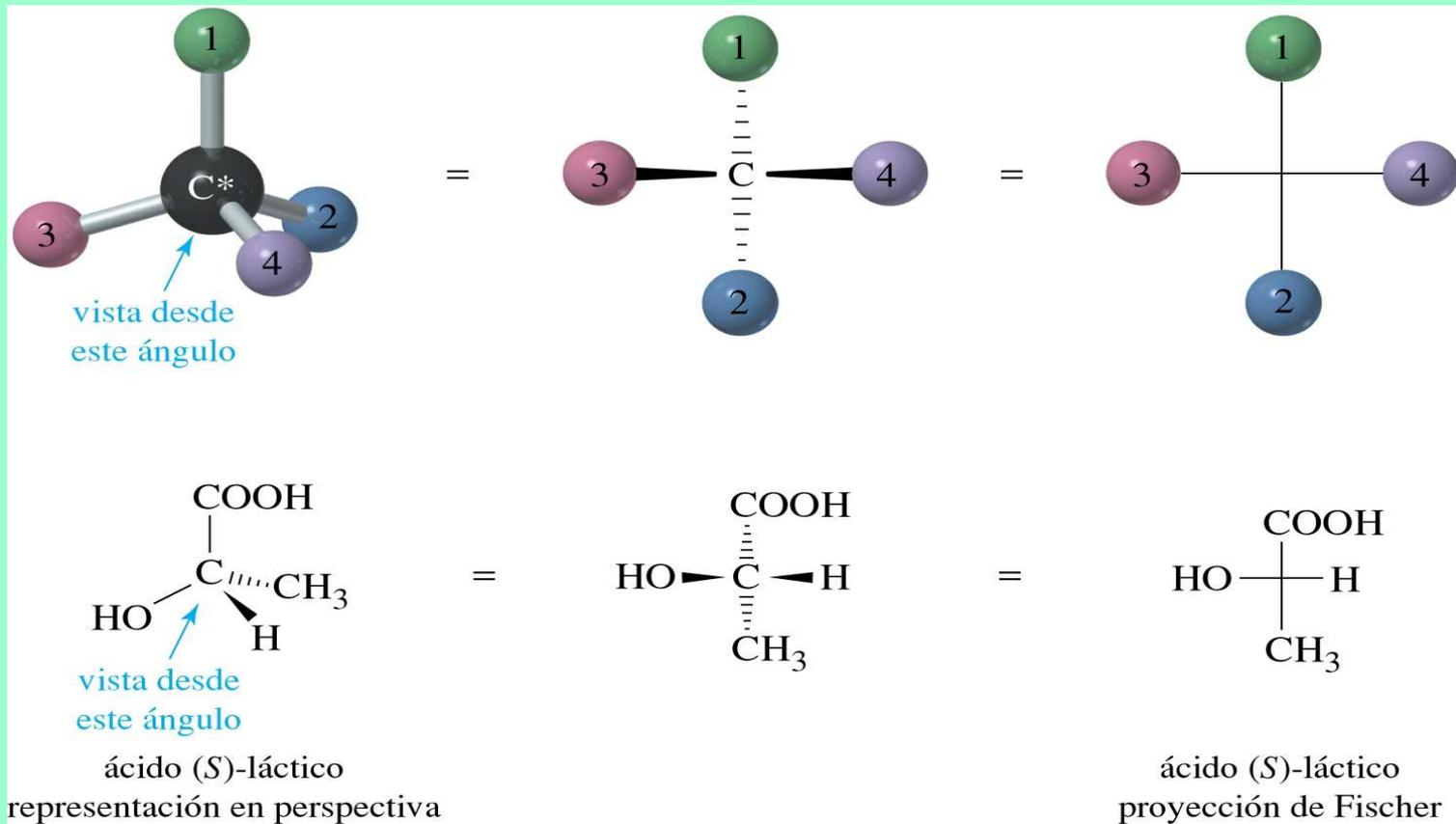
Estas dos estructuras del 2,3-butanodiol son imágenes especulares, pero pueden superponerse, por lo tanto, NO son enantiómeros, sino que se trata del mismo compuesto. Es el compuesto meso.

Se denominan compuestos **meso** a aquéllos que, a pesar de tener carbonos quirales, son aquirales (no tienen actividad óptica) porque poseen un plano de simetría.

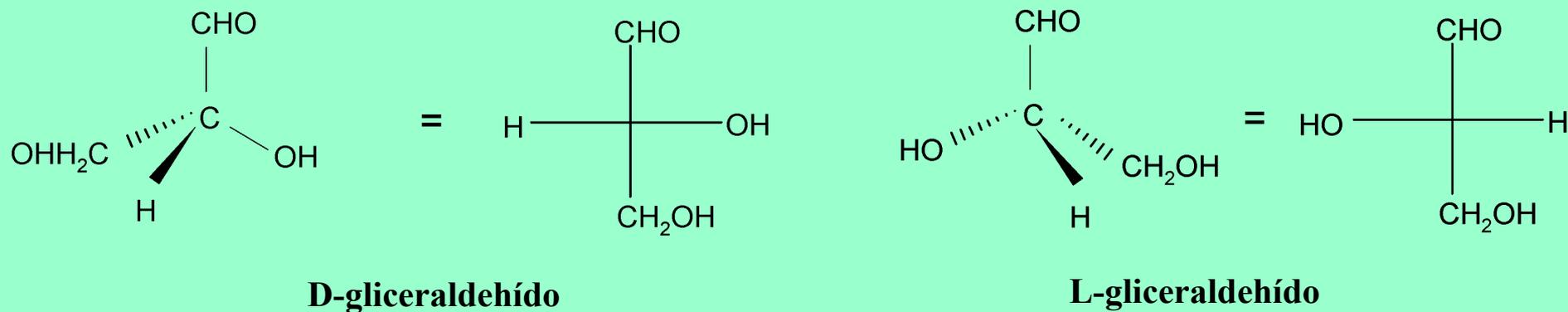
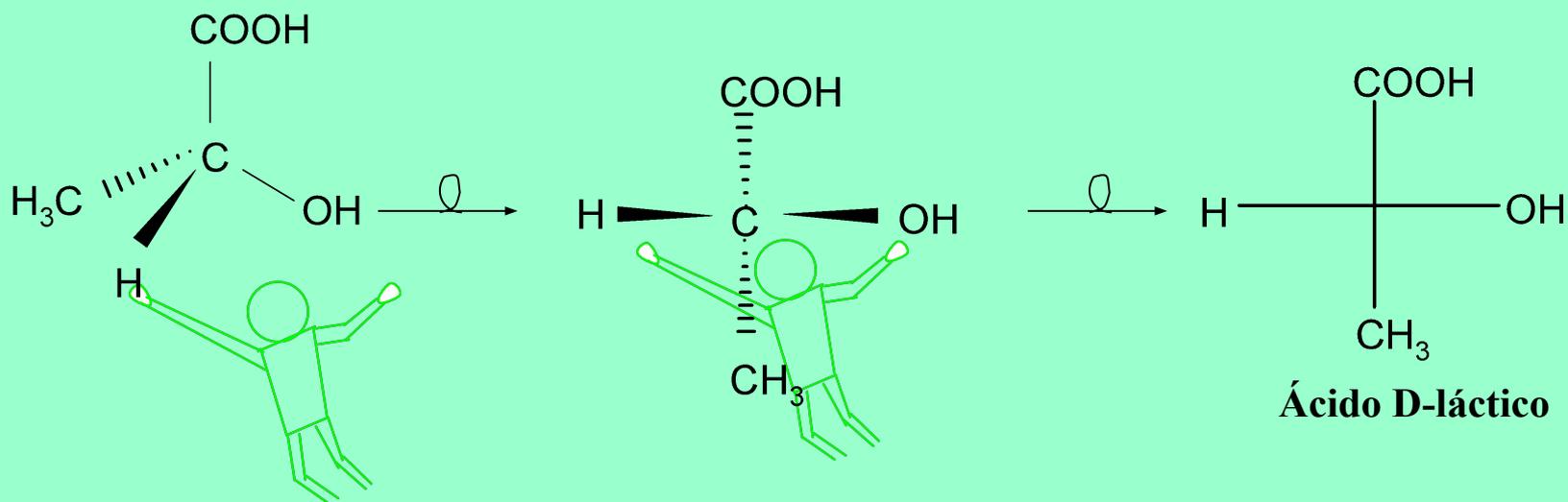
PROYECCIONES DE FISCHER

Permiten trasladar al plano las representaciones espaciales de las moléculas *siguiendo ciertas reglas*:

En las proyecciones de Fischer cada carbono tetraédrico se representa como una cruz en la que, las líneas horizontales se dirigen hacia afuera del papel y las verticales hacia adentro



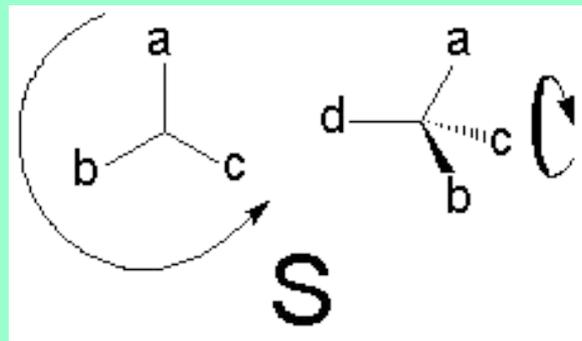
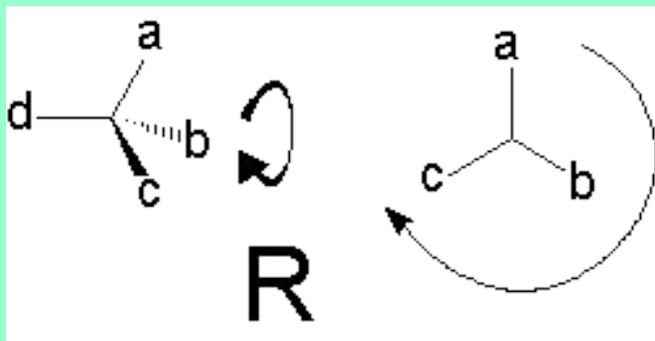
Transformación de fórmulas en perspectivas a proyecciones en el plano



NOMENCLATURA DE ENANTIÓMEROS

CONFIGURACIÓN ABSOLUTA R-S

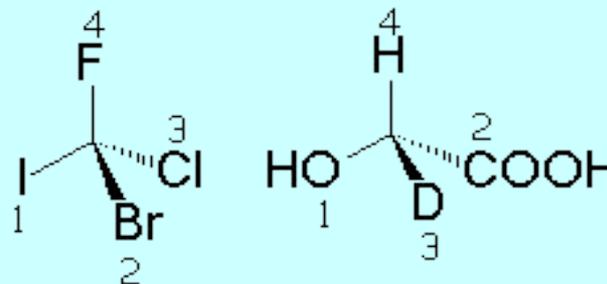
Cahn, Ingold y Prelog establecieron el sistema de nomenclatura R/S para nombrar la configuración absoluta de un estereocentro.



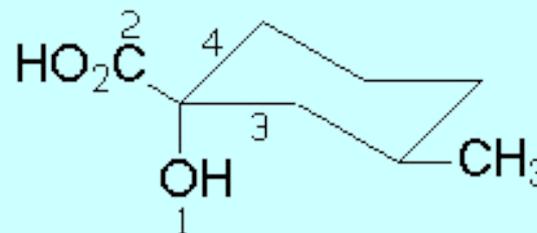
Se deja el grupo de prioridad menor (d) hacia atrás y se observa el sentido de giro para ir desde el grupo de mayor prioridad (a) hacia el de menor (c) de los tres que quedan. Si el sentido es el de las agujas del reloj, la configuración es R (rectus). Al contrario, es S (sinister).

Reglas de prioridad

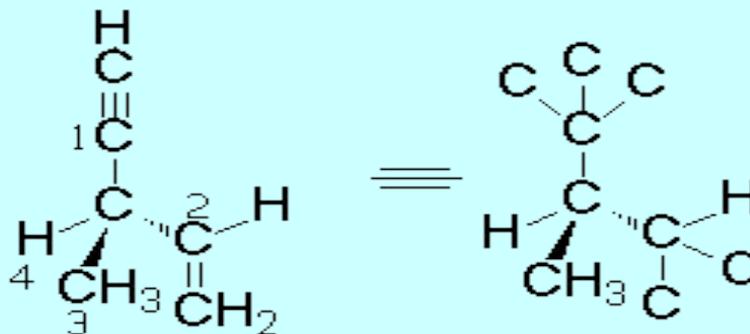
El número atómico de los átomos directamente unidos al estereocentro determina su orden de prioridad. El átomo de mayor número atómico tiene la mayor prioridad. Si uno de ellos es un hidrógeno, éste será el de prioridad menor.

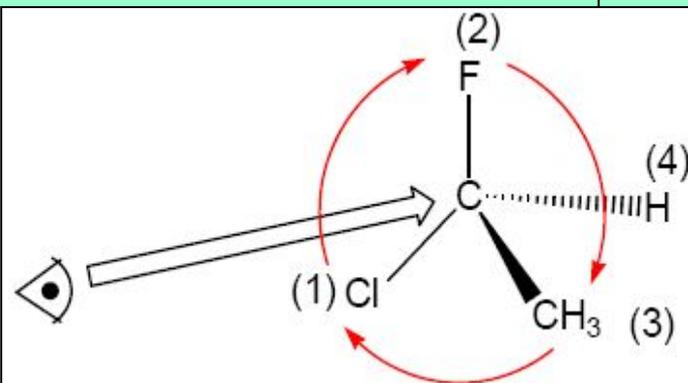
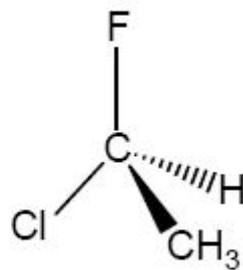
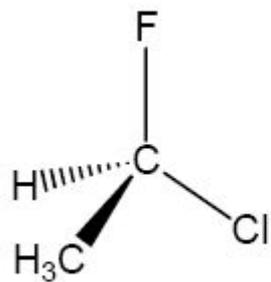


Si hay dos átomos iguales unidos al estereocentro, se observa en la posición siguiente qué átomo tiene el número atómico mayor. En caso de nueva coincidencia se sigue a la siguiente posición, y así sucesivamente.

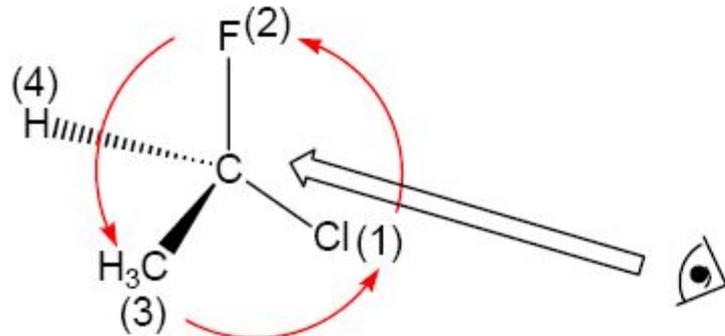


Si alguno de los átomos unidos al estereocentro participa en un enlace doble o triple, se supone que aquél está unido por enlaces sencillos a un número respectivamente doble o triple de átomos.

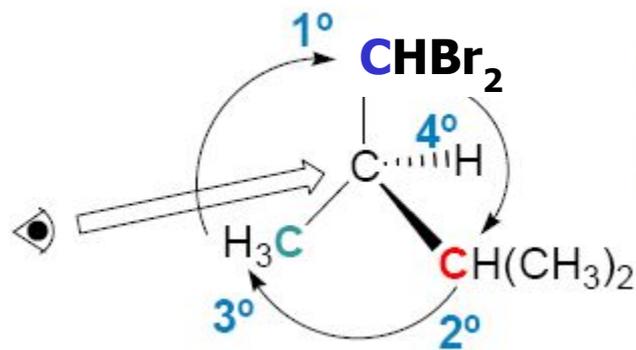
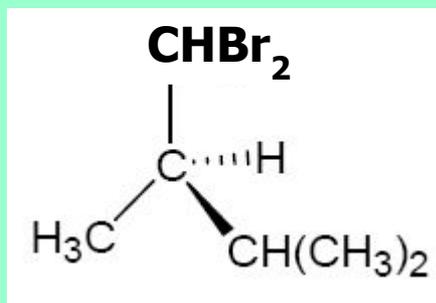




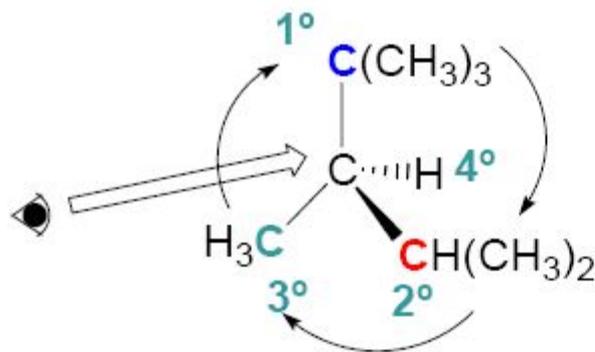
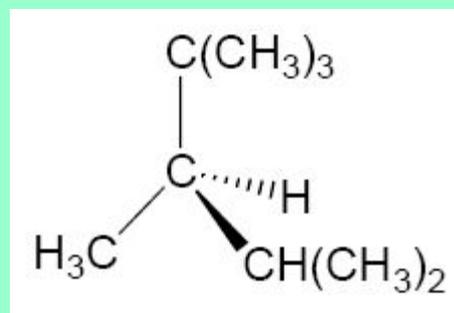
Secuencia en el sentido de las agujas del reloj configuración R



Secuencia en sentido contrario a las agujas del reloj configuración S



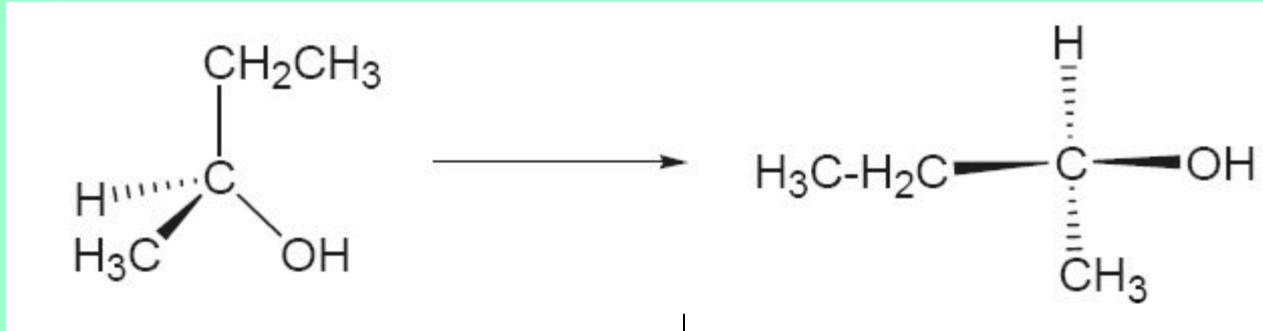
Secuencia en el sentido de las agujas del reloj
Configuración R



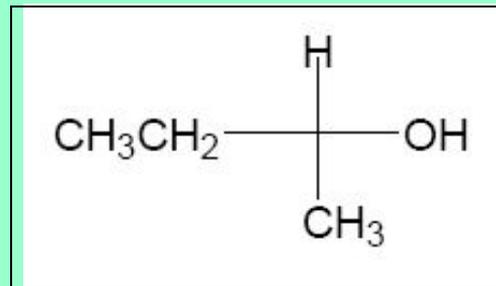
Secuencia en el sentido de las agujas del reloj
configuración R

Proyección de Fischer

orientar

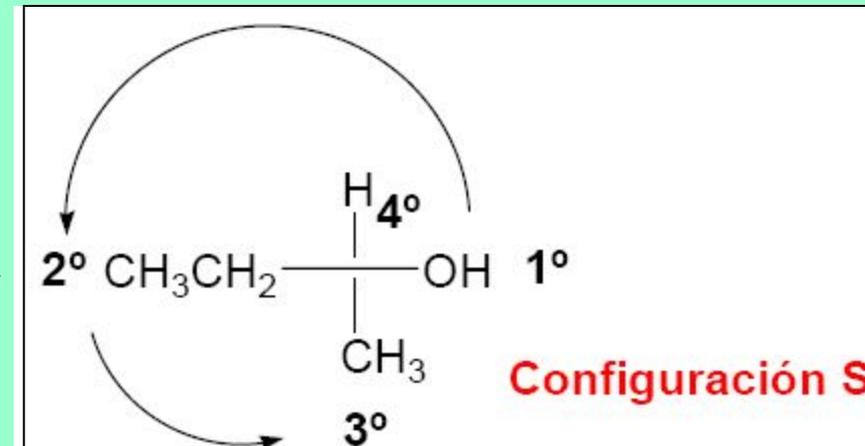
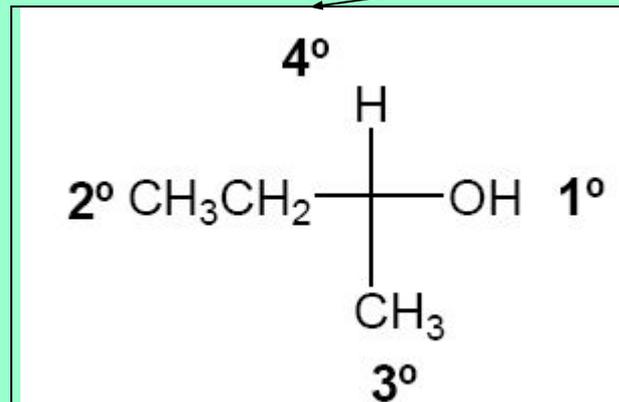


Construir proyección
Fischer



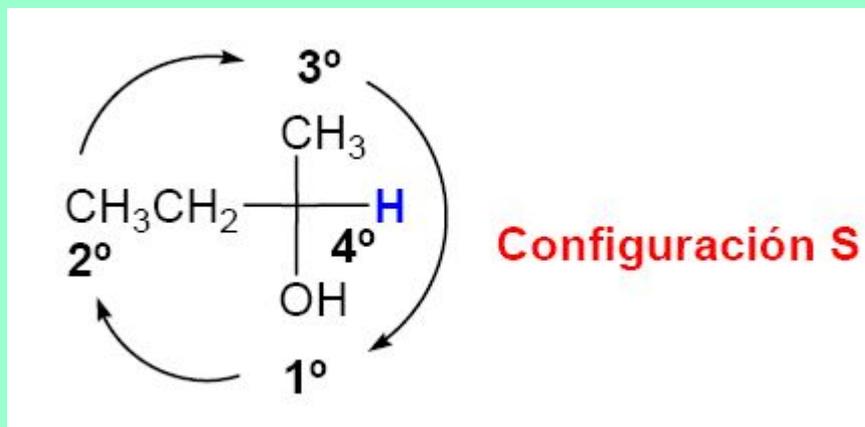
Determinar
configuración

Asignar prioridad

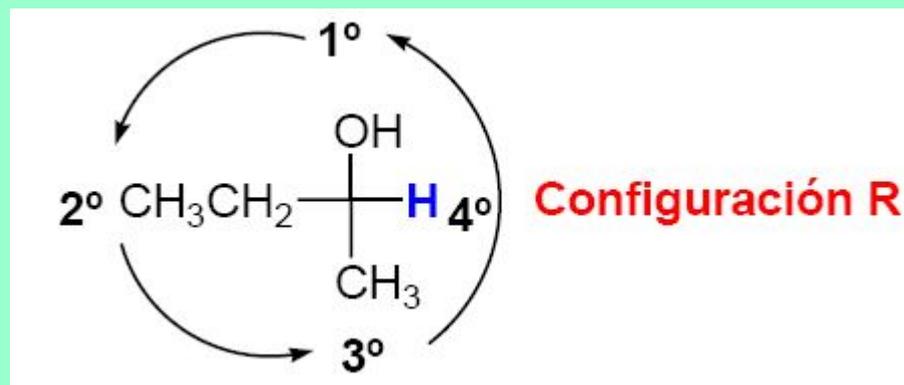


Si el último grupo en prioridad está en la vertical y la unión 1→2→3 va en sentido antihorario la configuración del estereocentro es S, o R si el sentido es horario.

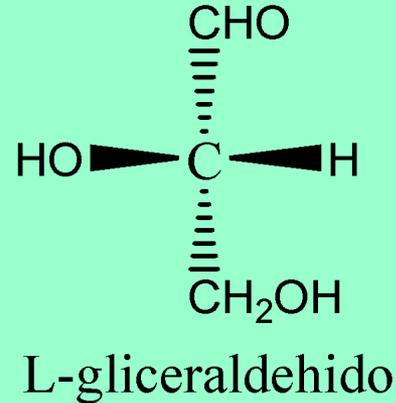
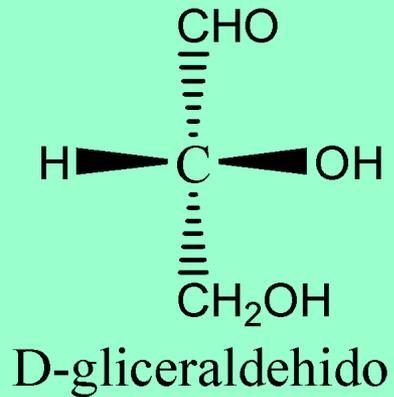
Si el último grupo en prioridad está en la horizontal y la unión 1 → 2 → 3 va en sentido R la configuración del estereocentro es opuesta, o sea, S



Si el último grupo en prioridad está en la horizontal y la unión 1 → 2 → 3 va en sentido S la configuración del estereocentro es opuesta, o sea, R.



CONFIGURACIÓN RELATIVA D y L



La configuración D-L solamente indica que el compuesto tiene la misma configuración que el D ó L gliceraldehído (con el OH hacia la derecha o hacia la izquierda, respectivamente).