

TEMA 3.

EL ENLACE COVALENTE

1. Orbitales atómicos.
2. Teoría de orbitales moleculares (OM).
3. El enlace en la molécula de metano.
4. La molécula de etano.
5. La molécula de etileno.
6. La molécula de acetileno.
7. Concepto de estereoquímica
8. Isomería geométrica.
9. Quiralidad: noción de centro estereoquímico.

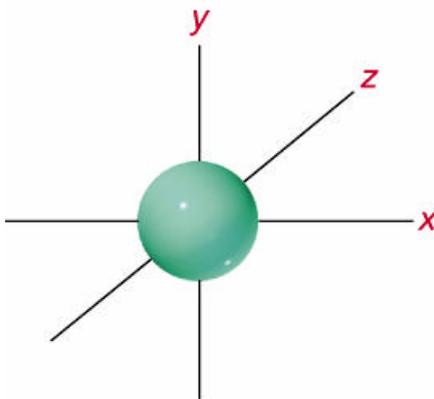
TEMA 3. EL ENLACE COVALENTE

1. Orbitales atómicos. 2. Teoría de orbitales moleculares (OM). 3. El enlace en la molécula de metano. 4. La molécula de etano. 5. La molécula de etileno. 6. La molécula de acetileno. 7. Concepto de estereoquímica. 8. Isomería geométrica. 9. Quiralidad: noción de centro esteroegénico.

1. Orbitales atómicos.

En química general suele estudiarse detenidamente el concepto de orbital, por tanto bastará con recordar que **orbital** es una región tridimensional alrededor del núcleo atómico donde existe mayor probabilidad de encontrar un electrón. El principio de incertidumbre de Heisenberg indica que la posición y el momento de un electrón no pueden conocerse simultáneamente. Esto significa que nunca podemos saber donde se encuentra el electrón pero sí podemos describir su posible localización. El contorno orbital indica la existencia de mas de un 90% probabilidad de encontrar al electrón en el espacio definido por dicho contorno.

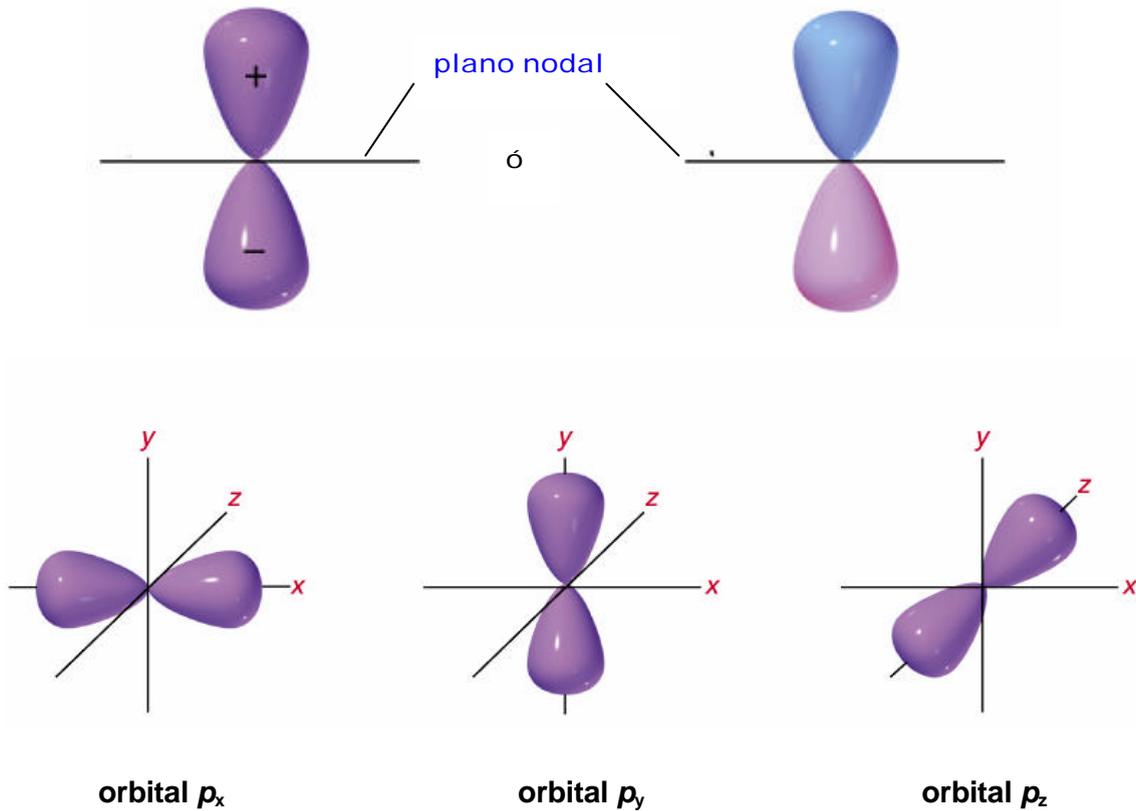
Según la mecánica cuántica, los electrones se colocan en regiones concéntricas al núcleo. Cada región, o nivel, contiene subregiones que son los orbitales atómicos. Cada orbital atómico tiene una energía característica que viene dada por la ecuación de Schrödinger. Así, la primera región contiene sólo al orbital s y consiste en una región esférica en cuyo centro se encuentra el núcleo¹.



orbital atómico 1s

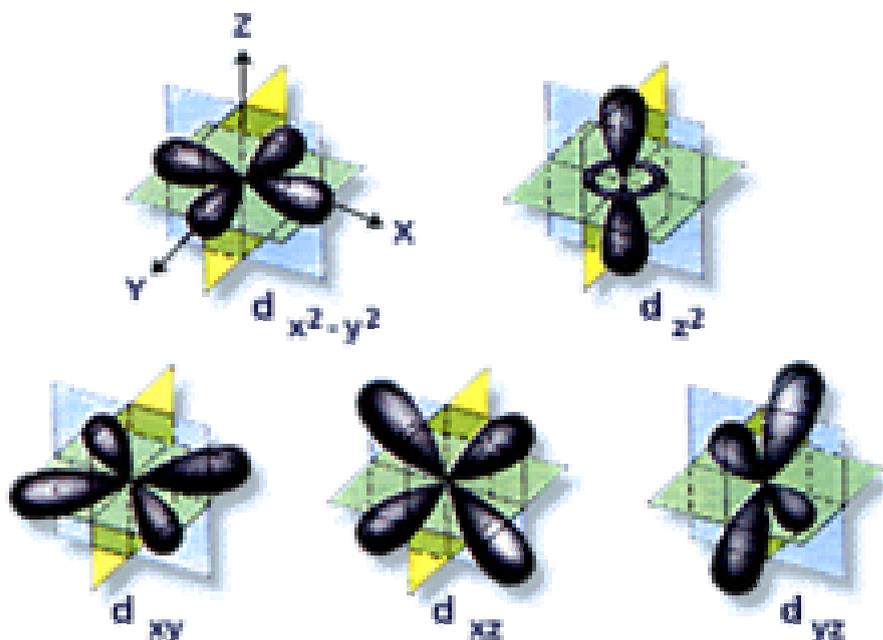
¹ El centro de la esfera que forma el orbital s corresponde a un NO

La segunda región contiene un orbital s (esférico) y 3 orbitales p , que son mutuamente perpendiculares entre sí. En la siguiente figura se indica la forma de cada uno de los orbitales $2p$. La representación de la derecha pone de manifiesto la disposición mutuamente perpendicular de los orbitales $2p$.



El tercer nivel cuántico posee un orbital s , 3 orbitales p y 5 orbitales d , cuya orientación se da en la siguiente figura:

Caracter direccional de los orbitales atómicos 3d



El cuarto nivel cuántico contiene un orbital s , 3 orbitales p , 5 orbitales d y 7 orbitales f .

2. Teoría de orbitales moleculares (OM)

Según la teoría de orbitales moleculares (OM), los enlaces covalentes de las moléculas se forman por solapamiento de orbitales atómicos, de manera que los nuevos orbitales moleculares pertenecen a la molécula entera no a un átomo sólo. Tal y como se verá más adelante, la geometría de una molécula depende de cada uno de los orbitales atómicos que participan en el solapamiento.

Para comprender mejor esta teoría describiremos primero el enlace en una molécula de H_2 .



En esta molécula el orbital $1s$ de uno de los átomos de hidrógeno se solapa con el orbital $1s$ del otro hidrógeno formándose un orbital molecular. La densidad electrónica del OM es mayor en la región de solapamiento. El enlace que se forma cuando dos orbitales s solapan se denomina enlace sigma (σ). Los electrones en un enlace σ se encuentran simétricamente distribuidos alrededor de un eje internuclear.

Durante la formación del enlace, los dos orbitales se acercan uno a otro y comienzan a solapar, liberándose energía a medida que el electrón de cada átomo es

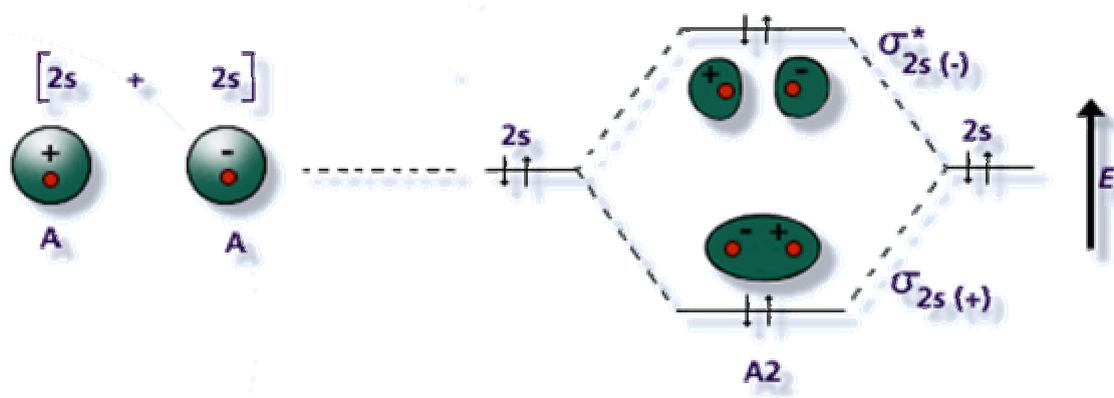
atraído por la carga positiva del núcleo del otro átomo. Cuanto mayor sea el solapamiento, mayor será el desprendimiento de energía y, por tanto, menor será la energía del Orbital Molecular (OM). Si el proceso de aproximación de los átomos continua, los núcleos atómicos pueden llegar a repelerse mutuamente, lo cual hace que la energía del sistema aumente. Esto significa que la máxima estabilidad (mínima energía) se alcanza cuando los núcleos se encuentran a una distancia determinada. Esta distancia es lo que se conoce con el nombre de longitud de enlace del nuevo enlace covalente.

Según la teoría de Orbitales Moleculares(OM) el número de éstos es igual al número de orbitales atómicos (OA) que se solapan. En el caso de la molécula de hidrógeno se solapan dos OA y por tanto se formarán dos nuevos OM. El OM de menor energía contiene a los dos electrones y mantiene a los dos átomos unidos, por lo que se denomina OM enlazante. Este orbital aparece cuando los dos OA están en fase (recuérdense las propiedades ondulatorias de los electrones).

El otro OM de la molécula de hidrógeno se forma cuando los dos OA que solapan no están en fase. Cuando esto ocurre los OA se cancelan mutuamente y se forma un nodo entre los dos núcleos. Este OM se denomina antienlazante y su energía es superior a la suma de las energías de los OA separados.

Siguiendo el principio de Aufbau y el de Pauli, los dos electrones que forman el enlace covalente de la molécula de hidrógeno ocupan completamente el OM menos energético, dando lugar a un enlace covalente y por tanto a una molécula estable.

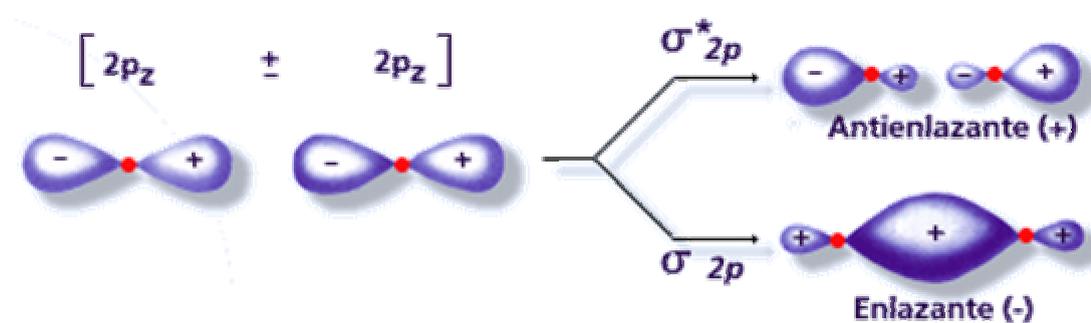
En la siguiente figura se describen los OM de la molécula de hidrógeno y sus niveles relativos de energía:



Formación de los OM en la molécula de hidrógeno

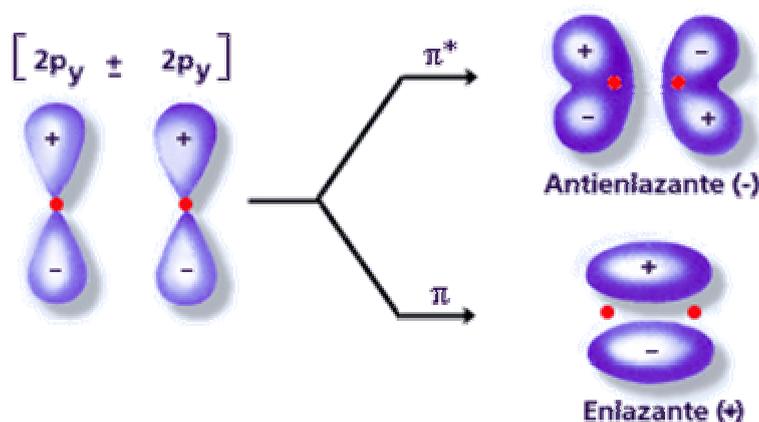
Otro ejemplo sencillo de la aplicación de la teoría de OM es el del enlace covalente de la molécula de flúor (F_2). En este caso el OM enlazante resulta del solapamiento de dos orbitales atómicos $2p$ de cada uno de los átomos de flúor. Al igual que los orbitales s , los orbitales p pueden solaparse de dos formas distintas. Si los dos orbitales p se encuentran sobre el mismo eje, y están en fase, se solapan frontalmente y se forma un OM enlazante que genera un enlace tipo sigma (σ). Si los lóbulos están desfasados se forma un OM antienlazante (σ^*), el cual se caracteriza porque los lóbulos que se encuentran entre los dos núcleos son muy pequeños y están en fases opuestas.

En la siguiente figura se describe gráficamente el proceso de formación de los OM σ y σ^* de la molécula de F_2 .



Formación de los OM en la molécula de flúor

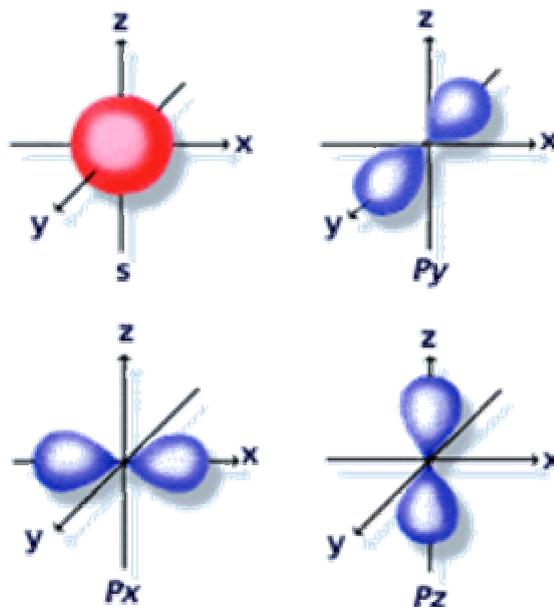
Cuando los orbitales p se encuentran en ejes paralelos, y están en fase, se solapan lateralmente y el OM enlazante da lugar a otro tipo de enlace covalente denominado π (pi). El OM π presenta el máximo de densidad electrónica a ambos lados de los ejes internucleares, tal y como se observa en la figura. Si los dos OA p se encuentran en ejes paralelos, pero no están en fase, se genera un orbital molecular antienlazante π^* .



3. El enlace en la molécula de metano.

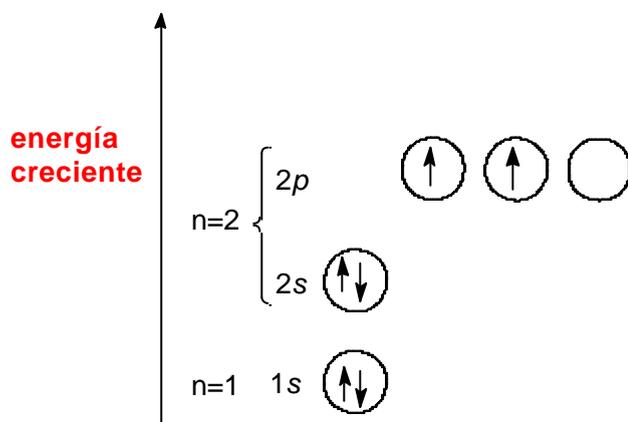
El alcano más simple es el metano, cuya fórmula molecular es CH_4 . Desde el siglo pasado se había demostrado mediante hechos experimentales que la forma del metano era tetraédrica. Sin embargo, la justificación de esta estructura no pudo hallarse hasta el desarrollo de la teoría mecanocuántica entre los años 1920 y 1930.

La configuración electrónica del átomo de carbono es $1s^2 2s^2 2p^2$. El contorno de densidad electrónica de los orbitales s y p se indica en la siguiente figura:



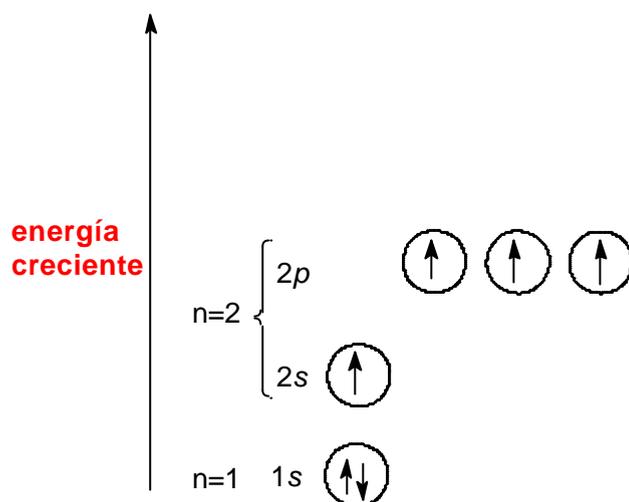
Orbitales atómicos del nivel cuántico 2 del átomo de carbono

Un átomo de carbono en su estado fundamental tendría dos electrones desapareados, tal y como se indica a continuación:



estado electrónico fundamental del carbono

Se debería esperar que en lugar de formar CH_4 , el carbono se uniera sólo a dos átomos de hidrógeno y formara CH_2 , dejando vacío un orbital $2p$. El CH_2 es una especie química conocida, llamada **carbeno**, pero es una sustancia muy reactiva y de tiempo de vida media muy corto. Por adición de 96 kcal/mol de energía a un átomo de carbono, uno de los electrones $2s$ puede promocionarse hasta alcanzar el orbital vacío $2p$, dando lugar a la configuración electrónica indicada a continuación:

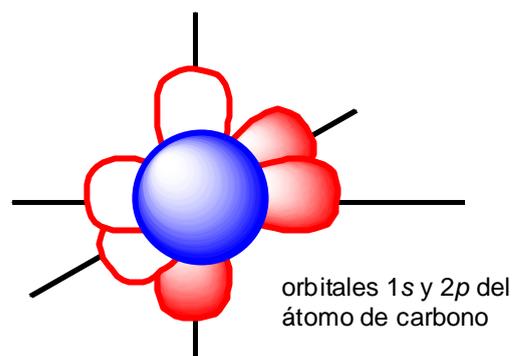
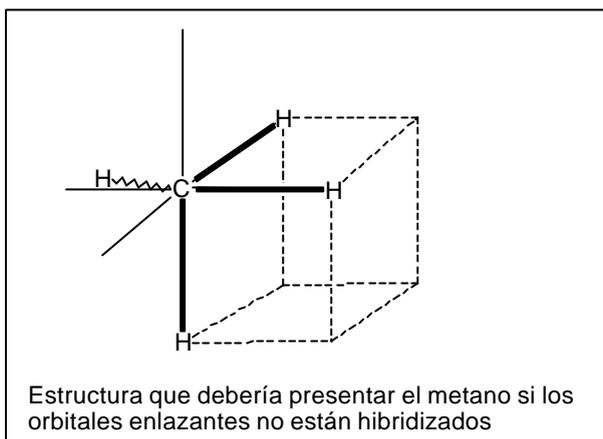


estado electrónico del átomo de carbono excitado

Al promocionar un electrón desde el orbital $2s$ al $2p$ el átomo de carbono tiene disponibles cuatro electrones para formar cuatro enlaces covalentes y de esta forma puede conseguir la configuración electrónica de gas noble.

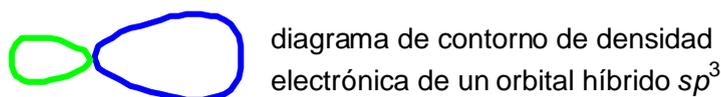
La formación de un enlace covalente produce un descenso de energía en el sistema, que en el caso de un enlace C-H se cifra en 87 kcal/mol. Por tanto, la formación de dos enlaces covalentes más en el átomo de carbono provocará un descenso de 174 kcal/mol de energía (2×87 kcal/mol), que compensa sobradamente los 96 kcal/mol que se requieren para promover al átomo de carbono desde el estado fundamental al estado excitado.

Este razonamiento explica por qué el átomo de carbono tiende a ser tetravalente en lugar de divalente. Sin embargo, no explica la forma tetraédrica de la molécula de metano. Si admitimos que el átomo de carbono en la molécula de metano participa con el orbital $2s$ y los tres orbitales $2p$, hay que concluir que se formarán tres enlaces covalentes por solapamiento $\text{C}_{2p}\text{-H}_{1s}$, y el cuarto enlace covalente se formará por solapamiento $\text{C}_{2s}\text{-H}_{1s}$. Esto significaría que tres de los ángulos H-C-H serían de 90° , y los otros quedarían indeterminados, tal y como se representa a continuación:



El sistema de un orbital $2s$ y tres orbitales $2p$, mutuamente perpendiculares, es una solución satisfactoria aproximada para la ecuación de Schroedinger para la capa $n=2$, pero pueden formularse combinaciones lineales de estos cuatro orbitales que también sean soluciones satisfactorias para la ecuación de Schroedinger. Matemáticamente está permitido combinar los orbitales $2s$ y $2p$ de cualquier modo, con la condición de que en la formación de los cuatro orbitales nuevos se empleen exactamente un orbital s y tres p . Una forma de llevar a cabo tal combinación consiste en formar cuatro orbitales nuevos, cada uno de los cuales tiene $\frac{1}{4}$ de carácter s y $\frac{3}{4}$ de carácter p . Los cuatro orbitales híbridos son entonces equivalentes entre sí y, teniendo en cuenta que contienen triple carácter p que s , se les denomina híbridos sp^3 .

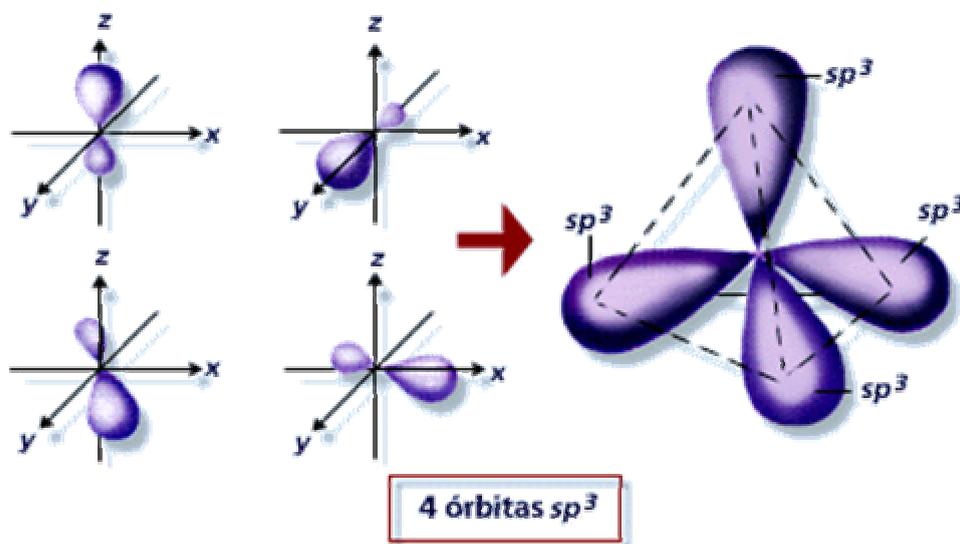
El contorno de densidad electrónica de un orbital sp^3 presenta dos lóbulos, como un orbital p , pero en este caso los lóbulos son bastante desiguales en tamaño.



Para formar un enlace fuerte es necesario que los electrones estén situados entre los núcleos de los átomos. Un orbital sp^3 puede situar mucha más densidad electrónica, en una dirección determinada, que la que sitúa un orbital s o un orbital p . Por consiguiente, un enlace covalente que se forme con la participación de un orbital sp^3 del átomo de carbono será más fuerte que un enlace covalente en el que participe un orbital p o un orbital s .

La energía de un enlace covalente que se forma mediante el solapamiento entre el orbital híbrido sp^3 del carbono y el orbital $1s$ del hidrógeno es de 103 kcal/mol, mientras que los enlaces covalentes correspondientes $C_{2p}-H_{1s}$ y $C_{2s}-H_{1s}$ tienen una energía de 60 kcal/mol y 80 kcal/mol.

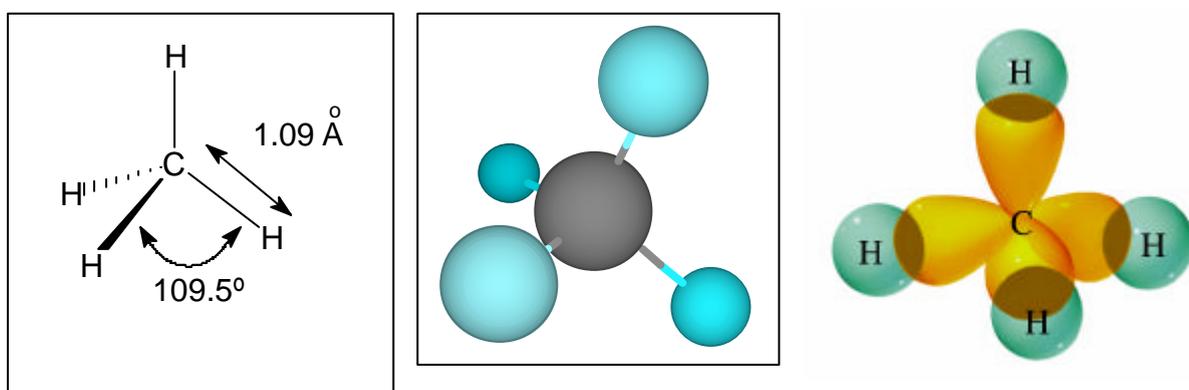
Los cuatro orbitales híbridos sp^3 del carbono se sitúan en direcciones tales que forman entre ellos ángulos de 109.5° , como si se dirigieran hacia los vértices de un tetraedro regular:



Formación de los orbitales híbridos sp^3

Los orbitales híbridos sp^3 dan la mejor explicación para la formación de enlaces en los hidrocarburos saturados porque el átomo de carbono tiene la misma energía, tanto si está hibridizado como si no lo está, pero la configuración hibridizada puede formar enlaces más fuertes. Además, la geometría tetraédrica permite alejar lo máximo posible a los núcleos de los cuatro átomos de hidrógeno, lográndose de esta forma disminuir las interacciones desestabilizantes que se establecen entre los cuatro núcleos cargados positivamente.

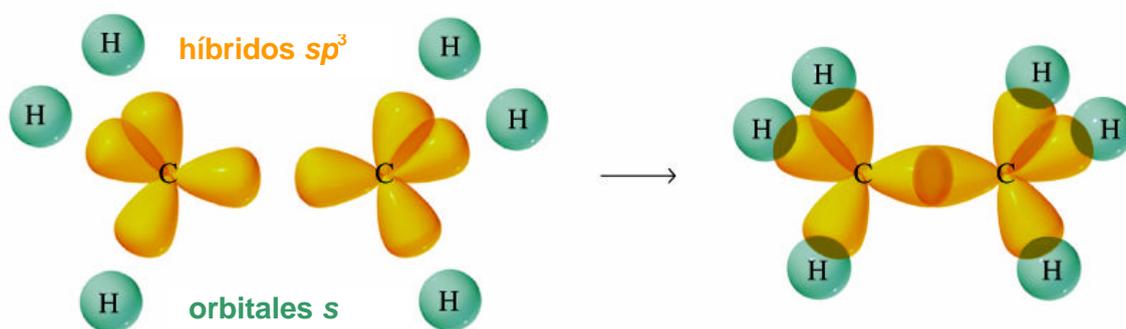
En conclusión, la participación de los orbitales híbridos sp^3 permite explicar la forma de la molécula del metano, que es un tetraedro perfecto con distancias de enlace C-H de 1.09 \AA y ángulos de enlace de 109.5° , tal y como se indica en las figuras que se dan a continuación:



Distancias y ángulos de enlace en la molécula de metano

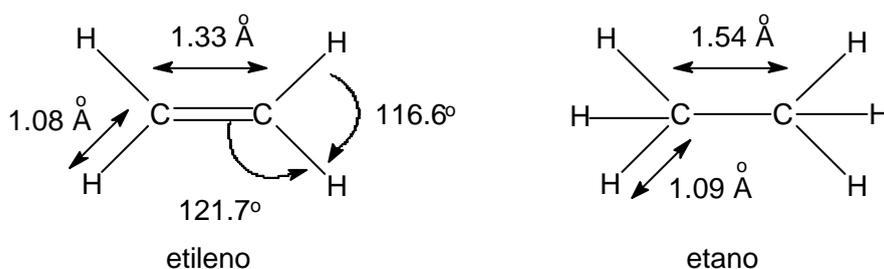
4. La molécula de etano.

El etano es un hidrocarburo de fórmula molecular C_2H_6 . Su estructura se puede explicar admitiendo que los dos átomos de carbono presentan hibridación sp^3 , de manera que el enlace covalente C-C se forma por solapamiento de dos orbitales híbridos sp^3 , uno de cada átomo de carbono, quedando en cada uno otros tres orbitales híbridos para solapar con los orbitales s de los seis átomos de hidrógeno. Como en el caso del metano cada átomo de carbono se sitúa en el centro de un tetraedro cuyos vértices lo ocupan ahora tres átomos de hidrógeno y el otro carbono.

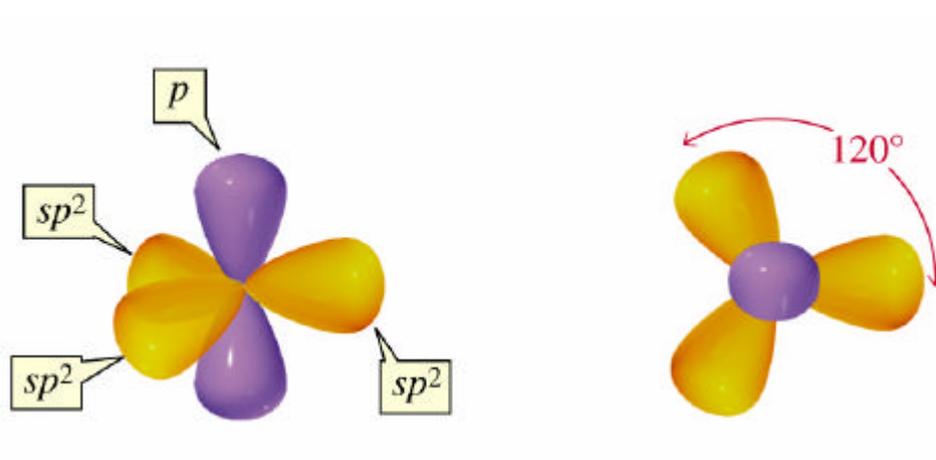
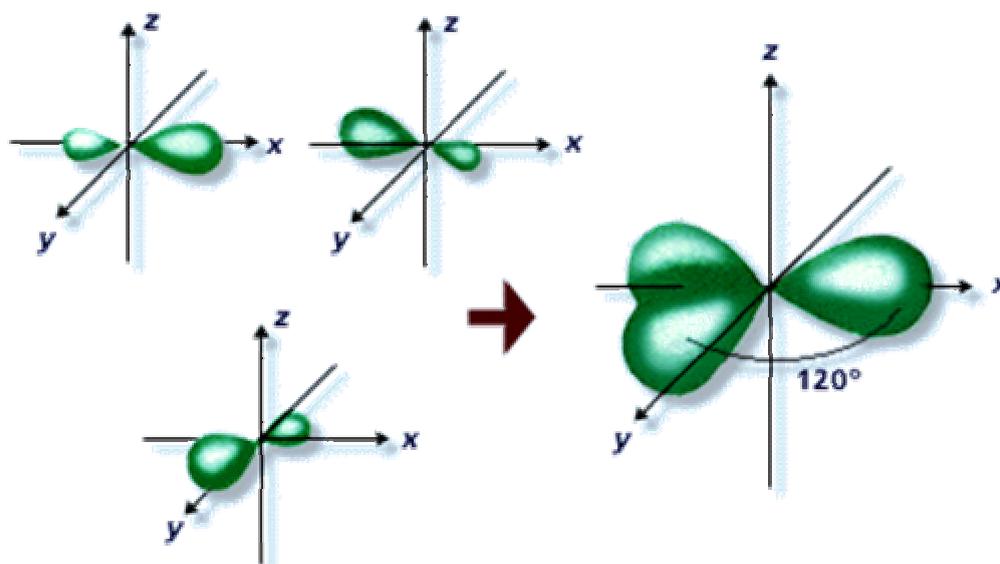


5. La molécula de etileno.

El concepto de hibridación también puede explicar la formación de enlaces múltiples en las moléculas orgánicas. Por ejemplo, el etileno, cuya fórmula molecular es, es una molécula plana con una longitud de enlace C-C de 1.33 \AA , menor que la longitud del enlace simple C-C del etano, que es de 1.54 \AA . La longitud del enlace C-H en el etileno es de 1.08 \AA , también ligeramente menor que el enlace C-H del etano, que es de 1.09 \AA . Los ángulos de enlace de C-C-H y H-C-H en el etileno son de 121.7° y 116.6° respectivamente:



Estas distancias y ángulos de enlace se pueden explicar admitiendo que los dos átomos de carbono que forman el enlace C-C de la molécula de etileno presentan una hibridación sp^2 . La combinación de un orbital $2s$ con 2 orbitales $2p$ genera tres nuevos orbitales híbridos denominados sp^2 , y que contienen un 33.33% de carácter s y un 66.66% de carácter p . Los tres orbitales sp^2 son idénticos y se encuentran en un plano formando un ángulo de 120° entre ellos. El orbital p libre, que no se ha empleado en el proceso de hibridación se encuentra colocado perpendicular al plano que contiene a los tres híbridos sp^2 . En la siguiente figura se indica la forma y orientación de los orbitales híbridos sp^2 .



vista lateral

vista superior

Híbridos sp^2 de la molécula de etileno

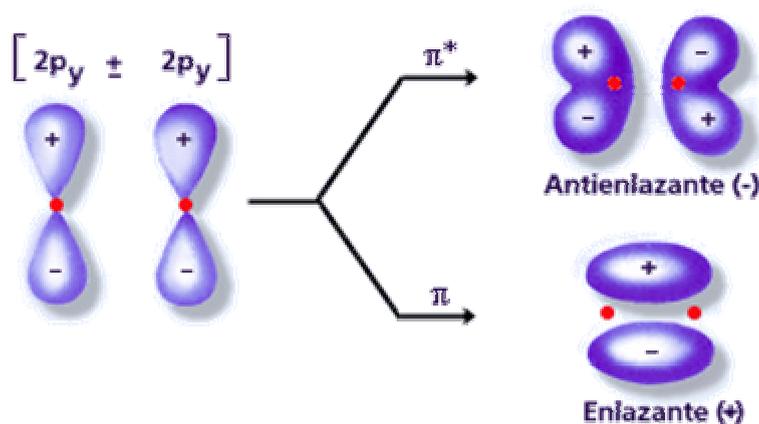
El solapamiento frontal de dos de los híbridos sp^2 genera un enlace sigma (σ) carbono-carbono. Sin embargo, cada átomo de carbono contiene todavía un orbital $2p$ no hibridizado. El orbital $2p$ consta de dos lóbulos y a cada uno se le da un signo que representa el signo algebraico de la función de onda en las diferentes regiones. Los signos de la función de onda no representan cargas. Indican que la función de onda de un orbital $2p$ tiene valor cero en el átomo de carbono. A esto se le denomina un nodo. Los nodos son puntos que marcan un cambio de signo de la función de onda. Para que los dos orbitales p se recubran eficazmente, deben estar orientados paralelamente entre sí y perpendicularmente a la estructura del enlace σ , y además el signo de la función de onda tiene que coincidir. Para que esto ocurra, la estructura de los enlaces σ tiene que ser coplanar de manera que los seis núcleos atómicos implicados en el enlace de la molécula de etileno tienen que estar situados en el mismo plano. En este caso, los dos orbitales paralelos p están lo suficientemente cerca y pueden solaparse lateralmente dando lugar a un enlace π :

De hecho, el solapamiento lateral de los dos orbitales p da lugar a dos nuevos orbitales moleculares el π y el π^* .

a) Si los dos orbitales $2p$ que se solapan están en fase se forma el orbital molecular enlazante π .

b) Si los dos orbitales $2p$ que se solapan no están en fase se forma el orbital molecular antienlazante π^* .

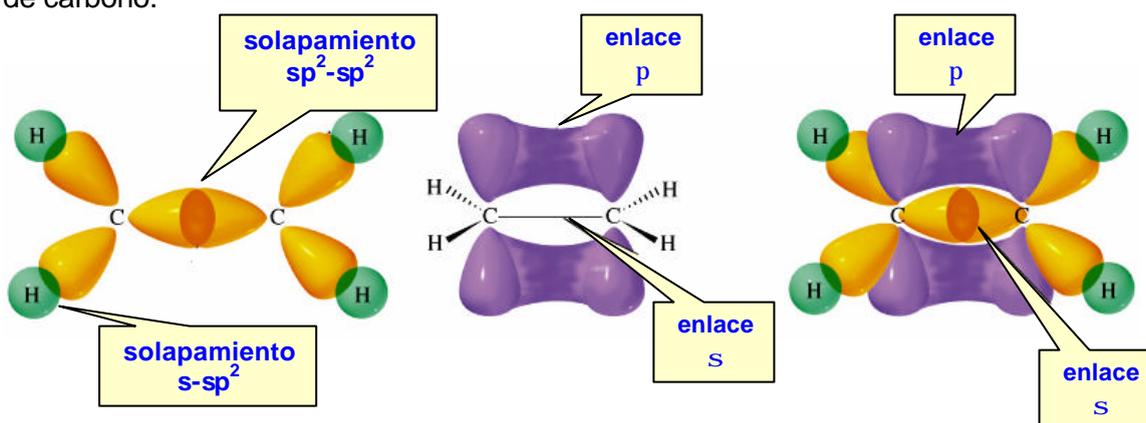
En la siguiente figura se describe la formación de los orbitales moleculares π y π^* por interacción entre los dos orbitales atómicos p .



En el estado fundamental de un alqueno, los dos electrones que forman el enlace π entre los átomos de carbono se sitúan en el orbital molecular enlazante π .

El solapamiento de los orbitales p es menos eficaz que el solapamiento frontal sp^2-sp^2 , que forma el enlace σ . Por consiguiente un enlace π es más débil que un enlace σ .

La longitud del enlace C-H es menor en el etileno que en el etano por dos razones: Primera, el enlace σ del etileno está formado por el solapamiento de dos orbitales sp^2 del carbono (33.3% de carácter s), mientras que el enlace σ en el etano está formado por el solapamiento de dos orbitales sp^3 (25% de carácter s). Segunda, el solapamiento de los orbitales p que forman el enlace π aproxima a los dos átomos de carbono.



El enlace C-H se forma por solapamiento de dos orbitales híbridos sp^2 con el orbital $1s$ del H dando lugar a un enlace de tipo σ , tal y como hemos visto antes.

Uno de los enlaces C-C se forma por solapamiento de un orbital híbrido sp^2 de uno de los C con otro sp^2 del otro C. De este modo también se generan dos OM uno enlazante que da lugar a un enlace tipo σ y el otro antienlazante que estará vacío.

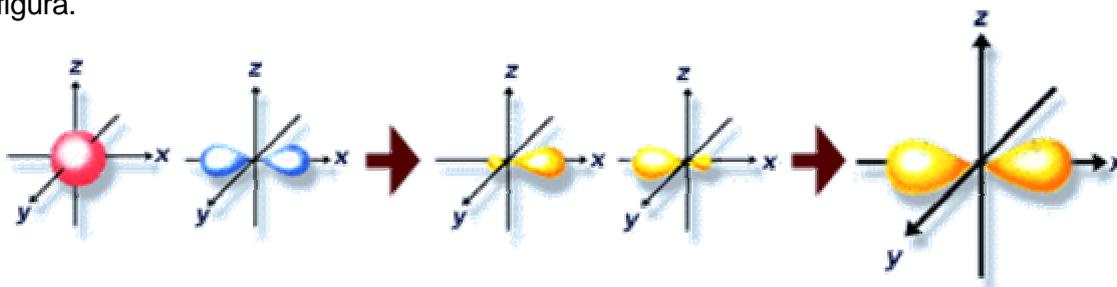
El segundo enlace C-C se forma por solapamiento de los orbitales π que quedan en cada uno de los átomos de carbono. Como estos orbitales se encuentran en planos paralelos su solapamiento da lugar a un enlace π .

6. La molécula de acetileno.

El acetileno es un gas de fórmula molecular C_2H_2 . En este compuesto cada átomo de carbono sólo está unido a otros dos átomos. La mejor forma de explicar este tipo de unión es suponer que cada átomo de carbono presenta una hibridación sp . Los orbitales híbridos sp se forman por combinación de un orbital atómico $2s$ con un orbital atómico $2p$, quedando sin hibridizar los otros dos orbitales atómicos $2p$.

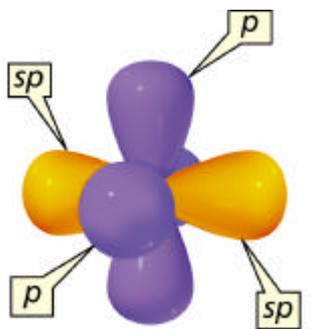
Para disminuir la repulsión entre los electrones de los orbitales híbridos sp éstos se colocan en el mismo plano formando un ángulo de 180° entre ambos. Por tanto

adoptan una disposición lineal en el espacio, tal y como se indica en la siguiente figura.



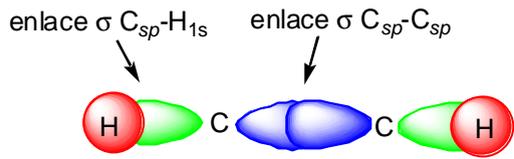
Formación de dos orbitales híbridos sp por combinación de un orbital s con un orbital p

Por otro lado, los dos orbitales atómicos $2p$ se colocan perpendiculares entre sí y perpendiculares al plano que contiene los dos orbitales híbridos sp .

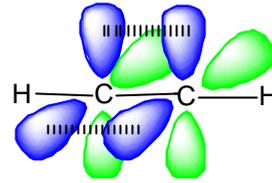


El enlace C-H del acetileno se forma por solapamiento de un orbital híbrido sp con el orbital $1s$ del H dando lugar a un enlace de tipo σ . Por otro lado, los dos átomos de carbono de la molécula de acetileno se mantienen unidos por tres enlaces. Uno de los enlaces C-C se forma por solapamiento entre los orbitales híbridos sp de cada átomo de carbono. En realidad, este solapamiento genera dos nuevos orbitales moleculares: uno enlazante que da lugar a un enlace tipo σ y el otro antienlazante que estará vacío y será de tipo σ^* .

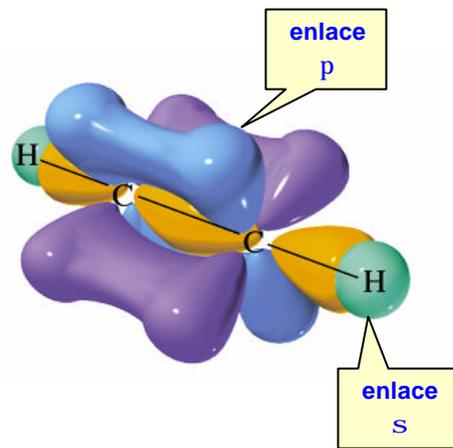
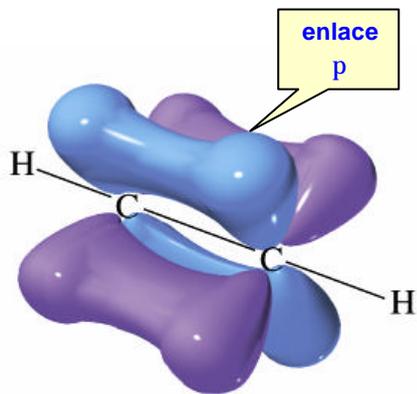
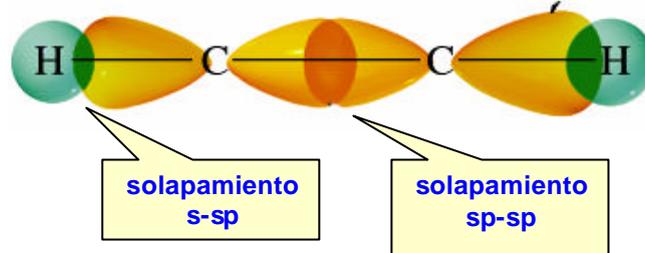
Los otros dos enlaces C-C se forman por solapamiento de los orbitales p que quedan en cada uno de los dos átomos de carbono de la molécula de acetileno. Como estos orbitales se encuentran en planos paralelos su solapamiento da lugar a un enlace de tipo π . Así pues, el enlace C-C de la molécula de acetileno es un triple enlace, y puede considerarse como un enlace σ rodeado de un cilindro de densidad electrónica π .



sistema de orbitales s del acetileno



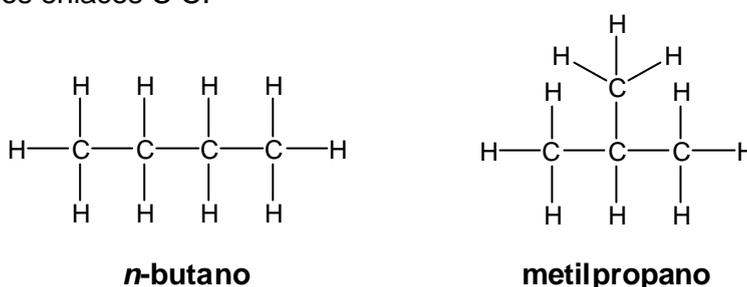
sistema de orbitales p del acetileno



7. Concepto de estereoquímica.

Dos compuestos con igual fórmula molecular pero con propiedades físicas y/o químicas diferentes se denominan isómeros. Los isómeros se pueden dividir en dos clases principales:

Isómeros constitucionales o estructurales, que son los que difieren en el orden de los enlaces, es decir se enlazan diferentes átomos entre sí. Por ejemplo, el *n*-butano y el metilpropano, que son dos isómeros estructurales con fórmula molecular C_4H_{10} . En el *n*-butano hay dos carbonos, los de los extremos de la cadena, que sólo tienen un enlace C-C, mientras que los dos carbonos centrales presentan dos enlaces C-C. Sin embargo, en el 2-metilpropano hay tres carbonos con un enlace C-C y un carbono con dos enlaces C-C.



Estereoisómeros, que son isómeros que sólo se diferencian en la orientación de sus átomos en el espacio. Hay dos clases de estereoisómeros:

a) *Conformacionales*, o *confórmers*, que son aquellos que pueden interconvertirse rápidamente a temperatura ambiente y no pueden separarse.

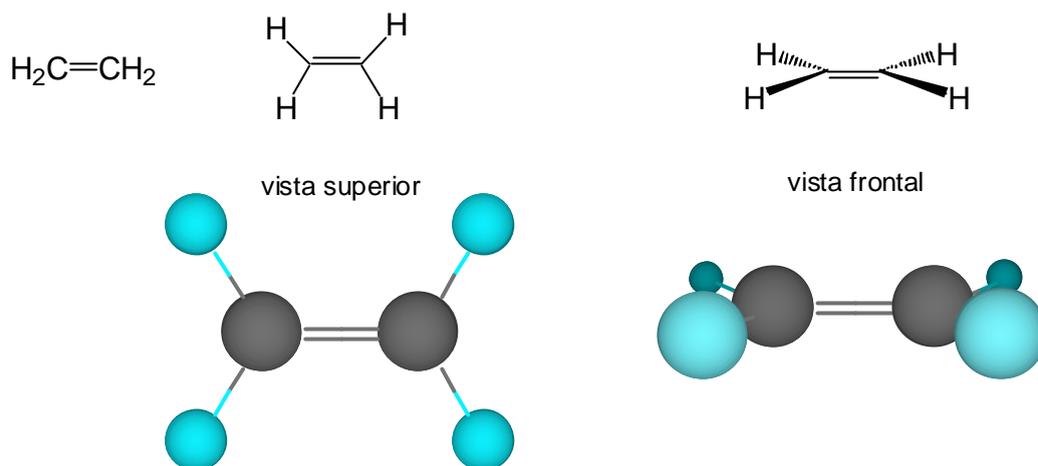
b) *Isómeros configuracionales*, que no pueden interconvertirse y, por tanto, pueden separarse. Se pueden dividir en dos clases:

Isómeros geométricos, que son los que difieren en la posición relativa de los grupos alrededor de un doble enlace.

Isómeros ópticos, que son imágenes especulares uno de otro no superponibles.

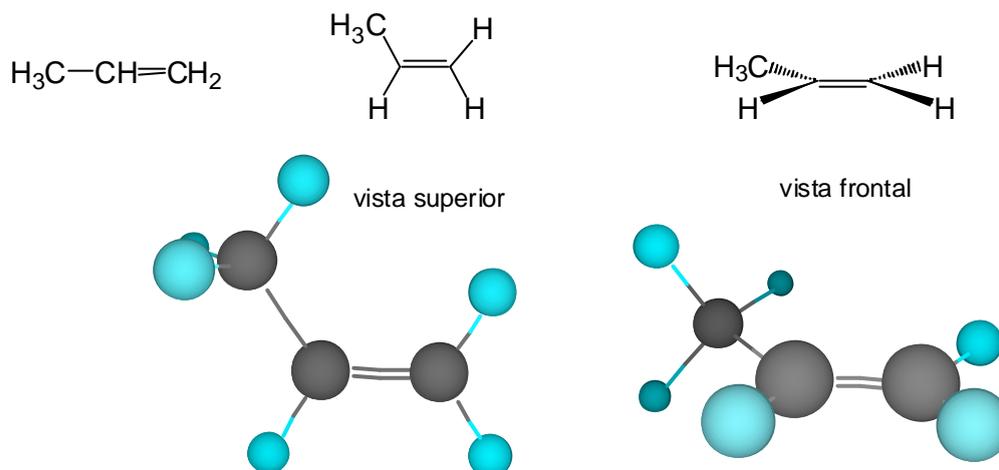
8. Isomería geométrica.

El doble enlace de los alquenos se representa mediante una doble línea que une a los dos átomos de carbono olefínicos. La orientación de los orbitales sp^2 y el solapamiento de los orbitales p en el etileno obliga a colocar a los cuatro átomos que componen esta olefina en el mismo plano. En el esquema que aparece a continuación se indican varias representaciones de Lewis del etileno, así como las correspondientes representaciones en el modelo de varillas y bolas. La vista superior pone de manifiesto la planaridad de este compuesto.



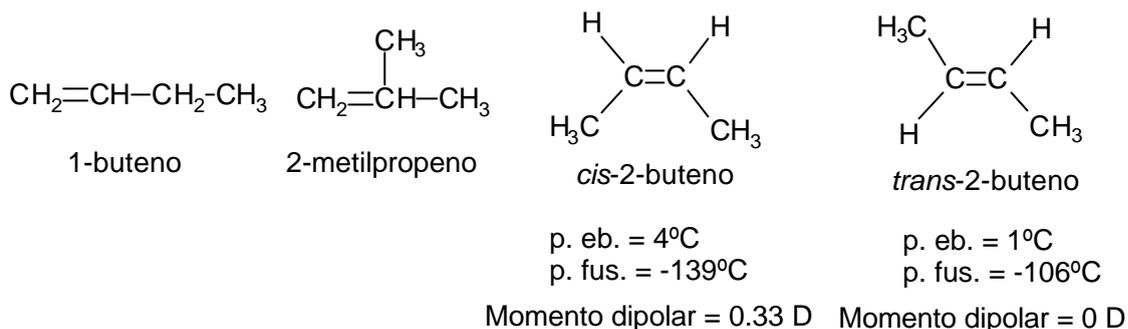
El siguiente alqueno en complejidad estructural, después del etileno, es el propileno, de fórmula molecular C_3H_6 . La representación de este compuesto se da en el siguiente esquema.

Representaciones de la molécula de propileno



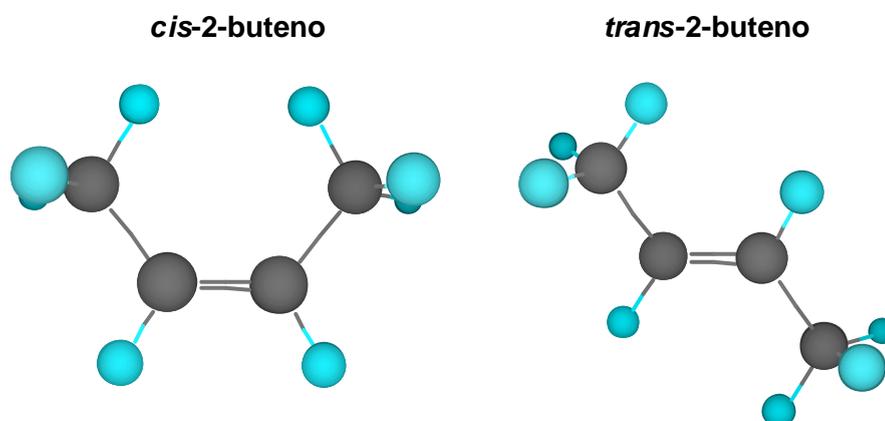
Obsérvese que en la molécula de propileno los tres átomos de carbono y los tres átomos de hidrógeno unidos a los carbonos sp^2 están contenidos en un plano, no así los tres átomos de hidrógeno del grupo metilo (CH_3) que están enlazados a un carbono con hibridación sp^3 .

Después del propileno el siguiente hidrocarburo olefínico es el de fórmula molecular C_4H_8 . Con esta fórmula se pueden dibujar hasta un total de cuatro olefinas diferentes, que son las que se indican a continuación:

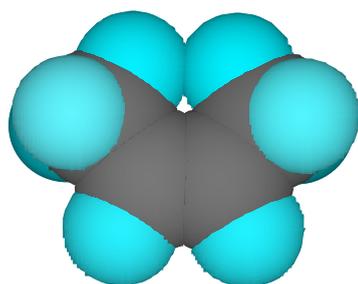
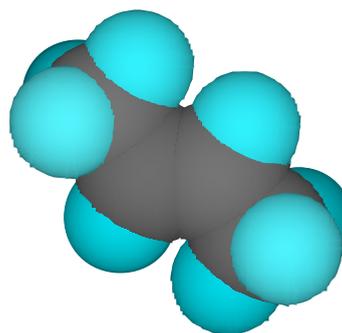


Dos de los isómeros anteriores, los denominados *cis*-2-buteno y *trans*-2-buteno no son isómeros estructurales entre sí, puesto que ambos tienen la misma secuencia de átomos enlazados covalentemente. La diferencia entre ellos estriba en la posición relativa en la que se encuentran dispuestos los grupos metilo y los átomos de hidrógeno. En el denominado *cis*-2-buteno los dos grupos metilo están del mismo lado del doble enlace, mientras que en el *trans*-2-buteno estos dos grupos metilo están situados en lados opuestos del doble enlace.

A continuación, se dan las representaciones en los modelos de varillas y bolas de *cis*- y *trans*-2-buteno.



La representación del *cis*- y *trans*-2-buteno en el modelo *space-filling* pone de manifiesto la forma diferente de ambos isómeros:

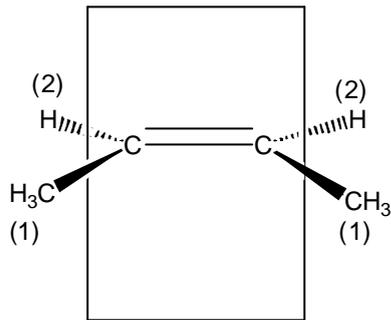
cis-2-buteno**trans-2-buteno**

¿Cómo se explica la existencia de dos isómeros diferentes del 2-buteno? La respuesta reside en la rotación restringida a lo largo del doble enlace carbono-carbono. La energía de disociación del doble enlace C=C es aproximadamente de 146 kcal/mol y la energía de disociación de un enlace simple C-C es de 83 kcal/mol. Por tanto, la energía de disociación del enlace π debe ser de 63 kcal/mol. Los extremos de la molécula de 2-buteno no pueden torcerse entre sí, porque para ello se debería romper el enlace π . Por tanto, a diferencia de lo que ocurre en los enlaces simples, en los enlaces dobles C=C no hay libre rotación. Como se ha apuntado antes, este es el origen de la isomería *cis-trans*.

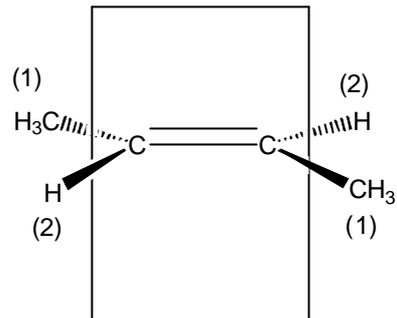
Para alquenos con isomería *cis-trans*. Hay que determinar cuál de los dos grupos unidos a cada átomo de carbono del doble enlace tiene prioridad según la convención de Cahn-Ingold-Prelog: orden de prioridad según el número atómico.

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*).

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*).



**Grupos principales del mismo lado:
doble enlace Z**



**Grupos principales de lados opuestos:
doble enlace E**

Asignación de prioridades

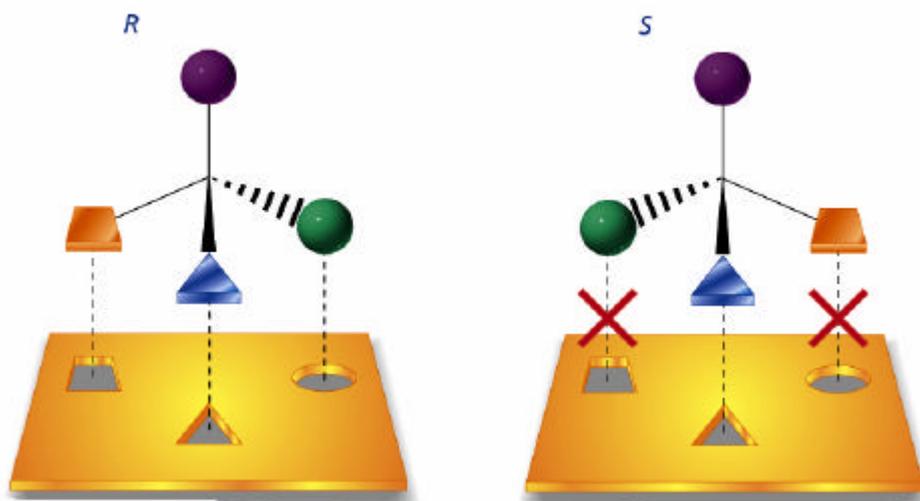
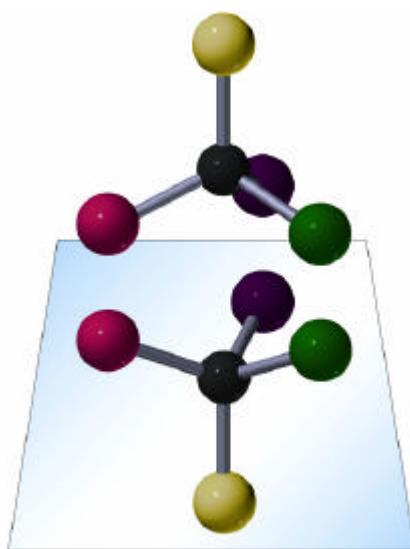
Tienen mayor prioridad los átomos con mayor número atómico.

Si los átomos unidos al doble enlace tienen la misma prioridad se considera el número atómico del segundo átomo.

Cuando los grupos que se comparan tienen dobles o triples enlaces el átomo con enlace múltiple se reemplaza conceptualmente por dos o tres sencillos hacia el mismo tipo de átomo: un CO se considera como dos enlaces sencillos unidos a O.

9. Quiralidad: noción de centro esteroquímico.

El tipo de estereoisomería más interesante es el que da lugar a la actividad óptica. A principios de siglo XIX Biot señaló que algunas sustancias orgánicas de origen natural poseían la propiedad de girar el plano de la luz polarizada. Este fenómeno consiguió explicarse cuando los químicos comenzaron a considerar la disposición tridimensional de las moléculas en el espacio. Comenzaron a pensar en el C como un tetraedro. Las propiedades geométricas de un tetraedro son tales que en el caso de que esté unido a cuatro sustituyentes diferentes, la molécula no tiene plano de simetría y existen dos clases de ordenaciones posibles. Estas dos ordenaciones o configuraciones son distintas por el hecho de que no es posible superponer todos los átomos de una sobre los átomos iguales de la otra. Ambas, son de hecho, imágenes especulares no superponibles.

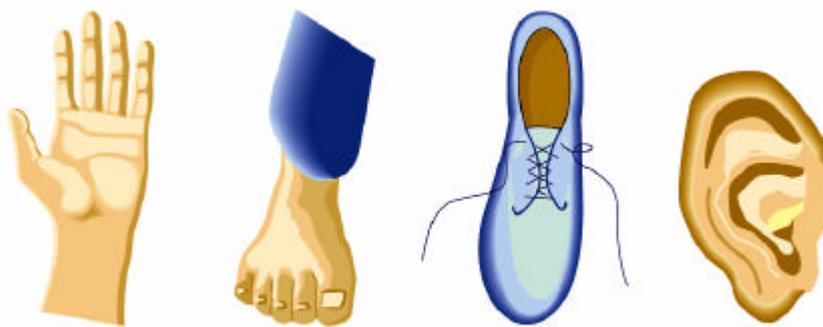


imágenes especulares no superponibles

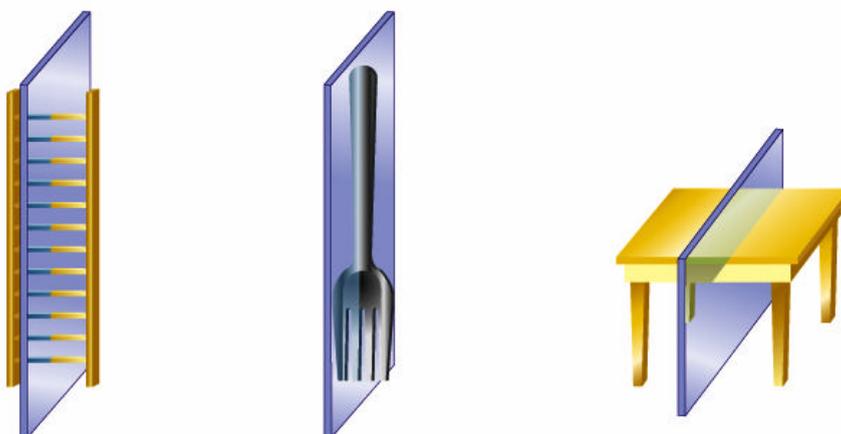
Estas moléculas acabadas de describir resultan cuando los cuatro grupos unidos al átomo de carbono son distintos entre sí y, entonces se dice que la molécula es asimétrica o **quiral** o que contiene un carbono asimétrico o quiral.

Dos estructuras especulares no superponibles de la misma molécula se denominan enantiómeros. Experimentalmente se observa que poseen idénticas propiedades físicas, con la única excepción de que hacen girar el plano de la luz polarizada en direcciones opuestas (en igual magnitud).

Si una molécula es superponible con su imagen especular, la sustancia no presenta enantiomería y no desviará el plano de la luz polarizada. Esto ocurre cuando la molécula presenta un plano de simetría, es decir, dos o más grupos unidos al carbono son iguales. En la siguiente figura se muestran algunos símiles de compuestos quirales y aquirales en la vida ordinaria: las manos, zapatos, ...



objetos quirales: no hay plano de simetría



objetos aquirales: presentan un plano de simetría

Una vez estudiado el fenómeno de la enantiomería es necesario un sistema de nomenclatura para indicar la configuración de los grupos alrededor de un centro quiral. El sistema **R,S** indica la configuración del centro quiral. Para cualquier par de enantiómeros con un centro quiral, uno tendrá configuración R y el otro S. El sistema R,S fue desarrollado por **Cahn, Ingold y Prelog**.

A continuación se dan las reglas para asignar la configuración de un centro quiral:

1º. Cada grupo unido al carbono estereogénico recibe un número 1, 2, 3 ó 4. El 1 es el grupo de mayor prioridad y el 4 es el de menor.

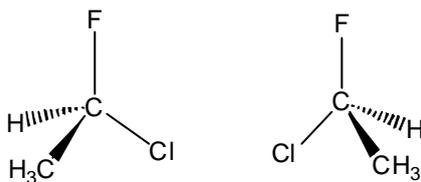
La prioridad se asigna según el número atómico: el grupo de mayor prioridad es aquel cuyo átomo directamente enlazado al estereocentro tiene mayor número atómico.

2º. Una vez asignado el orden de prioridad se mira el carbono estereogénico desde el lado opuesto al grupo de menor prioridad.

Si el orden de prioridades decreciente de los restantes grupos representa una secuencia en el sentido de las agujas del reloj se asigna al estereocentro la configuración *R* (*rectus*, derecha).

Si la secuencia gira en el sentido opuesto a las agujas del reloj la configuración del estereocentro es *S* (*sinister*, izquierda).

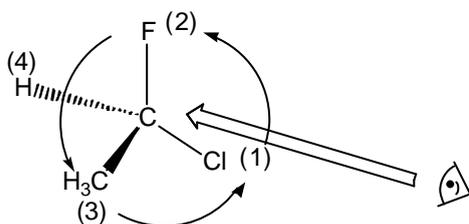
A continuación se aplican estas reglas de prioridad para la asignación de las configuraciones de los estereocentros de los dos enantiómeros que aparecen en la siguiente figura:



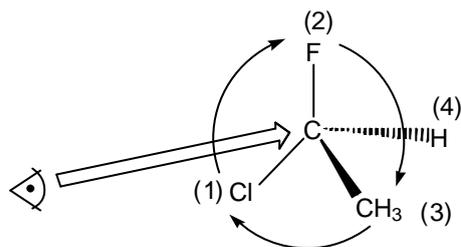
Para asignar las configuraciones de estos dos compuestos se procede del siguiente modo:

1º. Hay que asignar el orden de prioridad de los grupos unidos al carbono estereogénico en base al número atómico que es, de mayor a menor, $\text{Cl} > \text{F} > \text{C} > \text{H}$. Por tanto, el orden de prioridad será Cl (1), F (2), C (3) y H (4).

2º. Una vez asignado el orden de prioridad hay que mirar al compuesto quiral desde el lado opuesto al que ocupa el último grupo en prioridad, tal y como se indica en los siguientes esquemas:



Secuencia en sentido contrario a las agujas del reloj configuración S



Secuencia en el sentido de las agujas del reloj configuración R

Proyección de Fischer. Configuraciones de los enantiómeros

Se orienta una conformación eclipsa de la fórmula con cuñas de forma que las cuñas a trazos gruesos queden horizontales sobre la superficie bidimensional y las cuñas a trazos discontinuos queden verticales.

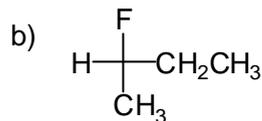
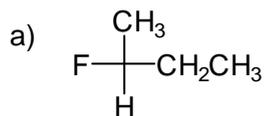
Una rotación de 90° sobre el centro quiral invierte la configuración de la estructura original, lo mismo que un intercambio entre la posición de dos grupos cualquiera. En general un número par de intercambio da la estructura original pero un número impar de intercambios da lugar a su imagen especular o enantiómero.

En las proyecciones de Fischer:

- si el grupo menos prioritario está en la parte superior en la vertical, seguir la regla 2.
- si el grupo menos prioritario está en la horizontal al seguir la regla 2 nos dará el enantiómero contrario, por tanto si sale S será R y viceversa.

Al comparar proyecciones de Fischer para ver si son el mismo compuesto o enantiómeros, nunca hay que girar 90° sino 180°

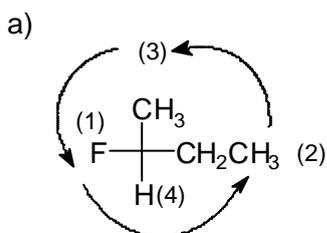
A continuación, se da un ejemplo práctico de la determinación de la configuración en las dos proyecciones de Fischer que se dan a continuación:



El procedimiento a seguir es:

1º. Se establece el orden de prioridad de los grupos unidos al estereocentro que es: F (1), CH₂CH₃ (2), CH₃ (3) y H (4).

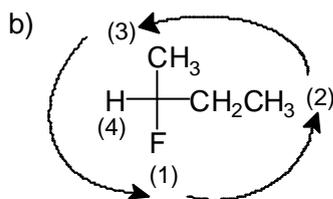
2º. Se conectan los tres grupos de mayor prioridad en el sentido 1-2-3 y se asignan las configuraciones teniendo en cuenta la posición que ocupa el grupo de menor prioridad.



- Grupo de menor prioridad en la vertical.

- Giro en sentido contrario a las manecillas del reloj.

- Configuración S.



- Grupo de menor prioridad en la horizontal.

- Giro en sentido contrario a las manecillas del reloj.

- Configuración R

Compuestos con varios carbonos quirales: enantiómeros y diastereoisómeros

Muchos compuestos orgánicos tienen más de un centro quiral, de manera que cuantos más centros quirales tenga más estereoisómeros habrá. Así, un compuesto con n centros asimétricos, puede tener como máximo 2^n estereoisómeros.

De entre los estereoisómeros de un compuesto, los que sean imagen especular entre sí son **enantiómeros**, tal y como ya hemos visto en el apartado anterior. Mientras que todos aquellos estereoisómeros que no sean imagen especular se denominan **diastereoisómeros**.

Aunque los enantiómeros presentan propiedades físicas idénticas (excepto el valor del poder rotatorio), las propiedades físicas de los diastereoisómeros son distintas: poseen diferente punto de fusión, diferente punto de ebullición, distinta

solubilidad y diferente valor del poder rotatorio. En cuanto a las propiedades químicas, los enantiómeros presentan las mismas, siempre y cuando reaccionen con compuestos aquirales, por el contrario, los diastereoisómeros reaccionan con los mismos agentes pero en diferentes condiciones, velocidades o proporciones.

La nomenclatura que rige a los compuestos con más de un centro quiral es la misma que para los compuestos con un único centro quiral, asignando como R o S, de forma individual, a cada uno de los centros quirales de la molécula.

En la siguiente figura se muestra el 3-bromo-2-butanol como ejemplo de compuesto con más de un centro quiral y se indican las relaciones estereogénicas que existen entre ellos:

