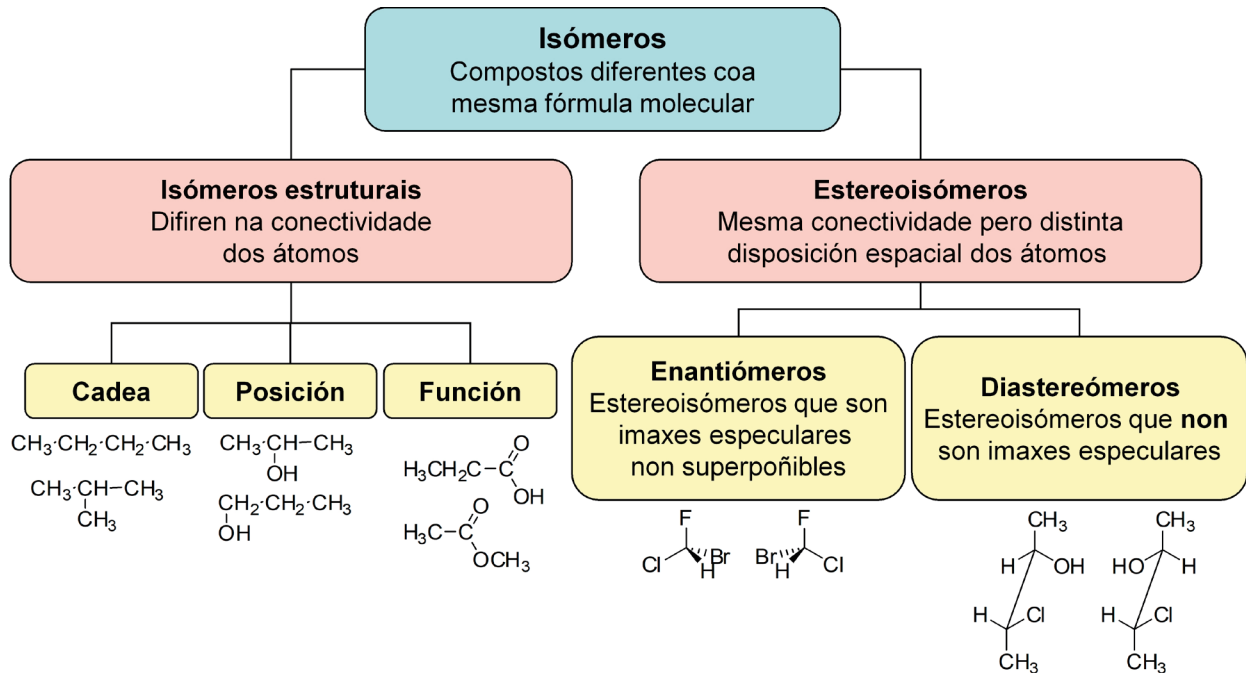


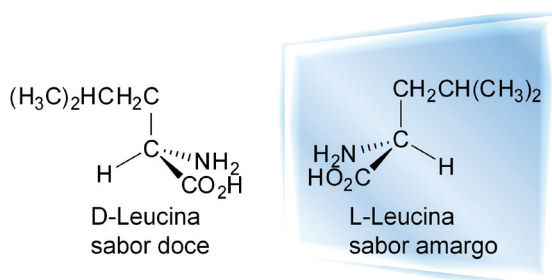
### A isomería nos compostos orgánicos



### Compostos quirais

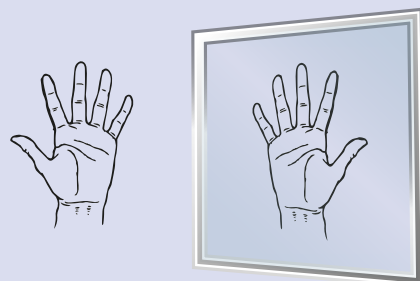
Os isómeros recoñécense porque teñen unha ou máis propiedades (físicas, químicas ou biolóxicas) distintas.

É o caso do aminoácido leucina, do que existen dous isómeros. Ambos teñen a mesma fórmula estrutural e os mesmos puntos de fusión e de ebulición, mais un deles ten sabor doce e o outro, lixeiramente amargo. Polo tanto, trátase de compostos diferentes. A representación en tres dimensións de ambas as leucinas permite apreciar a diferenza entre elas: presentan distinta disposición espacial dos catro substituíntes unidos ao carbono contiguo ao grupo carboxilo.



### A molécula quiral non é superpoñible coa súa imaxe especular.

Esta propiedade non só a presentan as moléculas, senón tamén moitos obxectos: as mans, os parafusos, as cunchas mariñas, os paus de golf. De feito, esta clase de compostos chámanse quirais, termo procedente do grego *kheir*, que significa *man*.



### Obxectos quirais

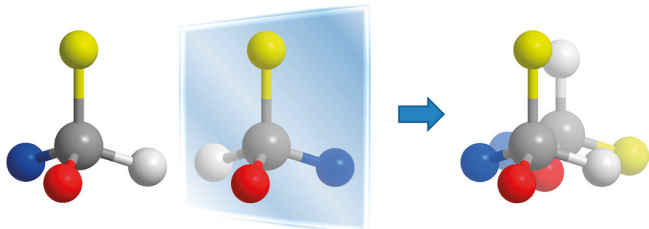


### Obxectos aquirais



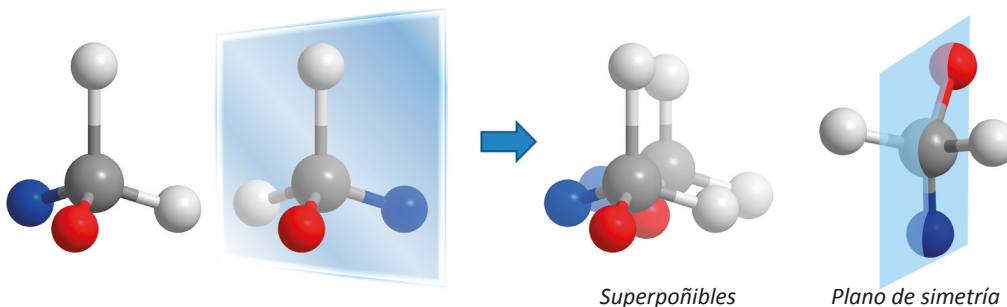
## Compostos cun carbono asimétrico

O caso máis sinxelo de composto quirál corresponde a unha molécula que contén un carbono asimétrico, tamén chamado estereocentro, que é un carbono con catro substituíntes diferentes (representáanse cunha cor distinta).



**Enantiómeros:** Estereoisómeros que son imaxes especulares non superpoñibles

Unha *molécula aquiral* é superpoñible coa súa imaxe especular. Sempre presenta un centro ou un plano de



Superpoñibles

Plano de simetría

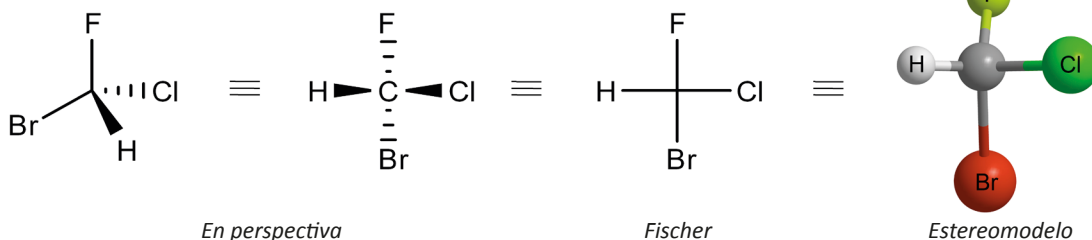
Os enantiómeros nunca son superpoñibles. Para transformar un composto no seu enantiómero cómpre romper e volver formar enlaces.

simetría, por exemplo, cando dous ou máis substituíntes son iguais (amósanse coa mesma cor).

### IMPORTANTE!

*Todos os compostos que teñen só un carbono asimétrico son quirais.*

## Representación dos estereoisómeros



En perspectiva

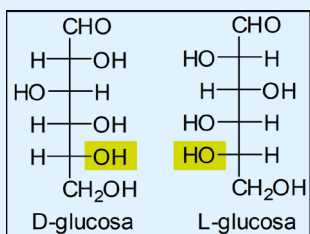
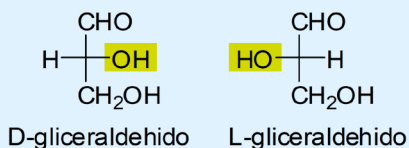
Fischer

Estereomodelo

## Nomenclatura

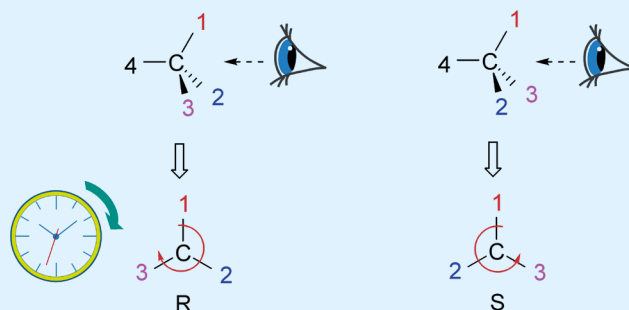
### Nomenclatura D, L

Baseada na molécula de gliceraldehído. Emprégase principalmente nos azucres e nos aminoácidos.



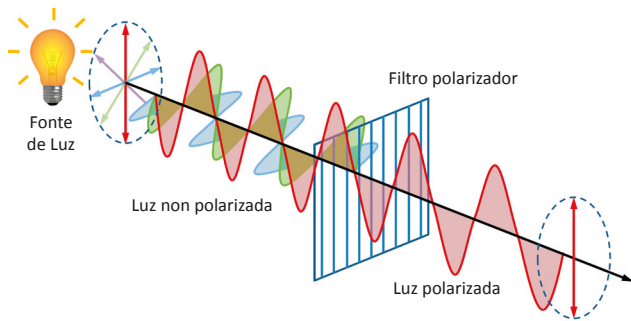
### Sistema R, S

Baséase na asignación de prioridades mediante números aos catro substituíntes do estereocentro (1>2>3>4), de acordo cunhas regras preestablecidas. A seguir oríntase a molécula de forma que o substituínte de menor prioridade (4) quede cara a atrás, e os outros tres míranse como se fose un volante. Se a orde 1→2→3 segue o sentido das agullas do reloxo, daquela é R; se é en sentido contrario, entón é S.

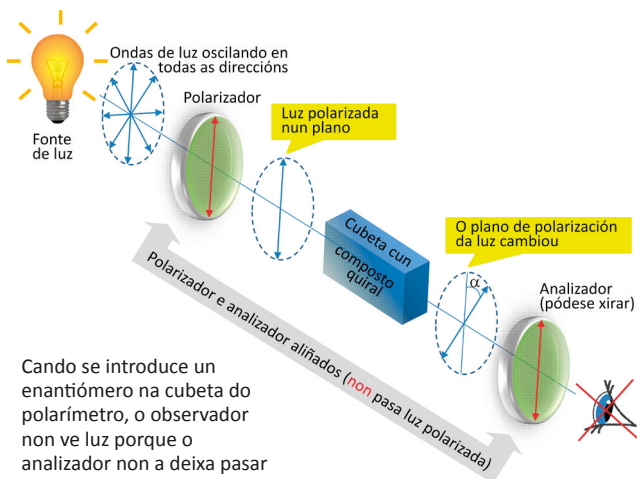


## Actividade óptica

Segundo a Física clásica, a luz é un movemento ondulatorio no que as oscilacións se producen en todas as direccións do espazo. A luz pódese polarizar nun único plano utilizando filtros.



### Esquema dun polarímetro



Cando se introduce un enantiómero na cubeta do polarímetro, o observador non ve luz porque o analizador non a deixa pasar

O ángulo con que hai que xirar o analizador para que pase a luz, coincide co ángulo con que xira o plano de polarización da luz, e denomínase **rotación óptica do composto**, que se representa por  $\alpha$ .

Os compostos quirais desvían o plano de polarización da luz:

- Os chamados dextroiros ou dextrorrotatorios, indícanse co prefixo (+), desvíanos cara á dereita.
- Os chamados levoiros ou levorrotatorios, indícanse co prefixo (-), desvíanos cara á esquerda.

*Un composto aquiral non desvía o plano de polarización da luz.*

A rotación óptica  $\alpha$  depende de varios factores, polo que é necesario definir a **rotación óptica específica  $[\alpha]$** , que é unha constante física, do mesmo xeito que o son os puntos de fusión, ebulición, densidade,  $pK_a$ .

$[\alpha]$ : rotación específica

$\alpha$ : rotación óptica observada

$l$ : lonxitude da cubeta en dm

$c$ : concentración da mostra en g/mL

$\lambda$ : lonxitude de onda,  $D = 589 \text{ nm}$

$t$ : temperatura,  $^{\circ}\text{C}$

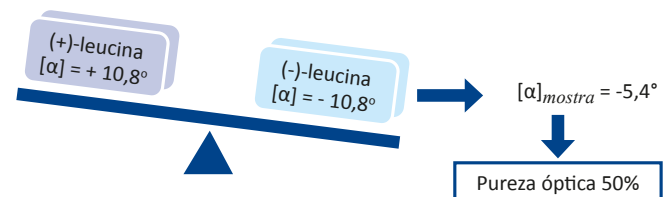
$$[\alpha]_{\lambda}^t = \frac{\alpha}{c \cdot l}$$

Os enantiómeros dun composto teñen o mesmo valor absoluto da rotación óptica específica, pero signos opostos.

### Pureza óptica

Calquera mestura dos dous enantiómeros ten unha rotación óptica (en valor absoluto) menor que a dun enantiómero puro. Este valor (medido experimentalmente no polarímetro) é de utilidade para determinar a pureza óptica do composto.

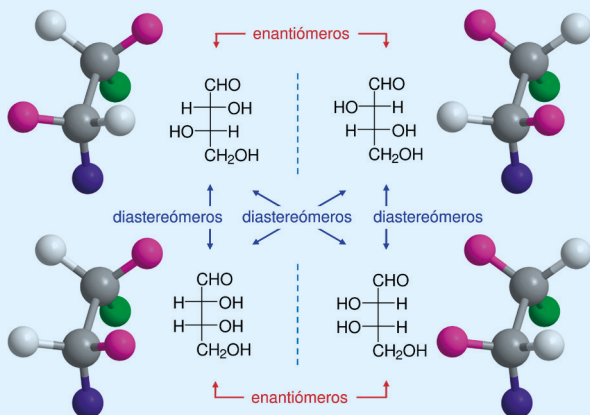
$$\text{Pureza óptica (\%)} = \frac{[\alpha]_{\text{mostra}}}{[\alpha]_{\text{enantiómero puro}}} \cdot 100$$



## Compostos con máis dun estereocentro

Un composto que presente  $n$  carbonos asimétricos ten como **máximo**  $2^n$  estereoisómeros.

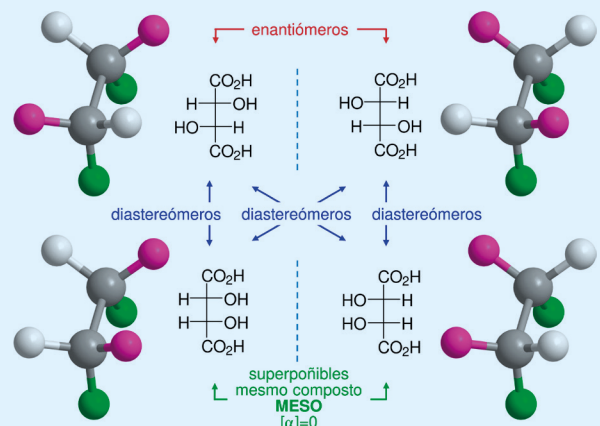
A tetrosa é un azucre con dous carbonos asimétricos e un total de **catro** estereoisómeros:



**Diastereómeros:** Estereoisómeros que non son imaxes especulares.

As súas propiedades físicas son distintas, incluíndo a rotación óptica específica.

O ácido tartárico é un composto con dous carbonos asimétricos, pero só ten **tres** estereoisómeros:

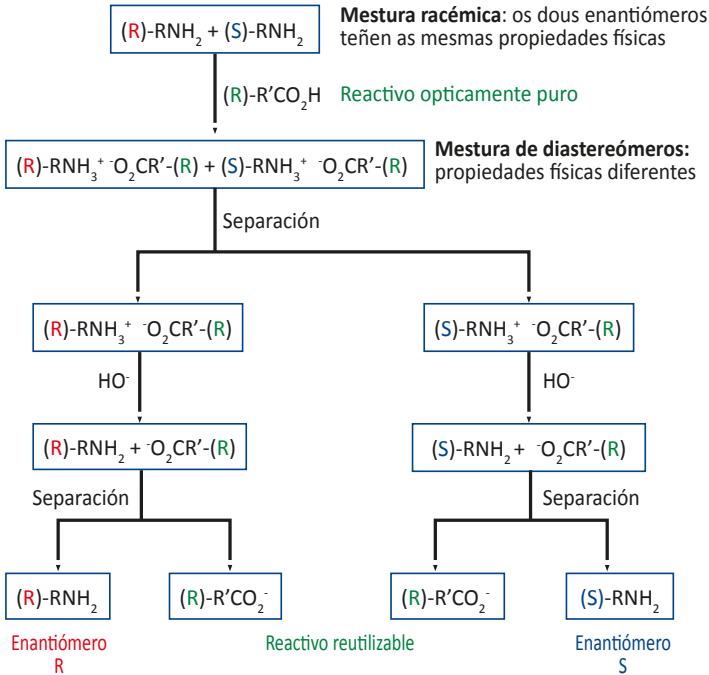


**Compostos meso:** teñen carbonos asimétricos pero son ópticamente inactivos, xa que son aquirais (teñen plano de simetría).

## Mesturas racémicas e a súa resolución

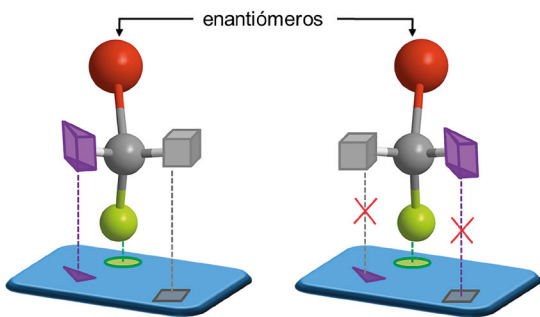
A mestura racémica é unha mestura dos dous enantiómeros en proporcións equimoleculares, que non xira o plano da luz polarizada. Como as propiedades físicas dos enantiómeros son idénticas, a súa separación require estratexias baseadas na formación temporal de interaccións diastereoméricas:

1. Por formación de sales diastereoméricas.



## Actividade biolóxica

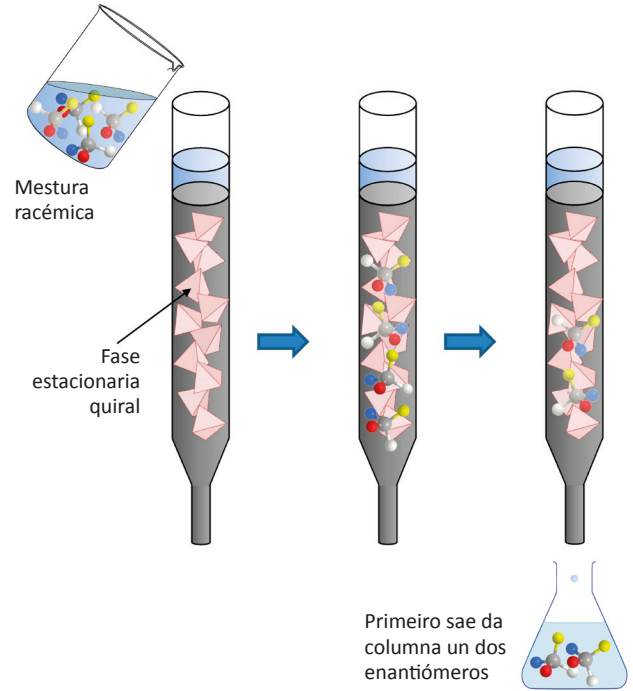
Os centros activos dos enzimas son quirais e, por tanto, interactúan de maneira diferente cun ou outro dos enantiómeros; é dicir, os enzimas son estereoespecíficos. Este fenómeno é doado de entender co modelo representado na figura, na que se pode observar que un dos dous enantiómeros (o da esquerda) encaixa perfectamente co centro activo, mentres que o outro, non.



A natureza seleccionou un único isómero. Así, a maioría dos azucres naturais teñen configuración *D*, mentres que os aminoácidos teñen configuración *L*. As proteínas que conteñen tanto aminoácidos *D* como *L* non se pregan ben e, xa que logo, non poden realizar ben a súa función catalizadora.

O enantiómero *S* da talidomida é un fármaco que resultou ser teratóxeno e provocou que naceran miles de nenos e nenas con malformacións.

2. Cromatografía quiral: Baséase na distinta afinidade dos enantiómeros por un adsorbente quiral.



3. Enzimática. Moitos organismos vivos, como por exemplo os lévedos, reaccionan unicamente cun enantiómero e deixan o outro inalterado.



Artigo no xornal ABC, 3/10/2017: "Talidomida: o rexurdimento dun medicamento maldito".

Exemplos de compostos con actividade diferente segundo se trate dun ou doutro enantiómero:

