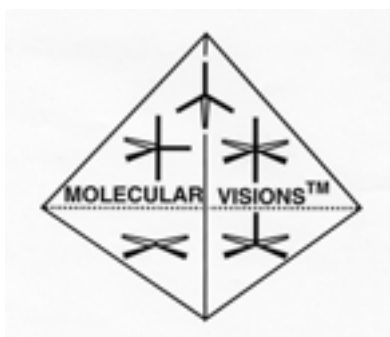


UNA GUÍA PARA EL USO Y CONSTRUCCIÓN DE MODELOS MOLECULARES

MODELOS DARLING

Stephen D. Darling



ISBN 0-9648837-0-8

Copyright (c) 2006 por Stephen D. Darling
Todos los derechos reservados.

Portada:

Los ejes tienen la finalidad de recordarle al lector que todos los átomos tienen tres dimensiones, pero que los enlaces que se hacen con cada átomo pueden tener regiones tridimensionales (3D), bidimensionales (2D) y unidimensionales (1D) en una molécula. Es en la exploración de estos dominios donde los modelos tangibles son muy útiles. Los modelos predicen relaciones intramoleculares, la base del análisis conformacional, e ilustran la estereoquímica.

Un agradecimiento especial al Profesor Cal. Y Meyers,
de la Universidad del Sur de Illinois, Carbondale

ISBN 0-9648837-0-8

Copyright (c) 2006 por Stephen D. Darling
Todos los derechos reservados. Ninguna parte de este libro puede ser reproducida en ninguna forma o por ningún medio, sin la autorización escrita del autor.

Impreso en los Estados Unidos de Norteamérica

MODELOS DARLING

P. O. BOX 1818

STOW, OH 44224

USA

CORREO DE VOZ: 330-688-2080

FAX: 330-688-5750

E-MAIL: darling@darlingmodels.com

SITIO WEB: www.molecularvisions.com

o: www.darlingmodels.com

ÍNDICE

Introducción	7
Sección	
1: Relacionando los modelos con dibujos bidimensionales	7
Agua	7
Ion hidronio, amoníaco, carbanion	8
Etano, eteno (etileno), etino (acetileno)	9
Metanol (alcohol metílico), etanol (alcohol etílico), éter dimetílico	10
Ion carboxilato y ion nitrato,	10
2: Las piezas del modelo de MOLECULAR VISIONS™	10
Elementos comunes del segundo período	10
Tercer período y posteriores: piezas trigonales y octaédricas	11
Piezas enlazantes	12
Pelotitas ATOM VISIONS™ para relleno de espacios	12
Color	13
3 : Montaje y desmontaje de átomos "con enlaces"	14
Átomo tetraédrico del carbono, oxígeno y nitrógeno	14
Átomos unidos por un sistema pi (doble enlace y triple enlace):	15
A. Grupos alqueno (olefínico), carbonilo, imino o imonio, y cumulenilo	15
B. Sistemas aromáticos y monoaromáticos	17
C. Átomos con triple enlace	17
Las pelotitas "marcadoras"	18
Átomos lineales, trigonales, bipiramidales trigonales y planares cuadrados	18
Átomos octaédricos y piramidales cuadrados	19
Alargando enlaces	20
Insertando átomos estructurales con enlaces" en un hemisferio ATOM VISIONS™	20
4: Usando el modelo del átomo "con enlaces" para crear moléculas	21
Sistemas de anillos con tres átomos y otros sistemas tensionados	22
Proyecciones: Moléculas acíclicas y cíclicas	23
A. Proyecciones de cuña y línea punteada	23
B. Proyecciones de Fisher	23
C. Proyecciones de Newman	25
D. Proyecciones de caballete	25
5: Estereoisómeros	27
Isómeros geométricos-configuracionales	27
A. Compuestos cíclicos	27
B. Compuestos carbono-carbono con doble enlace	29
C. Centros con metales	30
Isómeros quirales: enantiómeros, isomerismo óptico	30
A. Compuestos alifáticos simples	31
C. Centros con metales	31
C. Moléculas quirales sin átomos quirales sp^3	32
6: Modelos para investigar reacciones	33
Reacciones	33
Retrosíntesis	35
Usando los modelos para interpretar el espectro	36

ÍNDICE

7: Construcción de modelos para mejorar la visualización	37
Hemisferios ATOM VISIONS™ para alargar el centro del átomo	37
Uso de pelotitas marcadoras de colores en los modelos	38
A. Marcadores para diferenciar átomos "similares"	38
B. Simetría orbital	38
1. Estereoquímica electrocíclica	39
2. Rearreglos sigmatrópicos	40
Uso de colores "no tradicionales" y modelos de átomos con dos tonos	40
A. Marcadores	40
B. Conformaciones	41
8: Modelos de resonancia	41
9: Ligandos de metales	42
10: Enlaces de hidrógeno	43

LISTA DE FIGURAS

1. Agua, representada como A, fórmula condensada, B. Pelotita y barra, C, Fórmula de puntos de Lewis	7
2. Modelo Molecular Visions™ para la molécula del agua	8
3. A. ión hidronio, B, amoniaco, C, carbanión	9
4. Modelos construidos de las fórmulas moleculares A, etano C ₂ H ₆ ; B, eteno C ₂ H ₄ ; C, etino C ₂ H ₂	9
5. Modelos de CH ₄ O (metanol) y C ₂ H ₆ O (etanol y éter dimetílico)	10
6. Modelos de aniones carboxilato y nitrato	10
7. Representaciones de elementos comunes del 2do. período	11
8. Otras representaciones con Molecular Visions™ de los átomos	11
9. Piezas enlazantes usadas para coordinación	12
10. Hemisferios tetraédricos unidos ATOM VISIONS™ y sus respectivas pelotitas alrededor de átomos tetraédricos "con enlaces"	12
11. Hemisferios trigonales octaédricos unidos ATOM VISIONS™ con sus respectivas pelotitas alrededor de átomos trigonales y octaédricos "con enlaces"	13
12. Piezas sp ³ , piezas trigonales y pelotitas marcadoras en muchos colores	14
13. Representaciones con el modelo del átomo tetraédrico "con enlaces"	14
14. Montaje de un átomo tetraédrico, "con enlaces"	15
15. Desmontaje de un átomo tetraédrico	15
16. Varias formas de formar grupos alquénilo, carbonilo, imino o imonio y cumulenilo	16
17. El montaje de átomos con doble enlace	16
18. Representaciones de modelos del benceno, piridina, pirrol, furano y naftaleno	17

19. Representaciones de modelos del ciclobutadieno, ciclooctatetraeno y ciclodecapentaeno	17
20. Pelotitas marcadoras usadas para representar átomos, grupos, pares de electrones, enlaces de hidrógeno y simetría de orbitales "p"	18
21. Centros de átomos, "con enlaces" al combinar piezas lineales y trigonales	19
22. Montaje y desmontaje de un átomo trigonal	19
23. Centros de átomos incorporando la pieza octaédrica	20
24. Montaje y desmontaje de un centro de un átomo octaédrico "con enlaces"	20
25. Los hemisferios tetraédricos ATOM VISIONS™ que se colocan sobre el átomo estructural "con enlaces"	20
26. Los hemisferios trigonales octaédricos ATOM VISIONS™ que se colocan sobre el átomo estructural "con enlaces"	21
27. Los hemisferios ATOM VISIONS™ trigonales octaédricos que se colocan sobre el átomo estructural "con enlaces" por un sistema pi de enlace doble	21
28. Unión de dos átomos tetraédricos al insertar la barra dentro del tubo	22
29. Formando un anillo de tres átomos	22
30. Modelos del ciclopropano, un epóxido y una aziridina	23
31. Metano representado como un dibujo de cuña y línea puntada, A, o proyección de Fisher, B	23
32. Proyecciones de Fisher del CH ₃ CH ₂ OH (alcohol etílico), A, y HOCH ₂ CHOHCHO (D-gliceraldehído), B	24
33. Modelando una proyección de Fisher. A. HOCH ₂ CHO, B. HOCH ₂ CHOHCHO (D-gliceraldehído), C. HOCH ₂ [CH(OH)] ₂ CHO, D. HOCH ₂ [CH(OH)] ₄ CHO (D-glucosa)	24
34. D-glucopiranososa	24
35. Proyecciones de Newman de las conformaciones del 1-propanol	25
36. Representaciones de modelos moleculares de las conformaciones del 1-propanol, mirando hacia el fondo del enlace C1-C2	25
37. Las proyecciones en caballete de las conformaciones del 1-propanol	25
38. Representaciones con el modelo molecular de las proyecciones en caballete	26
39. Proyecciones de Newman de las conformaciones de bote y silla del ciclohexano	26
40. Representaciones con el modelo de las vistas mostradas en la Figura 39	26
41. Proyecciones de caballete de las conformaciones de bote y silla del ciclohexano	27
42. Sustituciones 1,2 en el ciclohexano, isómeros cis y trans.	28
43. Representación del ciclohexano en un plano	28
44. Interacciones del metilo/hidrógeno sin unir entre los grupos axiales en el metilciclohexano	29

45. Isómeros geométricos del 2-amino-3-metoxi-2-buteno	29
46. Isómeros geométricos del complejo planar cuadrado del diclorodiaminoplatino(II)	30
47. Isómeros octaédricos geométricos	30
48. Dibujos para definir la configuración R y S en un centro quiral	31
49. Isómeros ópticos de un complejo de tris-etilendiamina	32
50. Un (R)trans-cicloocteno quiral	32
51. Alenos quirales	33
52. Una reacción; brominación de un E-alqueno	33
53. Modelos de un alqueno protonado; intermediarios del ion carbonio	34
54. Ozonólisis de un alqueno	34
55. Un ejemplo del modelo de una retrosíntesis: "Diseccción" de la preparación de un alcohol terciario 2,3-dimetil-3-pentanol	35
56. Desconexiones correctas e incorrectas en una retrosíntesis	36
57. Fragmentos moleculares determinados de interpretaciones espectrales	36
58. Modelos mejorados ATOM VISIONS™, 1) (1S,3R)-3-metilciclohexanol-1. 2) Glucosa	37
59. Modelos mejorados ATOM VISIONS™, 1) Glicina, 2) Tolueno	38
60. Pelotitas marcadoras de colores usadas para marcar hidrógenos "equivalentes" y " no equivalentes"	38
61. Modelos de la simetría orbital	38
62. Modelos de sistemas aromáticos	39
63. Uso de modelos con códigos de color para determinar el curso de una reacción electrocíclica	39
64. Modelo para un rearrreglo sigmatrópico	40
65. Marcando las cabezas de los puentes con átomos de colores	40
66. Modelos mostrando el uso de átomos de dos colores	41
67. Construcción de un modelo del híbrido de resonancia de una amida	41
68. Modelo de un ligando unido por enlace pi	42
69. Modelo de ligandos organometálicos. A. Un ligando benceno; B. Un ligando tetrahapto; C. Un ligando alilo; D. Un ligando ciclopentadienilo; E. Un complejo alquino biscobalto.	42
70. Un modelo de ferroceno	43
71. Un ligando porfina	43
72. Modelo del enlace de hidrógeno incluyendo a la molécula H ₂ O	44
73. Un par base	44
74. Estructura alfa-hélice de una proteína	45
75. Un modelo Molecular Visions™ de una red de un cristal de hielo	46

NOTA ESPECIAL -

CUIDADOS PARA LAS PIEZAS DE UNIÓN DE ESTE EQUIPO

El material usado para la manufactura de estos modelos es un copolímero de polipropileno termoplástico. Se doblará cuando se aplique suficiente presión. Al tratar las piezas por un minuto con agua hirviendo, regresarán a sus ángulos originales, restaurándose las dimensiones de las piezas que se formaron en frío y quitando las distorsiones en las que se mantuvieron por un período prolongado en modelos de moléculas tensionadas.

Las piezas deben sostenerse firmemente al empujar la barra dentro del tubo, de tal forma de no doblar o cizallar la barra. Ocasionalmente las uniones ofrecen más fricción que la deseada. Esto puede disminuirse poniendo silicona en spray o una película delgada de lubricante Lubripate®. Los lubricantes de aceite parecen no funcionar tan bien.

INTRODUCCIÓN

Los modelos moleculares son una herramienta vital para el estudio de la química como lo es una calculadora para las matemáticas. El propósito de este texto es proporcionar ejemplos de cómo pueden utilizarse los modelos y sus piezas. Los modelos de Molecular Visions™ pueden montarse en una infinidad de combinaciones de tal forma que el usuario pueda construir no sólo configuraciones familiares sino también explorar posibilidades aún sin descubrir. Los ejemplos que se ilustran en este texto no implican poner limitaciones en su uso.

Como cualquier herramienta, mientras más se usen los modelos, mejor servirán al usuario. Los modelos tienen la finalidad de inspirar la imaginación, estimular el pensamiento y asistir en el proceso de visualización. Presentan al usuario una forma sólida de un objeto abstracto que de otra forma sólo se formularía en la mente, habla o texto escrito de un químico. Los libros de texto de química contienen lenguaje gráfico para describir las moléculas y las reacciones, sin embargo, los modelos moleculares incrementan la comprensión a través de una asociación más vívida.

La escala de los modelos es: 2.0 in. (50.8 mm) = 100pm (1.00Å).

RELACIONANDO LOS MODELOS CON DIBUJOS BIDIMENSIONALES

AGUA

La mayoría de los libros de texto y muchas notas de instructores contienen dibujos hechos con símbolos de letras y líneas para representar los átomos y los enlaces en las moléculas. En algunos libros, la molécula de agua (H₂O) se

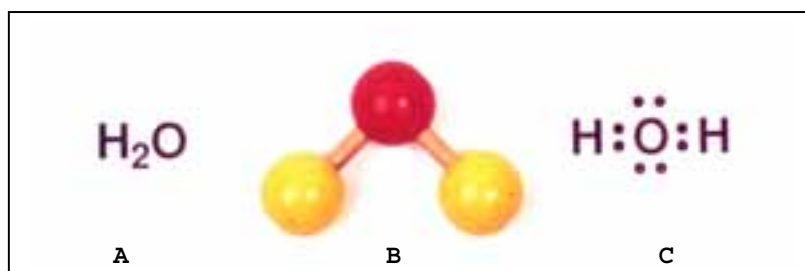


Figura 1. Agua, representada como A, fórmula condensada. B, pelotita y varilla. C, fórmula de puntos de Lewis

A todas las representaciones de la Figura 1 les falta alguna característica importante de la molécula de agua. En la representación A, no se ilustra ninguno de los pares de electrones solitarios ni los ángulos de enlace; en la B faltan los pares de electrones solitarios; y en la C, el ángulo de los enlaces mostrado es incorrecto.

Puede hacerse un modelo de la molécula del agua que muestre los dos átomos de hidrógeno unidos al oxígeno y no uno con el otro (es decir, la molécula H_2 no es H-H). Recuerde, el modelar es una herramienta que ayuda a la mente. El usuario puede usar de lo que disponga para este fin. Se ha seleccionado el color rojo para representar al oxígeno ya que este color ha sido aceptado por la Confederación Internacional de Cristalografía. (Se puede usar otro color para representar al oxígeno si ese el único átomo tetraédrico disponible.) Lo importante aquí es la forma de la molécula. La precisión en las longitudes y ángulos de los enlaces no es crítica en este modelo, ya que no se notarán las pequeñas diferencias. La Figura 2 muestra algunas formas posibles de modelar la molécula de agua.

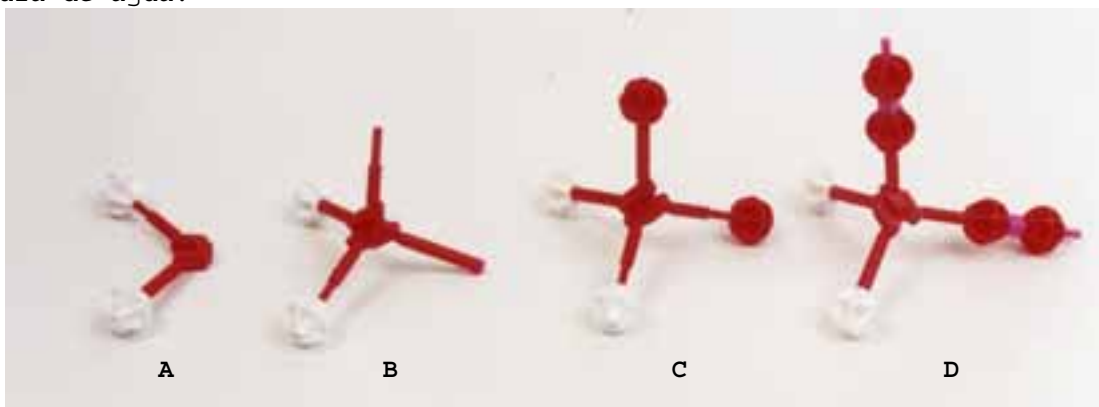


Figura 2. Modelo Molecular Visions™ para el agua. Representación A, átomo de oxígeno divalente con enlaces a dos hidrógenos (pelotita blanca), no hay pares de electrones, representación B, átomo de oxígeno con enlaces tetraédrico, dos enlaces están unidos a los átomos de hidrógeno y dos enlaces representando cada uno un par de electrones sobre el oxígeno; representación C, igual que la B pero cada par de electrones del oxígeno está representado por una pelotita roja; la representación D, igual que la B pero cada par de electrones sobre el oxígeno está representado por dos pelotitas rojas.

ION HIDRONIO, AMONÍACO, CARBANION

Con el uso de modelos las similitudes estructurales entre muchos compuestos con átomos diferentes se vuelve aparente. El modelo también representa la cuenta de los electrones. Un enlace covalente contiene dos electrones. Cada átomo se muestra con cuatro enlaces, por lo tanto hay ocho electrones de "valencia" alrededor de cada átomo. Los electrones entre los centros de los átomos se comparten. Al contar los electrones de enlace, sólo se cuenta un electrón para cada átomo.

Hay únicamente cinco electrones de enlace en el átomo de oxígeno en el ion hidronio; para un átomo de oxígeno neutro debe haber seis. Por lo tanto, escribimos una carga positiva (+) sobre el átomo de oxígeno. La molécula de amoníaco tiene la misma forma que el ion hidronio, pero sin carga. En el modelo del amoníaco, la pelotita rosa representa el par de electrones sobre el nitrógeno. El carbanión tiene la misma forma que el ion hidronio y el amoníaco, pero tiene una carga negativa para una cuenta similar de electrones. La Figura 3 muestra la forma del ion hidronio (H_3O^+), el amoníaco (NH_3 o H_3N) y el carbanión (CH_3^- o H_3C^-).

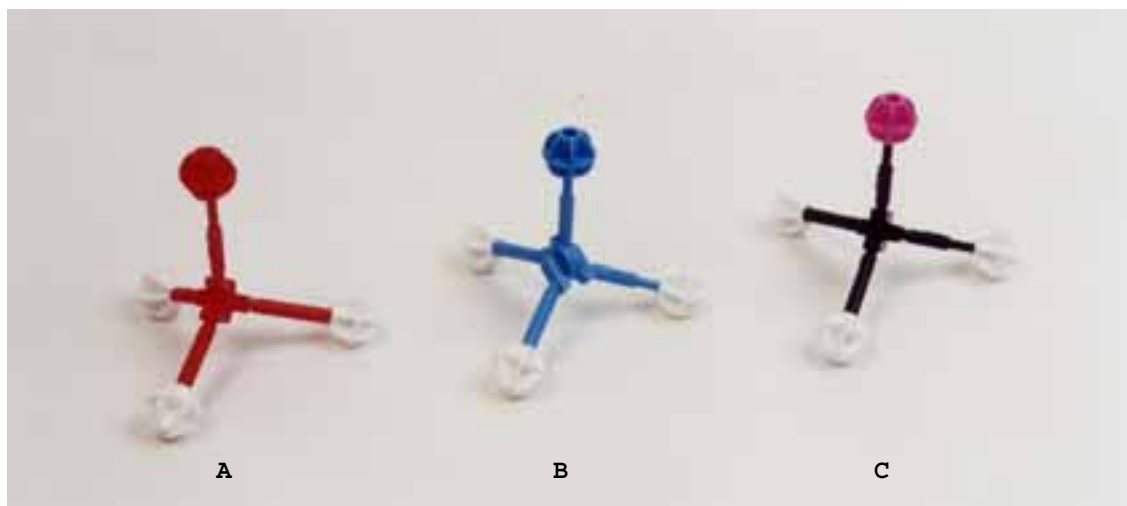


Figura 3. A, ion hidronio, B, amoníaco, C, carbanión

ETANO, ETENO (ETILENO), ETINO (ACETILENO)

Los alcanos (parafinas), alquenos (olefinas) y alquinos (acetilenos) se tratan con frecuencia al inicio de los libros de textos de química. Algunos ejemplos son el etano (C_2H_6), eteno (etileno, C_2H_4) y etino (acetileno, C_2H_2). El éxito de un modelo depende de la selección de los centros de los átomos con el número correcto de enlaces sigma que satisfagan todos los enlaces para cada átomo. Todos los electrones deben tomarse en cuenta, y contarse como pares de electrones enlazantes o solitarios. Los átomos de hidrógeno pueden formar únicamente un enlace sigma, por lo tanto, los dos átomos de carbono en estos ejemplos deben unirse (enlazarse) para que la estructura permanezca unida. Las opciones en estos ejemplos, respectivamente, son dos carbonos unidos por un enlace único, dos carbonos unidos por un doble enlace y dos carbonos unidos por un triple enlace. La Figura 4 muestra cómo pueden modelarse estas moléculas.

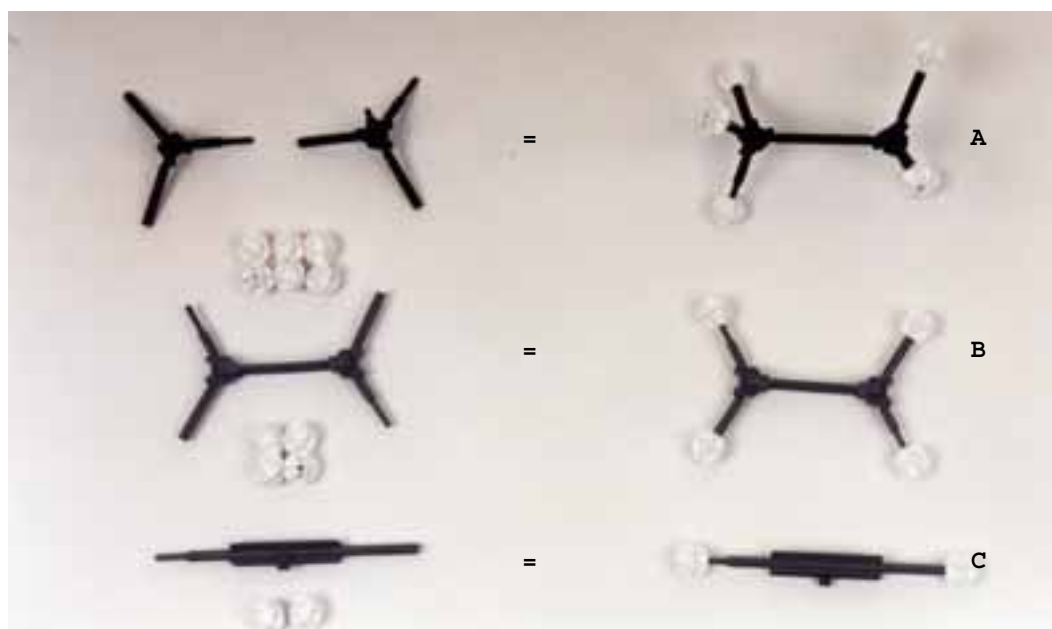


Figura 4. Modelos contruidos de las fórmulas moleculares A, etano, C_2H_6 ; B, eteno, C_2H_4 ; C, etino, C_2H_2

METANOL (ALCOHOL METÍLICO), ETANOL (ALCOHOL ETÍLICO, Y ÉTER DIMETÍLICO

El modelo molecular fácilmente ilustrará que la fórmula molecular CH_4O representa sólo un compuesto, pero la fórmula molecular $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ representa dos compuestos como se ilustra en la Figura 5.

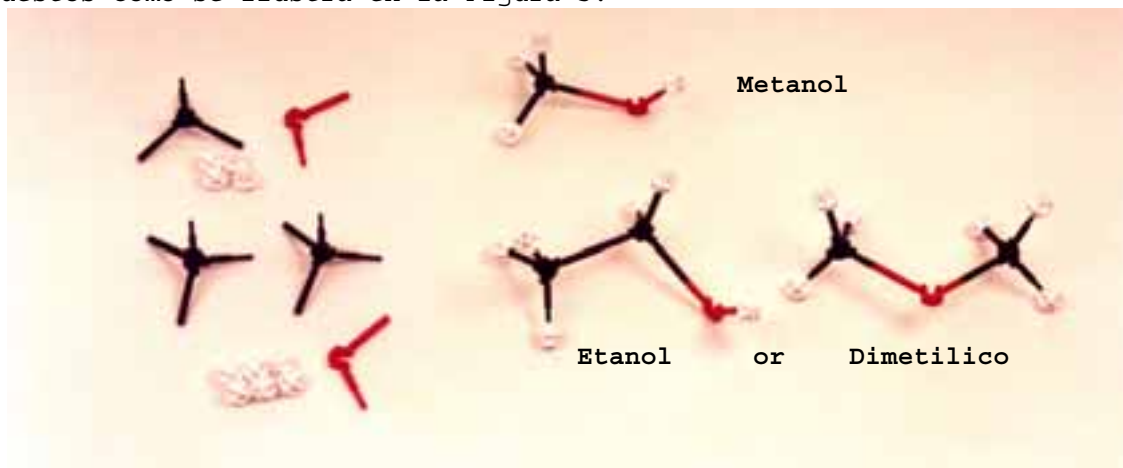


Figura 5. Modelos de CH_4O (metanol) y $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ (etanol y éter dimetílico)

IONES CARBOXILATO Y NITRATO

Los aniones R-CO_2^- y NO_3^- se refieren como iones de resonancia estabilizada: podemos obtener más de una estructura para ilustrarlos, como se demuestra con los modelos de la Figura 6.

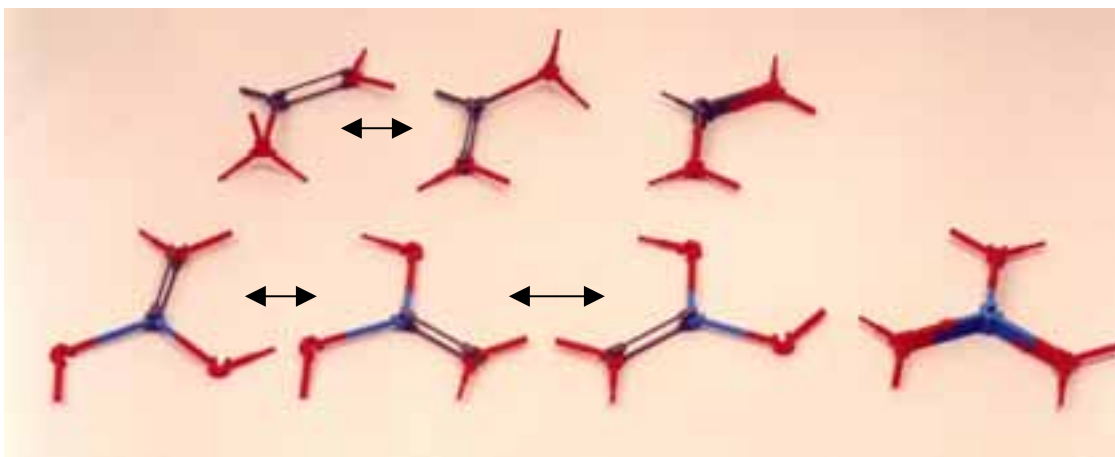


Figura 6. Modelos de A, anión carboxilato y B, anión nitrato

El carboxilato tiene dos formas válidas y el nitrato tres formas. Las estructuras adicionales en la parte distante de la derecha son representaciones de modelos de las formas resonantes.

PIEZAS DEL MODELO DE

MOLECULAR VISIONS™

ELEMENTOS COMUNES DEL 2DO. PERÍODO

En la página 11, se encuentran fotografías de las herramientas que estaremos usando para hacer los modelos. Las piezas en la Figura 7 son las que se usan más comúnmente para modelar compuestos orgánicos y muchos compuestos inorgánicos que contienen elementos comunes del segundo período de la tabla periódica.

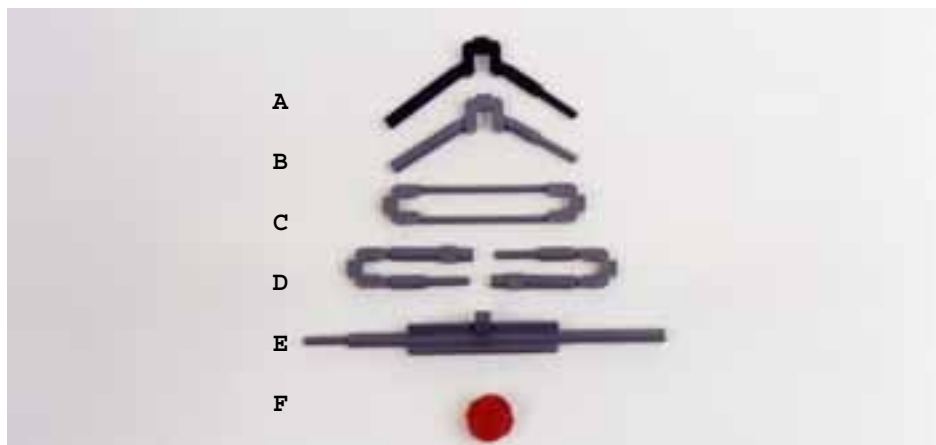


Figura 7. Representaciones de elementos comunes del 2do.período.

- 1) A, es la pieza del átomo tetraédrico hecha con una barra y un tubo unidos a una "U" central en un ángulo de 109° (de aquí en adelante lo llamaremos la pieza sp^3).
- 2) B, es la pieza del átomo trigonal hecha con una barra y un tubo unidos a una "U" central en un ángulo de 120° (de aquí en adelante lo llamaremos la pieza sp^2).
- 3) C, es la pieza del doble enlace pi y representa sólo el enlace pi y no incluye el enlace sigma o los marcadores del átomo.
- 4) D, son las piezas del medio doble enlace pi. Cuando se unen pueden reemplazar a la pieza del doble enlace. El cubo hacia el extremo se usa para unir una pieza de enlace pi.
- 5) E, son los pares lineales de triple enlace carbono-carbono. El cubo en el centro de un enlace pi se usa para unir una pieza de enlace pi. A diferencia del # 3 y # 4 esta pieza representa dos átomos hibridizados sp unidos por un triple enlace.
- 6) F, es la pelotita marcadora no giratoria.

3er PERÍODO Y POSTERIORES: TRIGONAL Y OCTAÉDRICO

La Figura 8, presenta las partes del modelo más comúnmente usadas para representar la hibridización de un átomo de los elementos del segundo período o compuestos de coordinación de los elementos del tercer período y los subsiguientes.

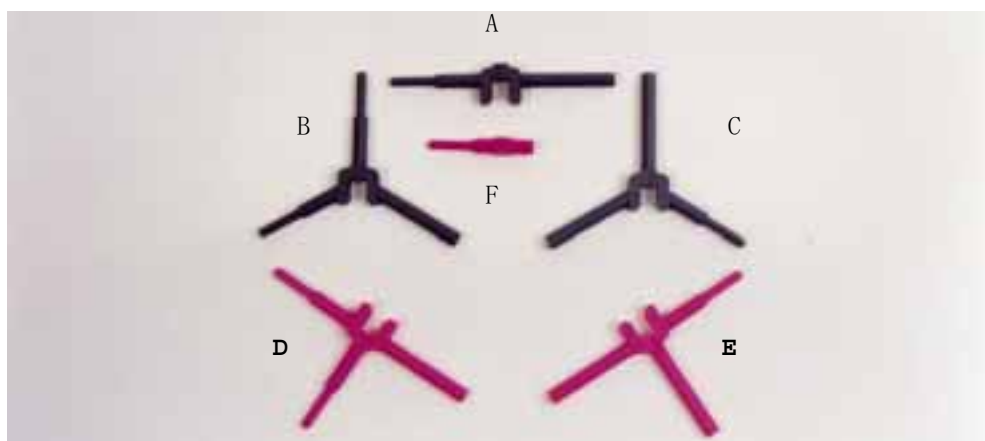


Figura 8. Otras representaciones de Molecular Visions™ de los átomos.

- 1) A es el enlace lineal hecho con una barra y un tubo unido a una "U" central en un ángulo de 180° .

- 2) B son las piezas del átomo trigonal hechas con dos barras y un tubo, o C que es una barra y dos tubos coplanares, unidos a una "U" central en ángulos de 120° .
- 3) D son las piezas del átomo octaédrico, hecho con dos barras y un tubo, o E que es una barra y dos tubos, unidos a una "U" central en un plano en ángulos de 90° (de aquí en adelante llamada pieza octaédrica).
- 4) F es el extensor de enlace, una pieza lineal corta que consiste de una barra conectada a un tubo, representando un incremento de $44 \text{ pm } (0.44\text{Å})$.

PIEZAS ENLAZANTES

Lo que llamamos un "enlace" es un nemotécnico para visualizar y racionalizar el enlace que conecta a los átomos y por lo tanto, que da forma a las moléculas. Por esta razón, hemos incluido piezas que no representan partes del átomo pero que permiten que los átomos y grupos se conecten, permitiéndonos "visualizar" moléculas complejas. La Figure 9 ilustra estas piezas enlazantes.

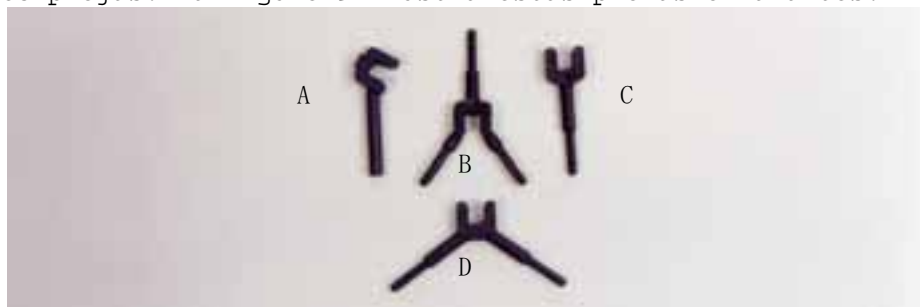


Figura 9. Piezas enlazantes usadas para coordinación

- 1) A, es una pieza de enlace de 60° que se usa como pieza enlazante de coordinación pi para formar enlaces hapto y enlaces alílicos pi.
- 2) B, es el centro del ciclopentadienilo hecho con la "U" central con tres barras para formar el centro de un anillo de ciclopentadienilo para unir un metal. También se utiliza para formar metales unidos con enlaces tetrahapto.
- 3) C, es una pieza enlazante pi, que consiste de un centro en "U" con una barra o un tubo unido. Se utiliza para unir átomos a los cubos en los enlaces pi para unir metales y formar enlaces de dos electrones y tres centros.
- 4) D, es la pieza inversa sp^2 , hecha de dos barras unidas a la "U" central en un ángulo de 120° pero en el extremo opuesto de la pieza sp^2 . Puede usarse para formar complejos cobalto-alquino, o cuando se usa con una pieza trigonal, una bipirámide trigonal distorsionada.

PELOTITAS ATOM VISIONS™ PARA RELLENO DE ESPACIOS



Figura 10. Hemisferios tetraédricos unidos ATOM VISION™ y sus respectivas pelotitas alrededor de átomos tetraédricos "con enlaces".



Figura 11. Hemisferios trigonales-octaédricos unidos ATOM VISION™ y sus respectivas pelotitas alrededor de átomos trigonales octaédricos "con enlaces".

COLOR

Los átomos individuales de elementos no tienen color; sólo como sólidos a granel (y algunos líquidos) presentan color. Como se estableció anteriormente, se seleccionó el rojo para las piezas que representan el oxígeno debido a un acuerdo internacional que seleccionó ciertos colores para representar átomos comunes. El oxígeno líquido, de hecho es de color azul. A continuación se presenta una lista de estos códigos de color:

blanco	Hidrógeno	verde	Bromo
negro	Carbono	verde oscuro	Iodo
azul	Nitrógeno	negro	Silicio
rojo	Oxígeno	púrpura	Fósforo
verde amarillo	Fluor	amarillo	Azufre
verde claro	Cloro	rosa fuerte	átomos sin designar

Los códigos de color se usan generalmente a menos que el usuario haya definido claramente otros códigos. Debe evitarse la confusión al comunicar dichos códigos. La preferencia de color es una selección personal y está limitada solamente a lo que se tiene disponible. La forma y la utilidad que tiene el modelo para el usuario es lo más importante y no el color. Se sabe que por lo menos un usuario de estos modelos prefiere el púrpura. En la sección siguiente presentamos sugerencias de cómo usar el color para enfatizar ciertos aspectos de un modelo o como recordatorio al observador. La Figura 12 ilustra la variedad de colores disponibles, pero la forma de la pieza sigue siendo la misma.



Figura 12. Piezas sp^3 , piezas trigonales y pelotitas marcadoras en muchos colores

MONTAJE Y DESMONTAJE DE ÁTOMOS "CON ENLACES"

ÁTOMO TETRAÉDRICO DE CARBONO, OXÍGENO Y NITRÓGENO

La Figura 13 ilustra el uso de piezas sp^3 para formar los centros de los átomos del carbono, oxígeno y nitrógeno "con enlaces".

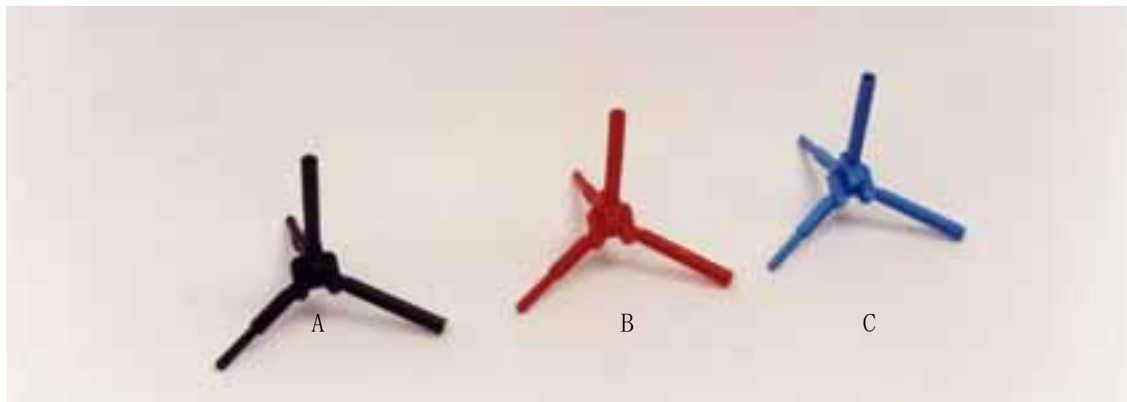


Figura 13. Representaciones con el modelo del átomo tetraédrico "con enlaces"

- 1) **El carbono tetraédrico** "con enlaces". Las piezas negras sp^3 siempre se utilizan en pares unidos para representar los cuatro enlaces de un átomo tetraédrico de carbono hibridizado sp^3 tetraédrico, figura A.
- 2) **El átomo de oxígeno** "con enlaces". Las piezas sp^3 rojas pueden usarse solas para representar los dos enlaces de oxígeno, o unidas para formar los dos enlaces de oxígeno y sus dos pares de electrones solitarios, figura B.
- 3) **El átomo de nitrógeno** "con enlaces". Las piezas sp^3 azules siempre se utilizan en pares unidos para representar los tres enlaces y un único par de electrones solitarios sobre el nitrógeno, figura C.

El montaje de un átomo tetraédrico a partir de dos piezas sp^3 se realiza como se muestra en la Figura 14.

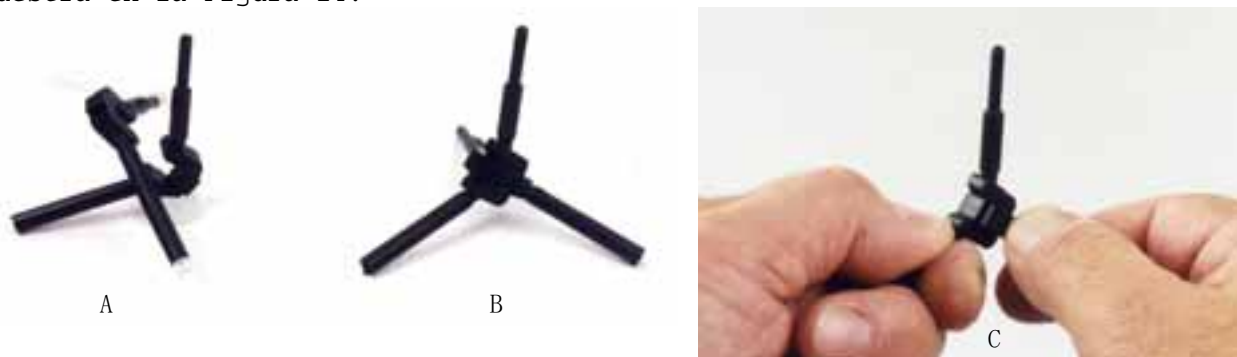


Figura 14. Montaje de un átomo tetraédrico, "con enlaces"

- 1) Deslice las aberturas "U" a la vez en ángulo recto, Figura A
- 2) Empuje las dos piezas una contra la otra hasta que hagan clic, figura B.
- 3) Agarre las dos piezas empujándolas para juntarlas en la "U" central. Tire bruscamente con la mano izquierda y empuje fuerte con la mano derecha hasta que escuche un segundo clic, figura C.

El tetraedro puede desmontarse abriendo los enlaces en forma de "V" de una pieza, para separar los dientes, y al mismo tiempo empujándolo de su posición unida. Esto puede llevarse a cabo con el movimiento de una mano, colocando dos o cuatro dedos sobre la "V" de una pieza y la yema del pulgar en el lado opuesto (Figura 15). Un apretón suave abrirá la "V" ligeramente y separará las dos piezas. En la Figura 15, la mano izquierda estabiliza la pieza mientras que la derecha abre ambas piezas y las separa.



Figura 15. Desmontaje de un átomo tetraédrico

ÁTOMOS UNIDOS POR UN SISTEMA PI (DOBLE ENLACE Y TRIPLE ENLACE) :

A. Grupos alquenilo (olefínico), carbonilo, imino o imonio y cumulenilo

La pieza gris sp^2 , la pieza de doble enlace pi y la pieza del medio doble enlace pi deben siempre usarse juntas o con alguna otra pieza; no quedan solas. La Figura 16 muestra el uso de las piezas sp^2 , otros marcadores de átomos y la pieza del doble enlace pi y/o la pieza del medio doble enlace pi para hacer los grupos alquenilo, carbonilo, imino o imonio y cumulenilo.

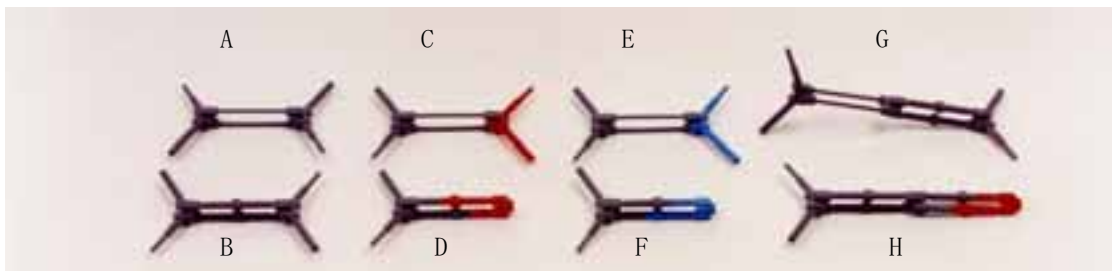


Figura 16. Varias formas de formar grupos alquenilo, carbonilo, imino o imonio y cumulenilo

- 1) **Doble enlace carbono-carbono (alqueno) $C=C$.** Una pieza gris de doble enlace pi está conectada a dos piezas grises sp^2 , figura A. Dos piezas grises de medio doble enlace pi están unidas y conectadas con dos piezas grises sp^2 , figura B.
- 2) **Doble enlace carbono-oxígeno (carbonilo) $C=O$.** Una pieza gris de doble enlace pi está conectada a una pieza gris sp^2 y una pieza roja. (Dependiendo del equipo que tenga, podrá usar una pieza sp^3 o una pieza roja sp^2), figura C. Una pieza gris de medio doble enlace pi y una pieza roja de medio doble enlace pi están unidas y una pieza gris sp^2 está conectada a la pieza gris de medio doble enlace pi, figura D.
- 3) **Doble enlace carbono-nitrógeno (imino o imonio) $C=N$.** Una pieza gris de doble enlace pi está conectada a una pieza gris sp^2 y una pieza azul. (Dependiendo del equipo que tenga, podrá usar una pieza sp^3 o una pieza azul sp^2), figura E. Una pieza gris de medio doble enlace pi y una pieza azul de medio doble enlace pi están unidas y una pieza gris sp^2 está conectada a la pieza gris de medio doble enlace pi, figura F.
- 4) **Cumulenos (alénicos y ceténicos) $C=C=C$ y $C=C=O$.** El sistema aleno puede construirse insertando una pieza de medio doble enlace pi en una pieza de doble enlace pi unida a otra pieza de medio doble enlace pi. Las piezas sp^2 se insertan en los extremos restantes de cada doble enlace, figura G. El sistema ceteno puede construirse cuando una pieza de medio doble enlace pi es insertada en una pieza de doble enlace pi y unida a otra pieza roja de medio doble enlace pi. Se inserta una pieza sp^2 en el extremo restante del doble enlace carbono-carbono, figura H.

El montaje de un sistema pi con marcadores de átomos y enlaces se realiza uniendo una pieza de doble enlace pi con una pieza de un átomo como es el marcador gris de carbono sp^2 , como se muestra en la Figura 17.



Figura 17. El montaje de átomos con doble enlace

La pieza pi se empuja hacia abajo dentro de la pieza sp^2 con los dedos y la pieza sp^2 se empuja hacia arriba con los pulgares. Posteriormente se puede realizar el montaje en un paso similar al que se muestra en la Figura 14C. El segundo marcador del átomo debe adicionarse con el tubo y la barra en el lado opuesto del primer marcador para evitar problemas de polaridad después. El desmontaje requiere nuevamente que los enlaces del marcador del átomo se separen ligeramente y que el sistema pi se empuje a través de éste.

B. Sistemas aromáticos y monoaromáticos

Los sistemas de doble enlace creados en la Figura 16 pueden unirse para representar otros interesantes sistemas de doble enlaces múltiples. Los sistemas aromáticos y no aromáticos pi pueden representarse combinando dobles enlaces para formar anillos. Algunos de estos sistemas se muestran en la Figura 18 y 19.

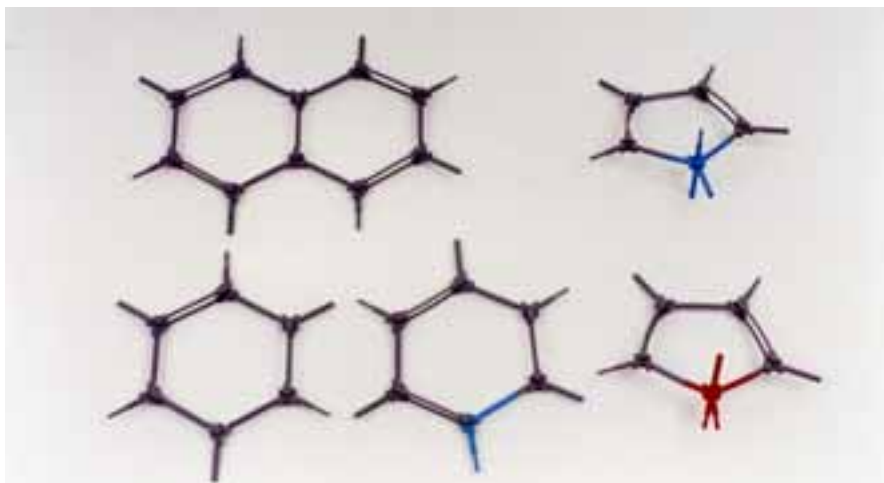


Figura 18. Representaciones de modelos de (frente, de izquierda a derecha) benceno, piridina, furano (atrás, de izquierda a derecha) naftaleno y pirrol).

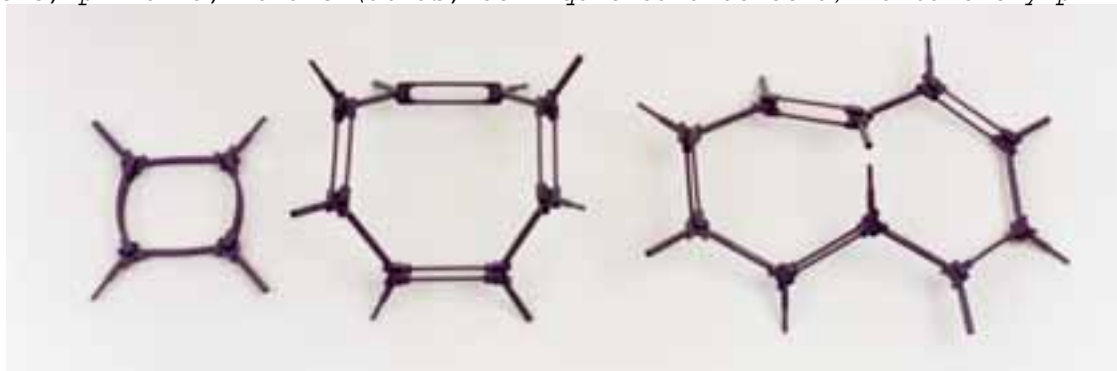


Figura 19. Representaciones de modelos del (izquierda a derecha) ciclobutadieno, ciclooctatetraeno y ciclodecapentaeno.

C. Átomos con triple enlace

Los átomos con triple enlace se representan con una pieza ya mostrada en la Figura 7E. La pieza gris representa el enlace sigma y los dos enlaces pi (las aletas) entre los dos átomos. Más allá de los átomos se extienden los dos enlaces sigma a los cuales otros átomos se unen. El grupo puede representar

también el triple enlace carbono-nitrógeno de un nitrilo ($C\equiv N$) o el triple enlace de un carbono-oxígeno ($C\equiv O$) de algunos derivados del monóxido de carbono.

LAS "PELOTITAS MARCADORAS"

Las "pelotitas marcadoras" son los comodines. Pueden utilizarse para representar cualquier cosa, por ejemplo, átomos, grupos, etc. Por lo tanto pueden usarse con extensores de enlaces para formar pares de electrones, enlaces de hidrógeno y marcadores de la simetría orbital "p" para rearreglos. Algunos ejemplos de estos usos se muestran en la Figura 20.

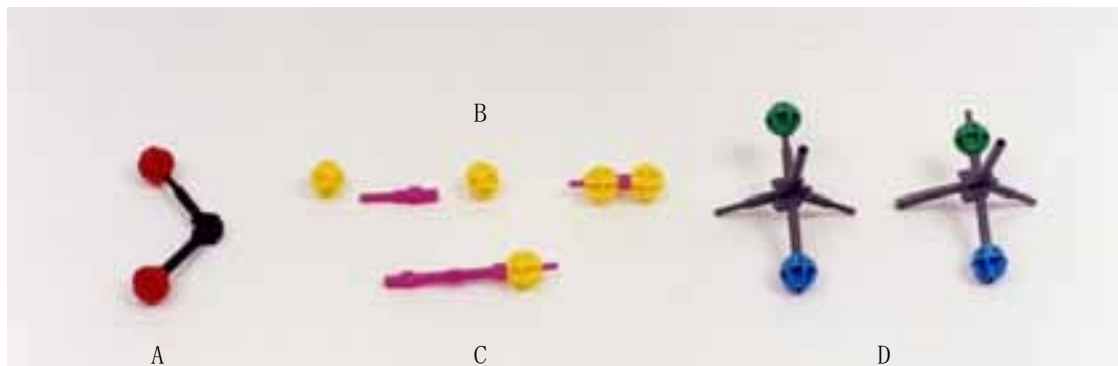


Figura 20. Pelotitas marcadoras para representar átomos, grupos, pares de electrones, enlaces de hidrogeno y simetría de orbitales "p".

- 1) El pequeño orificio de la pelotita marcadora ajusta perfectamente con la punta del extremo de la barra de tal forma que la pelotita está a la misma distancia del centro del átomo que una pelotita colocada en el tubo de la misma pieza, Figura A.
- 2) Un marcador de un par de electrones puede hacerse con un extensor de enlace y dos pelotitas marcadoras. El orificio grande de cada pelotita se ajusta sobre el extensor del enlace; la pelotita se empuja para arriba hacia el cubo dejando salir la barra. Cualquiera de los extremos de la pieza puede unirse a un enlace de un átomo, figura B.
- 3) El enlace de hidrógeno para los pares base y las proteínas puede hacerse con tres extensores de enlace y una pelotita marcadora. El extremo de la barra que sale por la pelotita se inserta en el tubo del átomo donador, figura C.
- 4) Las pelotitas marcadoras pueden usarse para denotar la simetría orbital de los orbitales "p" (descrita después en la sección de "reacciones sigmatrópicas"). El colocar el orificio grande de la pelotita en el extremo de la barra de un enlace, permite que la barra salga a través de la pelotita de tal forma que se pueda usar para unirse a otra pieza de tubo, figura D.

ÁTOMOS LINEALES, TRIGONALES, BIPIRAMIDALES TRIGONALES Y PLANARES CUADRADOS.

El enlace lineal representa átomos bivalentes como el berilio o el mercurio. La pieza del enlace trigonal representa átomos trivalentes como el boro. Las combinaciones de estas piezas con otras pueden usarse para representar una variedad de otros centros de átomos "con enlaces". En la Figura 21 se muestran varios ejemplos.

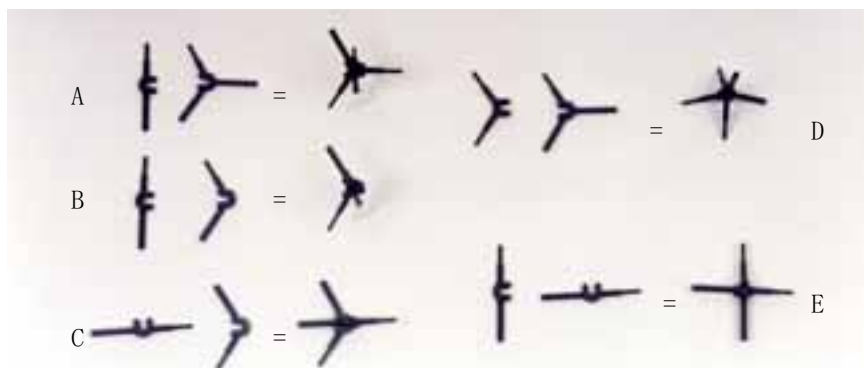


Figura 21. Centros de átomos, "con enlaces" al combinar piezas lineales y trigonales

- 1) A, un enlace lineal unido en ángulo recto a un átomo trigonal da una bipirámide trigonal. El montaje y desmontaje de estas piezas se muestra en la Figura 22.
- 2) B, una bipirámide trigonal que no tiene un ligando sp^2 puede formarse de una pieza sp^2 y un enlace lineal unido en ángulo recto. Esta pieza es útil cuando hay que explorar las reacciones controladas por simetría orbital descritas posteriormente en la Figura 63.
- 3) C, el enlace lineal puede también unirse a una pieza sp^2 de tal forma que ambos estén en el mismo plano. Éste se convierte en un centro de un átomo trigonal con una barra o un tubo unido para sujetar el átomo al ligando de metal. Su uso se describe después en la Figura 69.
- 4) D, se forma una bipirámide trigonal distorsionada al unir una pieza sp^2 invertida a un átomo trigonal.
- 5) E, al unir dos enlaces lineales se obtiene un centro de un átomo planar cuadrado, "con enlaces".

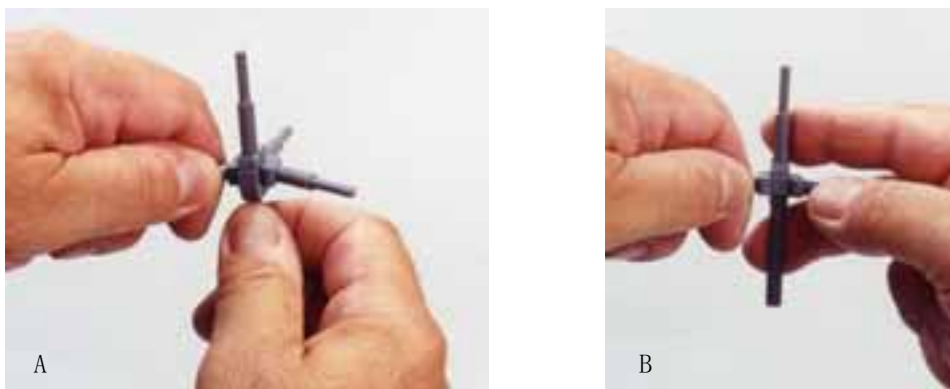


Figura 22. A) Montaje y B) Desmontaje de un átomo bipirámide trigonal

ÁTOMOS OCTAÉDRICOS Y PIRAMIDALES CUADRADOS

La pieza rosa del átomo octaédrico representa la mitad de un átomo con geometría octaédrica. Puede usarse para representar átomos octaédricos con tres ligandos en un arreglo "T" como el yodo en una sal de yoduro. Al unir esta pieza con un enlace lineal se forma una pirámide cuadrada, Figura 23B. Al unir dos piezas del átomo octaédrico se crea un átomo octaédrico, Figura 23A. El átomo octaédrico puede usarse para representar el carbono con orbitales híbridos sp de un triple enlace o un metal coordinado a seis ligandos con una geometría octaédrica.

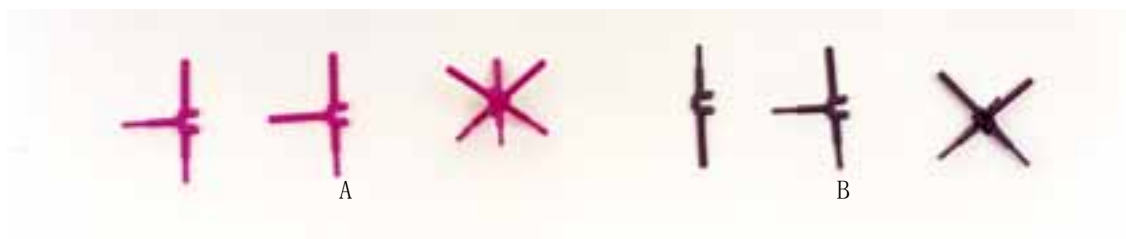


Figura 23. Centros de átomos incorporando la pieza octaédrica

El montaje y desmontaje de un átomo octaédrico se muestra en la Figura 24.



Figura 24. A) Montaje y B) Desmontaje de un centro de un átomo octaédrico "con enlaces".

ALARGANDO ENLACES

El extensor rosa de enlaces es otro tipo de comodín. Si se dispone de varios colores, se puede usar para marcar los ligandos. Adicionará 44 pm (0.44Å) a la longitud de cualquier enlace, permitiendo así la conversión de las piezas básicas en elementos del tercer o cuarto período o el alargamiento de enlaces para modelar enlaces parciales de los estados de transición. Al unir dos átomos sp^3 con un extensor de enlace, da un enlace de 198 pm (1.98Å). Dos extensores proporcionan un enlace del estado de transición de 242 pm (2.42Å). Al usar un extensor de enlace para unir un átomo trigonal u octaédrico con un átomo tetraédrico, se obtiene una longitud de enlace de 190 pm (1.90Å). Dos átomos trigonales u octaédricos unidos a través de un extensor de enlace dan una longitud de enlace de 183 pm (1.83Å) y dos extensores incrementan esta longitud a 227 pm (2.27Å).

INSERTANDO ÁTOMOS ESTRUCTURALES "CON ENLACES" EN UN HEMISFERIO ATOM VISIONS™



Figura 25. Hemisferios tetraédricos ATOM VISIONS™ que se colocan sobre el átomo estructural "con enlaces"

El hemisferio inferior con la orilla indentada se coloca sobre uno de los enlaces de la estructura. Luego se coloca con los dos enlaces a 90 grados en las ranuras redondeadas y se mantiene fijo en el lugar con el pulgar y el índice como se muestra. El otro hemisferio se coloca sobre el resto del enlace y se gira para que las ranuras coincidan. la pelotita se forma cuando los dos hemisferios se aprietan quedando unidos.



Figura 26. Hemisferios octaédricos trigonales ATOM VISIONS™ que se colocan sobre el átomo estructural "con enlaces".

El hemisferio inferior con el borde indentado se coloca sobre el enlace apical. La ranura ovalada se coloca en uno de los enlaces y la pieza se sostiene en su lugar con el pulgar y el dedo índice como se muestra. Coloque el otro hemisferio y alinee las ranuras ovaladas. Apriete una contra la otra para cerrar.



Figura 27. Hemisferios trigonales-octaédricos ATOM VISIONS™ que se colocan sobre el átomo estructural "con enlaces" del sistema pi de dobles enlaces.

Al usar los hemisferios ATOM VISIONS™ con dobles enlaces, la ranura ovalada se coloca sobre el enlace pi. Con los triples enlaces el arreglo es el mismo y la pelotita entra perfecto en las ranuras en el sistema pi.

Usando el modelo del átomo "con enlaces" para crear moléculas

Usted ha obtenido uno de nuestros juegos de modelos MOLECULAR VISIONS™ que están disponibles en caja o bolsa. Todos contienen piezas que pueden unirse mediante la "U" central para formar átomos "con enlaces". Los átomos, a su vez, pueden unirse a través de los componentes de enlace, barras y tubos para formar moléculas. Un ejemplo de la formación de un enlace se muestra en la Figura 28.



Figura 28. Unión de dos átomos tetraédricos al insertar la barra en el tubo.

Las piezas deben sostenerse firmemente al empujar la barra en el tubo, de tal forma de no doblar o cizallar la barra. Ocasionalmente las uniones ofrecen más fricción a la deseada. Esto puede disminuirse poniendo silicona en spray o una película delgada de lubricante Lubripate®. Los lubricantes de aceite parecen no funcionar tan bien. Todos los demás centros de átomos, "con enlaces" pueden montarse uniendo la barra y el tubo para formar moléculas en casi cualquier combinación, es decir, para crear modelos para el pensamiento.

SISTEMAS DE ANILLOS CON TRES ÁTOMOS Y OTROS SISTEMAS TENSIONADOS

Los modelos de compuestos lineales (acíclicos) y compuestos cíclicos con anillos de cinco o más átomos no están tensionados. Los compuestos en anillo con cuatro átomos (y modelos) están ligeramente tensionados, los ángulos son de aproximadamente 103° ya que el anillo está plegado y no está plano. Un anillo de tres átomos debe ser plano: tres puntos definen un plano; los ángulos de 60° del anillo son constantes. Para modelar el anillo de tres átomos usamos una pieza de plástico más suave, usualmente con un color diferente al de las otras piezas. Las piezas sp^3 que son más suaves son de color negro plateado para el carbono, rosa para el oxígeno y turquesa para el nitrógeno. Al formar un anillo de tres átomos, una pieza suave para el enlace tensionado se inserta en una pieza regular para el enlace no tensionado. Las piezas deben sostenerse como se muestra en la Figura 29 para formar un modelo simétrico; la barra y el tubo son entonces guiados a la vez para cerrar el anillo.



Figura 29. Formando un anillo de tres átomos

En la Figura 30 podemos ver los modelos de anillos con tres átomos.



Figura 30. Modelos (izquierda a derecha) del ciclopropano, un epóxido y una aziridina.

PROYECCIONES: MOLÉCULAS ACÍCLICAS Y CÍCLICAS

Las moléculas reales y los modelos son tridimensionales; por lo tanto los modelos de moléculas reales son también tridimensionales; el papel, las páginas de un libro y los pizarrones no lo son. En los dibujos entonces, es necesario adoptar convenciones que representan las moléculas reales en dos dimensiones. Estas convenciones se han incorporado en varios tipos de "proyecciones", por ejemplo, de línea punteada y cuña, Fisher, Newman y en caballete ilustradas en las figuras 31 a 41.

A. Proyecciones de cuña y línea punteada

A los dibujos de las moléculas se les puede dar una perspectiva tridimensional usando "cuñas" (\triangleleft o \blacktriangleleft) y líneas punteadas ($---$ o $----$ o \blacksquare o \blacksquare) para representar los enlaces que están fuera del plano. El átomo unido al pico del enlace en cuña está en el plano; el átomo unido a la parte ancha de la cuña está fuera del plano hacia el observador. Las líneas punteadas o de rayas representan los enlaces a átomos fuera del plano lejos del observador. Esta convención se muestra con un modelo del metano en la Figura 31.

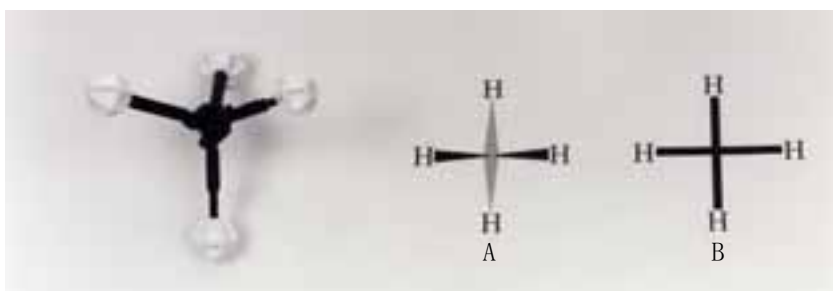


Figura 31. Metano representado como un dibujo de cuñas y líneas punteadas (A) o proyección de Fisher (B).

B. Proyecciones de Fisher

En las proyecciones de Fisher un átomo de carbono tetraédrico se representa simplemente con líneas verticales y horizontales (que en realidad son los enlaces desde ese átomo). Por convención, las líneas horizontales representan los enlaces que se acercan al observador y las líneas verticales representan aquellos que se alejan del observador, como se muestra para el metano en la Figura 31B. En las proyecciones de moléculas con cadenas de carbono, los carbonos del tronco están dispuestos verticalmente con los carbonos más oxidados en la parte superior. La Figura 32 muestra ejemplos.

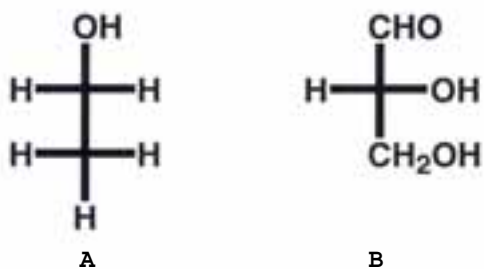


Figura 32. Proyecciones de Fisher de $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ (alcohol etílico, A) y $\text{CH}_2\text{OHCHOHCHO}$ (D-gliceraldehído, B)

Las proyecciones de Fisher se usan comúnmente ya que simplemente se dibujan; pero debe tenerse cuidado de seguir la convención. La proyección de Fisher no da una imagen de la forma verdadera de la molécula. Por ejemplo, la proyección de la glucosa no ilustra la cercana proximidad del carbono del carbonilo (átomo 1) con el oxígeno del hidroxilo en el átomo 5. Las proyecciones de Fisher de "modelado molecular", Figura 33, muestran cómo la cadena gira hacia atrás en sí misma para llevar estos dos átomos a su posición para formar el hemiacetal de piranosa, Figura 34.

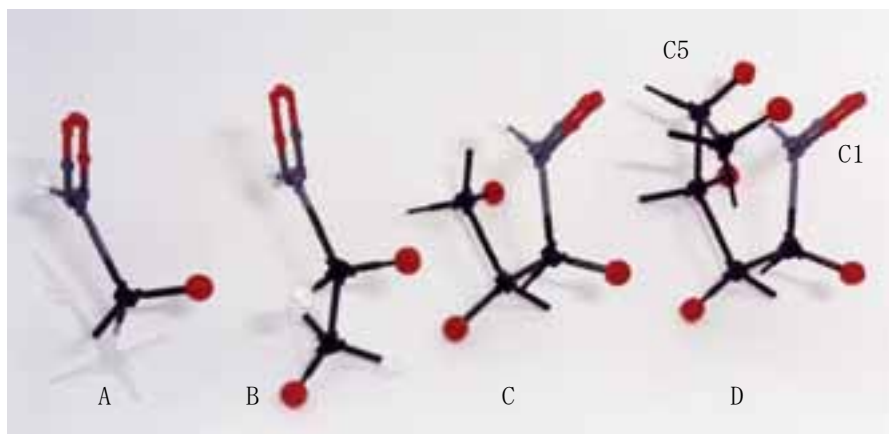


Figura 33. Proyecciones de Fisher de "Modelos Moleculares" HOCH_2CHO (A), $\text{HOCH}_2\text{CHOHCHO}$ (D-gliceraldehído, B), $\text{HOCH}_2[\text{CH}(\text{OH})]_2\text{CHO}$ (C) ($\text{HOCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}(\text{OH})\text{CH}(\text{OH})\text{CHO}$ (D-glucosa, D)

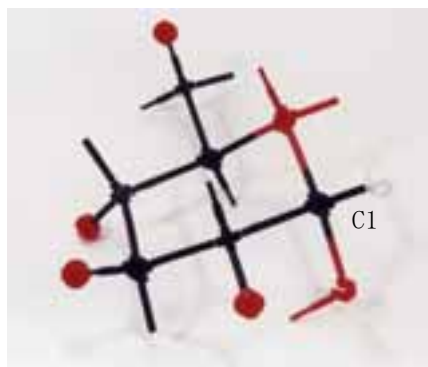


Figura 34. D-glucopiranos. Átomos de carbono tetraédricos 1 y 5 con puentes de oxígeno para formar el anillo de piranosa con el hemiacetal formado en el carbono 1.

C. Proyecciones de Newman

Una proyección de Newman representa la "imagen" del observador de una molécula mirando directamente hacia el fondo del enlace que conecta los dos átomos. Las proyecciones de Newman de las conformaciones del 1-propanol se muestran en la Figura 35.

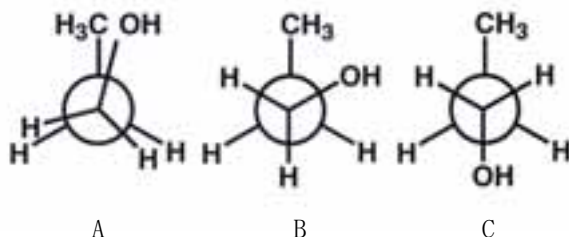


Figura 35. Proyecciones de Newman de las conformaciones del 1-propanol mirando hacia el fondo del enlace C1-C2: (A) eclipsada, (B) alternada "gauche" y (C) alternada "anti"

La misma vista de estas conformaciones representadas con los modelos moleculares se muestra en la Figura 36.

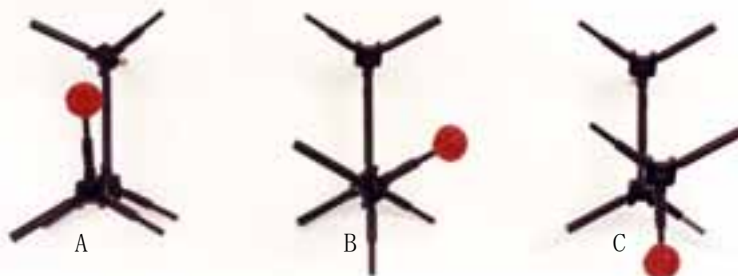


Figura 36. Representaciones de modelos moleculares de las conformaciones del 1-propanol, mirando hacia el fondo del enlace C1-C2: (A) eclipsada, (B) alternada "gauche" y (C) alternada "anti"

Las proyecciones de Newman son muy útiles para examinar las conformaciones moleculares.

D. Proyecciones de caballete

La proyección de caballete es una vista oblicua del enlace en la proyección de Newman. En las proyecciones de caballete, la convención establece que el enlace entre los átomos unidos debe dibujarse diagonalmente (en lugar de verticalmente como en las proyecciones de Fisher). El átomo unido a la derecha en la línea está detrás del átomo de la izquierda. Los enlaces a la derecha se dirigen hacia el observador y los enlaces a la izquierda se alejan del observador. La Figura 37 muestra las mismas conformaciones del 1-propanol una vez más en proyecciones de caballete.

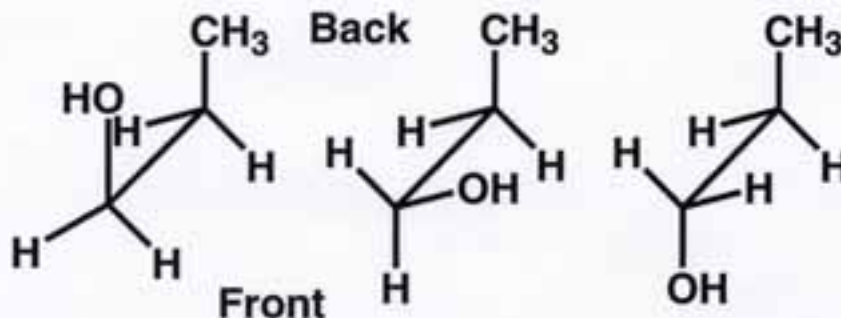


Figura 37. Proyecciones de caballete de las conformaciones del 1-propanol (A) eclipsada, (B) alternada "gauche" y (C) alternada "anti"

Las representaciones del modelo molecular de estas proyecciones de caballete del 1-propanol se muestran en la Figura 38.



Figura 38. Representaciones del modelo molecular de las proyecciones en caballete de las conformaciones del 1-propanol. Compare con la Figura 37.

Todas las convenciones anteriores aplican a las estructuras cíclicas y acíclicas. El ciclohexano, cicloalcano de seis carbonos, ha sido tema de mucha investigación. Debido a la flexibilidad de este anillo, el ciclohexano asume conformaciones diferentes, siendo las dos que prevalecen la de bote y la de silla. Estas conformaciones pueden dibujarse en las proyecciones de Newman ilustradas en la Figura 39 (compare con los correspondientes modelos moleculares en la Figura 40), o en las proyecciones de caballete, Figura 41.

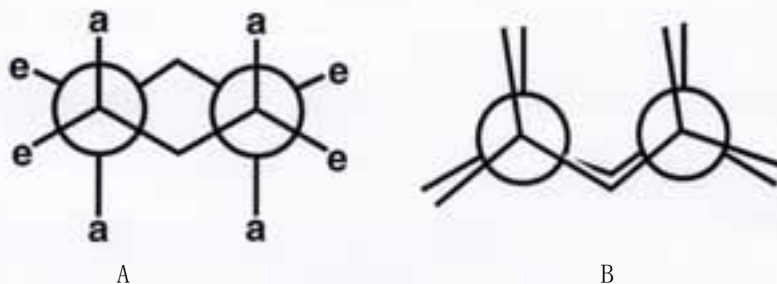


Figura 39. Proyecciones de Newman de las conformaciones de silla (A), bote (B) del ciclohexano.



Figura 40. Representaciones con el modelo molecular de las proyecciones de Newman mostradas en la Figura 39. (A la izquierda la conformación de silla, a la derecha la de bote).

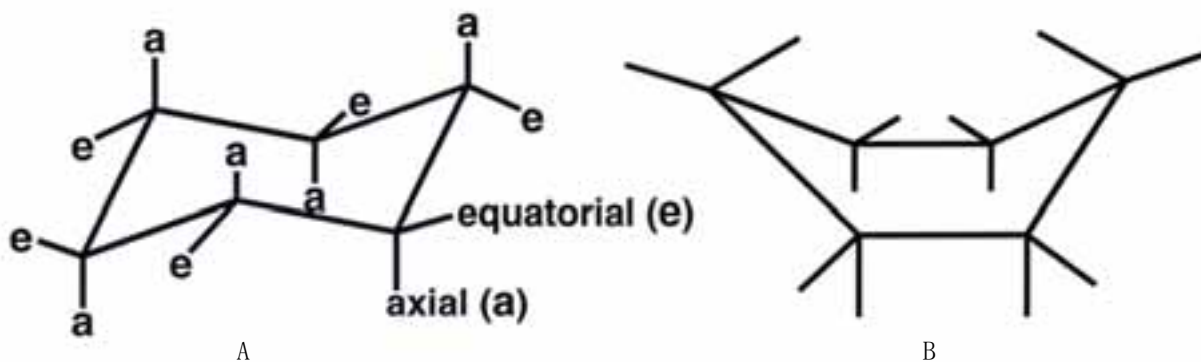


Figura 41. Proyecciones de caballete de las conformaciones de silla (A), bote (B) del ciclohexano; axial (a) ecuatorial (e)

La conformación de silla, la cual es preferida termodinámicamente (energéticamente) en general, tiene dos juegos de seis enlaces C-H. Un juego se llama "axial" y el otro "ecuatorial". En las Figuras 39 y 41 éstos se denominan respectivamente "a" y "e". En general, los sustituyentes (a excepción del átomo de hidrógeno) prefieren una posición ecuatorial que se logra al girar alrededor de los enlaces C-C en el anillo hasta que se alcanza la conformación de silla en la cual el sustituyente esté en posición ecuatorial.

ESTEREOISÓMEROS

Además de usar los modelos para examinar las conexiones ("enlaces") entre los átomos y las conformaciones de las moléculas, son especialmente útiles para examinar el arreglo absoluto de los átomos que componen la molécula en el espacio, es decir, su estereoquímica. Una vez más, existen convenciones que se usan para dibujar o describir la estereoquímica absoluta de las moléculas.

Los compuestos que difieren uno del otro solamente en el arreglo espacial de sus átomos, se llaman estereoisómeros. Los estereoisómeros que no pueden interconvertirse fácilmente por rotación alrededor de un enlace se llaman isómeros configuracionales; aquellos que fácilmente se interconvierten por rotación alrededor de un enlace se llaman isómeros conformacionales. Ciertos isómeros configuracionales en el pasado (y algunos todavía hoy) se denominaron isómeros geométricos.

ISÓMEROS GEOMÉTRICOS CONFIGURACIONALES

A. Compuestos cíclicos

Ya que la rotación alrededor de los enlaces en compuestos cíclicos está restringida, dos o más sustituyentes pueden estar del mismo lado o en lados diferentes del anillo, lo que lleva a los isómeros geométricos-configuracionales. Los cicloalcanos son buenos ejemplos. La Figura 42 muestra ejemplos de dos sustituyentes (rojo y verde) en carbonos adyacentes, es decir, disustitución 1-2. Los dos sustituyentes en la Figura 42 (A) están del mismo lado del anillo; son cis uno respecto al otro, uno está conectado al anillo por un enlace ecuatorial y el otro por uno axial. Los sustituyentes en la Figura 42 (B) están en lados opuestos del anillo; son trans uno respecto al otro, ambos están conectados al anillo por enlaces ecuatoriales. Los dos sustituyentes en la Figura 42 (C) también son trans uno respecto al otro, pero en una conformación diferente. Estos sustituyentes ahora ambos son axiales, siendo

mucho más fácil ver su relación trans. Una comparación de la Figura 42 (B) con la Figura 42 (C) ilustra la importancia de examinar todas las conformaciones posibles de una molécula para determinar la más estable, es decir, aquella con la menor energía. Debe señalarse que mientras que la estructura cis es un isómero verdadero de las dos estructuras trans, las dos últimas no son isómeros entre sí pero difieren solamente en su conformación, lo cual es dependiente de las consideraciones energéticas.

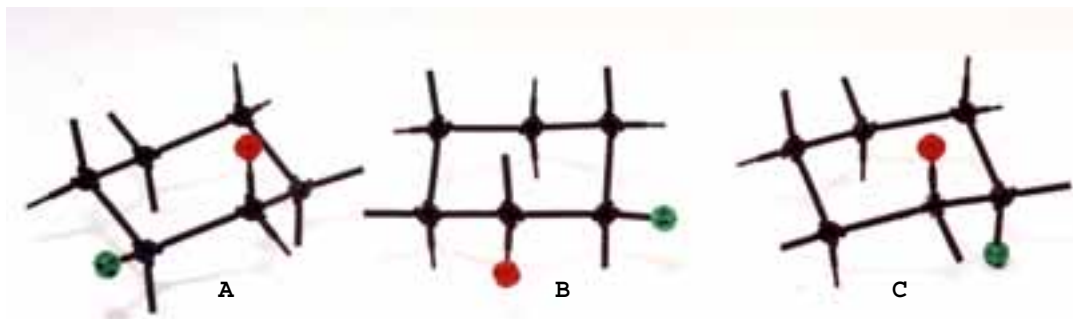


Figura 42. Sustituciones 1, 2 en el ciclohexano: isómeros cis y trans; Conformaciones: (A), cis 1, 2e, a; (B) trans 1, 2e, e; (C) trans 1, 2a, a.

Los modelos moleculares deben usarse para explorar las relaciones 1,3 y 1,4 de dos sustituyentes en un anillo de ciclohexano. Un dibujo útil para ilustrar los isómeros geométricos de ciclohexanos sustituidos usa la notación de la línea punteada-continua como se muestra en la Figura 43.



Figura 43. Representaciones del ciclohexano en un plano.

En la Figura 43, el anillo está en el plano del papel. Las líneas punteadas representan los enlaces que van detrás del plano (con frecuencia se llaman alfa) y las líneas continuas representan enlaces que van arriba del plano (llamados beta). Es fácil ver las relaciones cis y trans en este dibujo pero las relaciones espaciales como la silla, axial, etc, no se muestran y tendrían que definirse para usar este dibujo en un análisis conformacional. Hemos dicho que los sustituyentes cis que son axiales incrementan la energía (reducen la estabilidad) del ciclohexano más que si fueran ecuatoriales. Este hecho es fácilmente comprensible si al modelo se incorporan los radios de Van der Waals del hidrógeno, Figura 44. Las pelotitas amarillas de 4 pulgadas que representan dos hidrógenos axiales hacen contacto con los hidrógenos del grupo metilo.

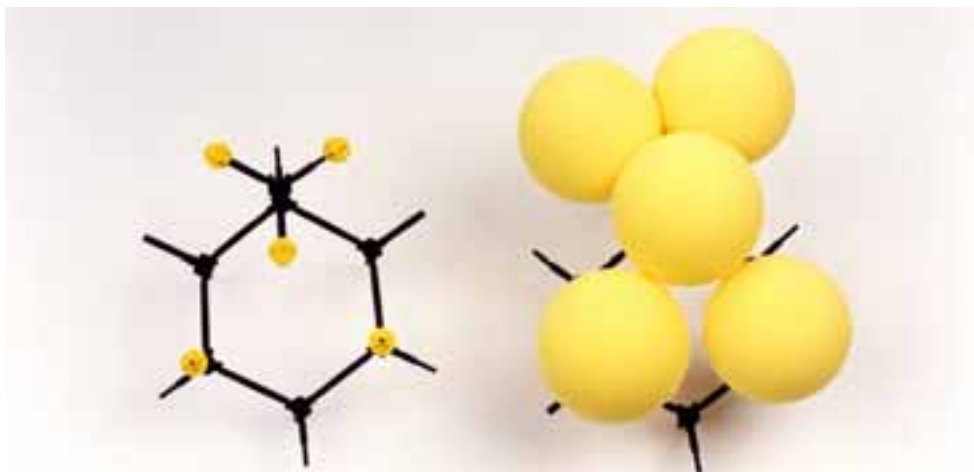


Figura 44. Interacciones del metilo/hidrógeno sin unir entre los grupos axiales en el metilciclohexano.

El mismo fenómeno se ilustra como una "interacción gauche" en la Figura 66.

B. Compuestos carbono-carbono con doble enlace

El enlace pi (el "doble enlace") también restringe la rotación alrededor de los enlaces carbono-carbono y como se describió para los ciclohexanos anteriormente, de igual forma da lugar a dos isómeros configuracionales (geométricos). Estos isómeros se designan como E (en alemán entgegen: opuestos) y Z (en alemán zusammen: juntos) nombre que se asigna en base a la "prioridad" que se da a los átomos directamente unidos a los dos átomos de carbono con doble enlace. El sistema prioritario está basado en el número atómico del átomo: a mayor número atómico, mayor es su prioridad (con los isótopos, a mayor masa atómica, más alta es la prioridad). Por ejemplo: los números atómicos del C, O y N son respectivamente 6, 8, 7; por lo tanto, el orden de prioridades de mayor a menor es $O > N > C$, y $^2H > ^1H$. Esta notación se ilustra con el 2-amino-3-metoxi-2-buteno, en la Figura 45.

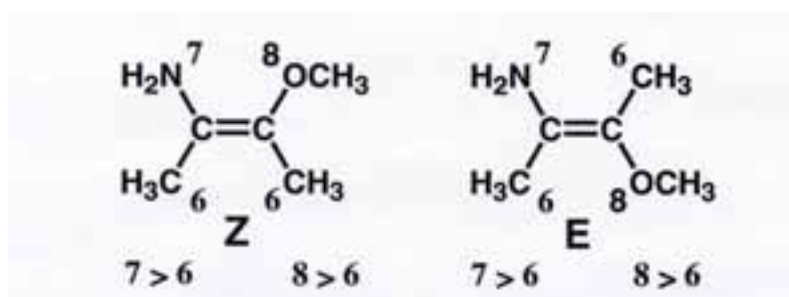


Figura 45. Isómeros configuracionales (geométricos) del 2-amino-3-metoxi-2-buteno

En la Figura 45, de los átomos sustituyentes directamente unidos a cada carbono con doble enlace, el N (con número atómico 7) tiene mayor prioridad que el C (con número atómico 6) y el O (número atómico 8) tiene mayor prioridad que el C (número atómico 6) respectivamente. Estos átomos prioritarios se encuentran del mismo lado ("Z") en la figura A, y en lados opuestos ("E") en la figura B. Al dibujar estas estructuras, el átomo prioritario en cada carbono con doble enlace debe circularse para reconocerlo más fácilmente. No hay isómeros geométricos cuando los dos sustituyentes en cualquiera de los carbonos del doble enlace son los mismos.

C. Centros con metales

Los compuestos metálicos que tienen una geometría planar cuadrada u octaédrica y dos o más ligandos diferentes pueden existir como isómeros geométricos. Por ejemplo, en el complejo planar cuadrado del dicloruro de platino, los átomos de cloro pueden estar unidos al cuadrado en posiciones adyacentes u opuestas, vea Figura 46.

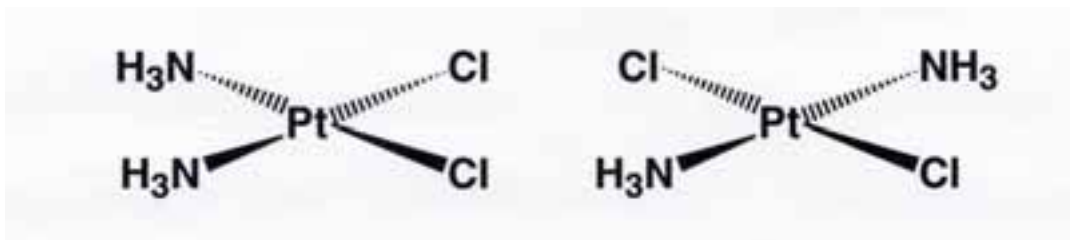


Figura 46. Isómeros geométricos del complejo planar cuadrado de diclorodiaminoplatino(II). El isómero con los átomos de cloro adyacentes uno al otro se llama isómero cis; el otro es el isómero trans.

Los complejos octaédricos también existen como isómeros cis y trans. Cuando tres ligandos idénticos se encuentran en una geometría octaédrica, se forman dos nuevos isómeros. El isómero con todos los tres ligandos en un plano que pasa por el centro metálico, se llama isómero meridional y el otro se llama isómero facial. Estos complejos octaédricos isoméricos se ilustran en la Figura 47.

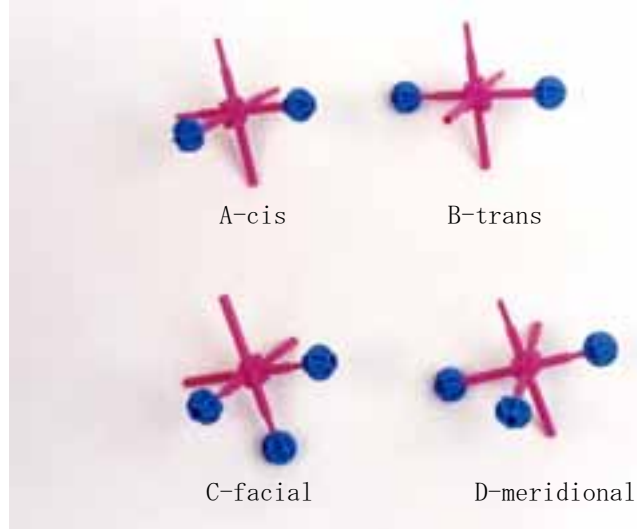


Figura 47. Isómeros octaédricos geométricos. A es cis; B es trans; C es facial; D es meridional.

ISÓMEROS QUIRALES: ENANTIÓMEROS ISOMERISMO ÓPTICO

Otra forma de estereoquímica que involucra isómeros configuracionales se origina de la asimetría molecular. Cuando una estructura está exenta de simetría, su estructura y la de su imagen al espejo no se superponen (es decir, son idénticas en todos los aspectos). Se dice que la estructura es quiral y su estructura y la de su imagen al espejo se llaman enantiómeros. Ambos isómeros

enantiómeros son quirales y son idénticos en todos los aspectos químicos y físicos excepto en la "dirección" que rotan el plano de la luz polarizada.

A. Compuestos alifáticos simples

Un alcano, por ejemplo, está compuesto únicamente de carbonos sp^3 y enlaces únicos alrededor de los cuales la rotación generalmente es libre. Si uno de estos átomos de carbono está unido a cuatro grupos diferentes, la molécula es asimétrica, es decir, quiral, y su estructura y la de su imagen al espejo no se superponen; son enantiómeros. El arreglo absoluto de los cuatro grupos unidos a este átomo de carbono de un enantiómero se llama su *quiralidad* y se designa como R (rectus-derecha) o S (sinister-izquierda). Estas designaciones están basadas en la "prioridad" de los átomos unidos al carbono quiral, las prioridades una vez más reflejan el número atómico. Ya que existen cuatro átomos por acomodar, las prioridades son 1 para el átomo con el mayor número atómico, bajando hasta la prioridad 4 para el átomo con el menor número atómico, Figura 48.

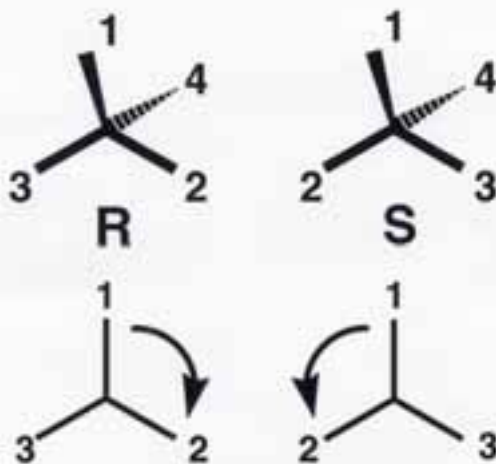


Figura 48. Ejemplo de quiralidad absoluta: configuraciones R y S en un centro quiral cuando la prioridad 4 está detrás del plano.

Un átomo de carbono sp^3 con dos sustituyentes idénticos es simétrico, es decir, aquiral; sus dos estructuras especulares son superponibles (idénticas) y no es posible el isomerismo de este tipo.

C. Centros con metales

El aislamiento de compuestos que contienen ligandos metálicos unidos covalentemente ha llevado al descubrimiento de un tipo diferente de isomerismo geométrico. Mientras que los arreglos de un ligando monodentado (por ejemplo: Cl, HOH, NH_3) alrededor de átomos octaédricos también conduce a isómeros estereoquímicos, son raros en comparación con aquellos asociados con átomos tetraédricos. Los ligandos bidentados y tridentados forman compuestos estables que pueden existir como isómeros geométricos y ópticos. La etilendiamina es un ligando bidentado que forma complejos tris estables con los átomos octaédricos. La longitud de la cadena de carbono entre los dos grupos NH_2 restringe cada ligando a un arreglo cis. Estos tres ligandos pueden colocarse alrededor del octaedro dando un arreglo espacial único para proporcionar quiralidad, lo cual se puede demostrar construyendo ambos enantiómeros. En esta representación se utiliza sólo una pieza sp^3 por átomo para fines de simplicidad (Figura 49).

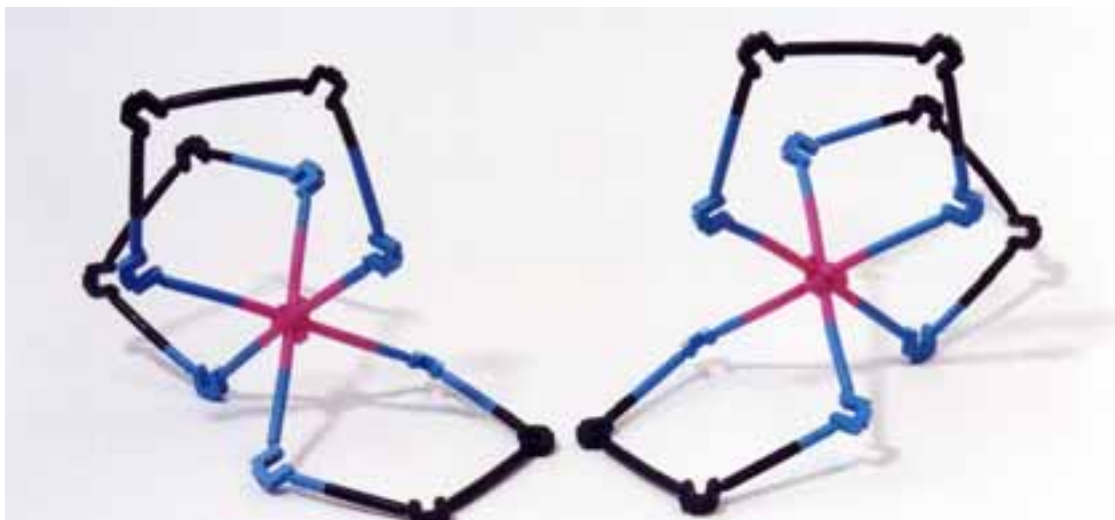


Figura 49. Isómeros ópticos de un complejo de tris-etilendiamina

C. Moléculas quirales sin ÁTOMOS quirales sp^3

Existen varias clases de moléculas quirales cuya quiralidad se origina de la asimetría a excepción de la asociada con un átomo quiral sp^3 . La cadena helicoidal de proteína ("alfa-hélice", Figura 74) que se asemeja a una escalera en espiral, es por sí misma quiral...una quiralidad en adición a la que se origina de sus átomos asimétricos. Ya que dichas hélices pueden enrollarse en espiral en dirección de las manecillas del reloj o en dirección opuesta, estas dos formas son por sí mismas imágenes al espejo asimétricas (no superponibles). Las dos formas exhiben la misma actividad óptica pero con un signo de rotación opuesto.

Un ejemplo de otra clase de compuesto quiral es el trans-cicloocteno, el cual existe como dos isómeros ópticos no superponibles, Figura 50.



Figura 50. Un (*R*)trans-cicloocteno quiral

Una tercera clase de molécula quiral consiste de los 1,2-propadienos con sustituyentes en el carbono 1 y 3, $C=C=C$, llamados alenos (Figura 16G). Una vez más, en oposición a la quiralidad que se origina de un carbono sp^3 con cuatro sustituyentes diferentes, la quiralidad aquí requiere sólo que el C-1 y el C-3 tengan dos sustituyentes cada uno aunque los dos sustituyentes en C-1 puedan ser los mismos a los sustituyentes en C-3. Estas moléculas son asimétricas ya que el plano del C-1 con sus sustituyentes siempre es perpendicular al plano de

C-3 con sus sustituyentes, lo cual hace que no sean superponibles con sus imágenes al espejo. En un sentido, entonces el C-2 es un centro quiral que efectúa la quiralidad molecular. Un ejemplo es el 1,2-propadieno, Figura 51.

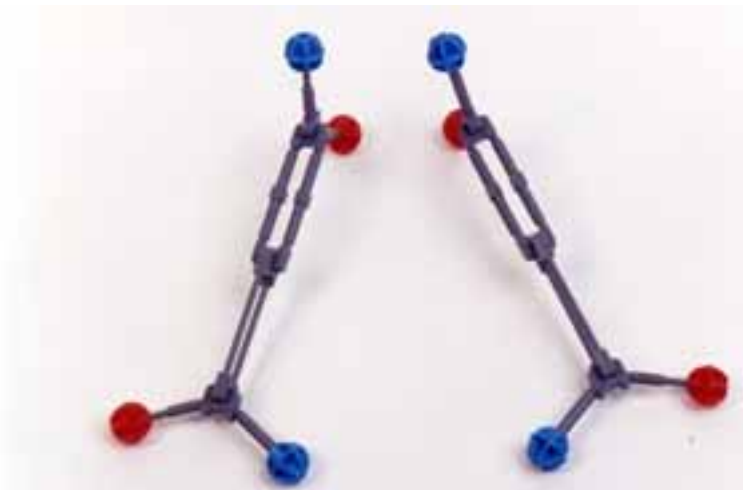


Figura 51. Alenos quirales.

MODELOS PARA INVESTIGAR REACCIONES

REACCIONES

Lo que se ha generalmente omitido de las sugerencias para el uso de modelos, es en la investigación de las reacciones. El objetivo de esta investigación es ayudar a explicar todos los átomos en los materiales de inicio. Se motiva hacer modelos para todos los materiales de inicio y productos de reacción asegurándose que los productos contengan todos los átomos de los materiales de inicio. La reacción del bromo con el E 3-metil-2-penteno es un ejemplo (Figura 52).



Figura 52. Investigación de una reacción: brominación de un alqueno, E 3-metil-2-penteno

La reacción en la Figura 52 involucró un reactivo simétrico, Br_2 . Cuando el reactivo no es simétrico, como el HBr , y el alqueno tampoco es simétrico, dos productos son posibles, aunque usualmente uno predomina. El átomo de carbono del ion carbonio potencial y el átomo de carbono que es protonado son frecuentemente invertidos por los estudiantes que estudian dichas reacciones. Los modelos moleculares pueden ser útiles mostrando el complejo pi con un marcador de hidrógeno unido a un conector de enlace pi, Figura 53.

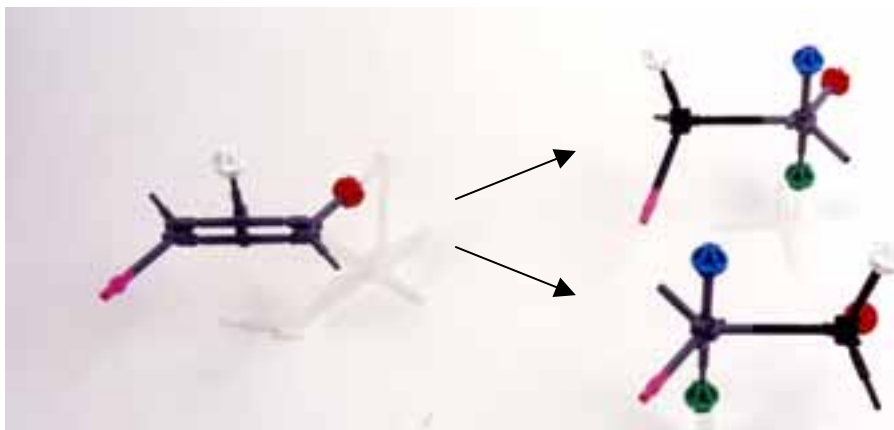


Figura 53. Modelos de un alqueno protonado; intermediarios del ion carbonio

Debe observarse que también se utiliza un extensor de enlace como marcador en esta ilustración. Los iones carbonio intermedios se modelan a la derecha para mostrar que el marcador de hidrógeno y el ion carbonio (átomo bipiramidal trigonal con marcadores verde y azul para el orbital vacío "p") están en los átomos adyacentes.

Otra reacción que ilustra este uso de los modelos moleculares es la ozonólisis de alquenos. En esta reacción el doble enlace se abre, para formar dos nuevas moléculas, ambas conteniendo una función carbonilo. La pieza del doble enlace pi se construye de las piezas del medio doble enlace lo cual permite que el usuario separe el doble enlace en dos piezas para simular la ruptura de este enlace. Los medios enlaces dobles pueden cubrirse con piezas adicionales de medio doble enlace para representar los recién formados compuestos de carbonilo (Figura 54).

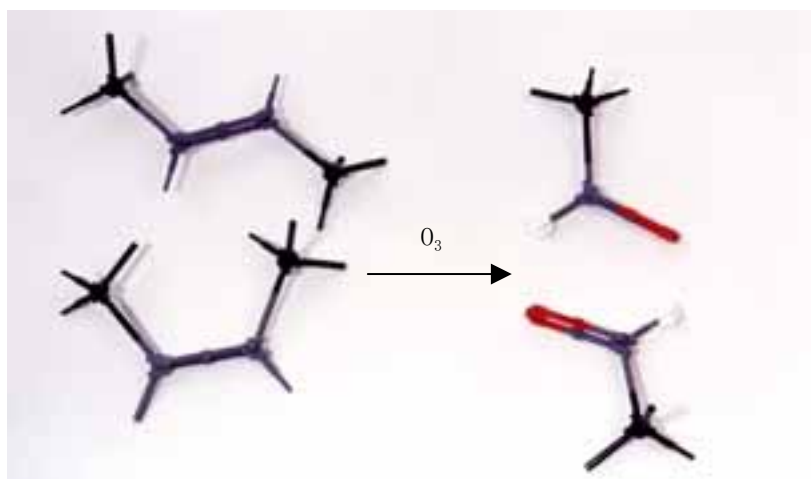


Figura 54. Ozonólisis de un alqueno

En forma contraria, si se predice el alqueno como material inicial de los productos de la ozonólisis (por ejemplo, en un estudio de identificación) los dos medios enlaces dobles se unen para formar el alqueno. El isomerismo geométrico del alqueno original no es transferido a los productos; es decir, los isómeros E y Z de un alqueno dan los mismos productos.

RETROSÍNTESIS

Los modelos moleculares son también útiles para planear síntesis de varios pasos desde el aspecto inverso, proceso que se conoce como "retrosíntesis". En esta metodología la estructura del producto es inicialmente examinada por grupos funcionales. Se separa un enlace para examinar una posible reacción de un paso la cual vuelva a hacer ese enlace. La síntesis de Grignard del 2,3-dimetil-3-pentanol, por ejemplo, puede examinarse de esta forma (Figura 55).

- 1) Se construye un modelo del producto (A).
- 2) Se examina el grupo funcional del producto. Es un alcohol terciario.
- 3) Se establece el método de síntesis a explorar: Una reacción de Grignard. Esta reacción está definida: la adición de un compuesto organo-magnesio a un aldehído o cetona (o algunas veces un éster).
- 4) Se ha observado que la reacción de Grignard daría un nuevo enlace carbono-carbono, es decir, del átomo de carbono del compuesto de Grignard al carbono alfa del alcohol que es el producto.
- 5) Este paso donde se forma el enlace es revertido al separar un enlace C-C del grupo C-C-OH del modelo del producto (B). Debe observarse que hay tres enlaces que podrían separarse y cualquiera de ellos es válido para considerar si se dispone de los materiales iniciales requeridos.
- 6) Se seleccionan las piezas del modelo para hacer los grupos funcionales que se necesitan en las dos piezas que "se someterán" a la reacción de Grignard para dar el alcohol (C).

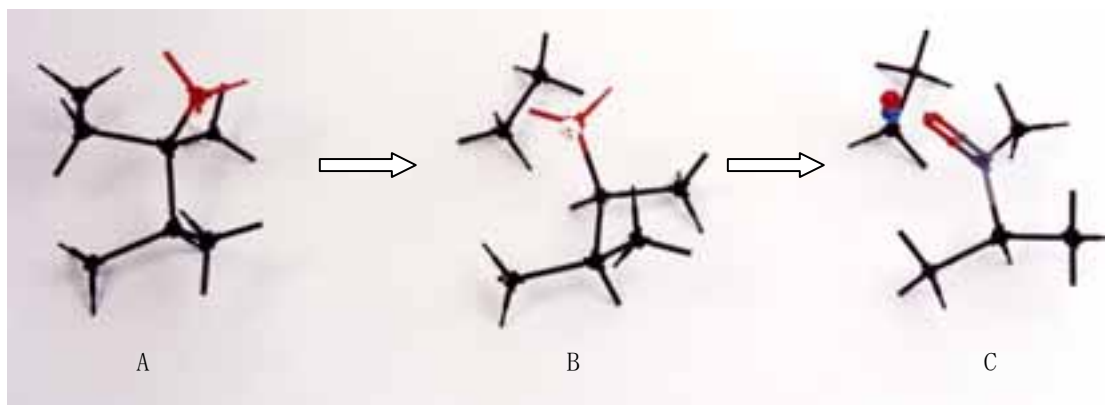


Figura 55. Retrosíntesis: disección de un alcohol terciario

El enfoque de pasos para las reacciones al usar los modelos, ayudará a evitar errores comunes, por ejemplo, el trasponer el átomo de oxígeno como se muestra en la Figura 56.

La lógica es que cada uno de los grupos fenilo y etilo deben estar unidos al carbonilo; si el etilo estuviera unido al fenilo, no existiría punto de unión para el carbonilo. Cuando la molécula de prueba se monta, es necesario trabajar hacia atrás para asegurarse que esta molécula será la responsable de los datos que se observen en el espectro. El grupo etilo debe asociarse con el cuarteto y triplete en el espectro de NMR. En este caso, el cuarteto aparece en el espectro de NMR en 3.5 ppm. El modelo indica que el metileno está directamente unido al carbonilo; las gráficas de correlación del espectro indican que dicho metileno debe resonar cerca de los $\delta 2$. Si se da la fórmula empírica como $C_9H_{10}O_2$, la inconsistencia aparente puede recordarle al usuario que está faltando un átomo en el modelo y que la colocación de un átomo de oxígeno entre los grupos etilo y carbonilo podría resultar en una estructura (benzoato de etilo) consistente con los datos.

CONSTRUCCIÓN DE MODELOS PARA MEJORAR LA VISUALIZACIÓN

HEMISFERIOS ATOM VISIONS™ PARA ALARGAR EL CENTRO DEL ÁTOMO

Los hemisferios ATOM VISIONS™ pueden adicionarse a cualquier estructura para mejorar la visualización de los átomos. Abajo se dan algunos ejemplos.

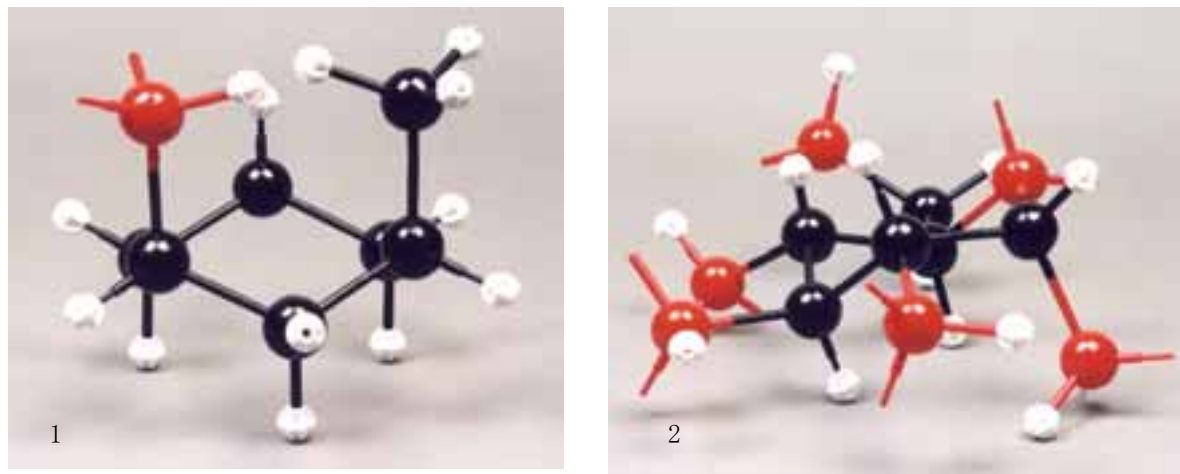


Figura 58. Modelos mejorados ATOM VISIONS™ para el (1S,3R)-3-metilciclohexanol-1 (Modelo 1) y la glucosa (Modelo 2)

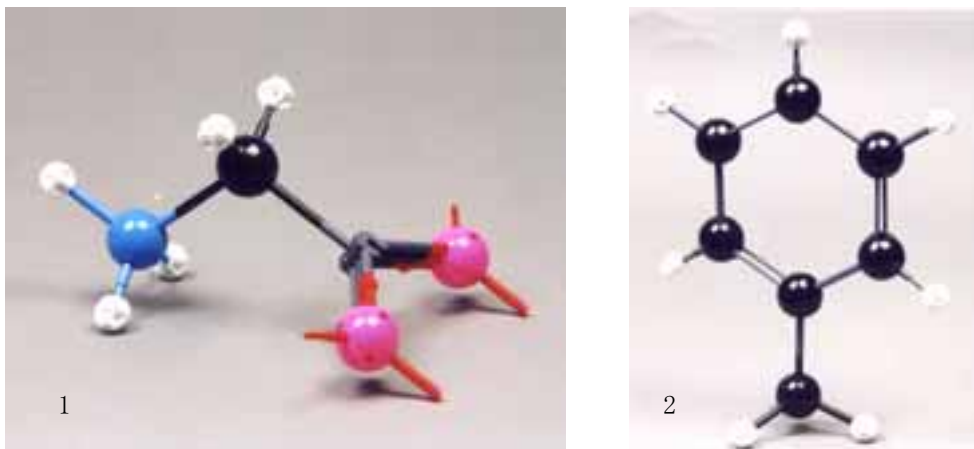


Figura 59. Modelos mejorados ATOM VISIONS™ 1) Glicina, 2) Tolueno

USO DE PELOTITAS MARCADORAS DE COLORES EN LOS MODELOS

A. Marcadores para diferenciar átomos "similares".

Los colores juegan un papel muy importante para diferenciar cosas similares. Con los modelos moleculares se pueden usar pelotitas marcadoras de diferentes colores para representar diferentes átomos de hidrógeno, diferenciando así entre átomos de hidrógeno "similares" en diferentes medios, Figura 60.

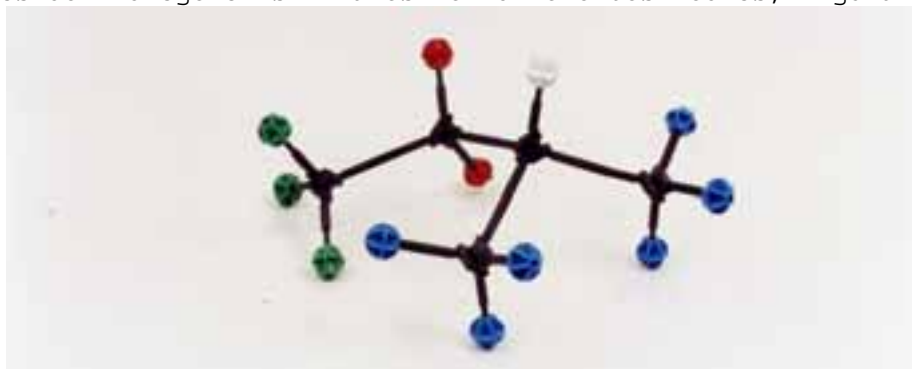


Figura 60. Pelotitas marcadoras de colores usadas para marcar hidrógenos "equivalentes" y "no equivalentes".

B. Simetría orbital

Al adicionar las pelotitas marcadoras verdes y azules o las pelotitas de espuma suave de 3 pulgadas a la bpirámide trigonal, se puede hacer una representación con "códigos de color" de los orbitales "p" para ilustrar la simetría orbital (Figura 61).



Figura 61. Modelos de la simetría orbital

El sistema aromático pi puede también modelarse para mostrar un círculo compuesto de orbitales, Figura 62.

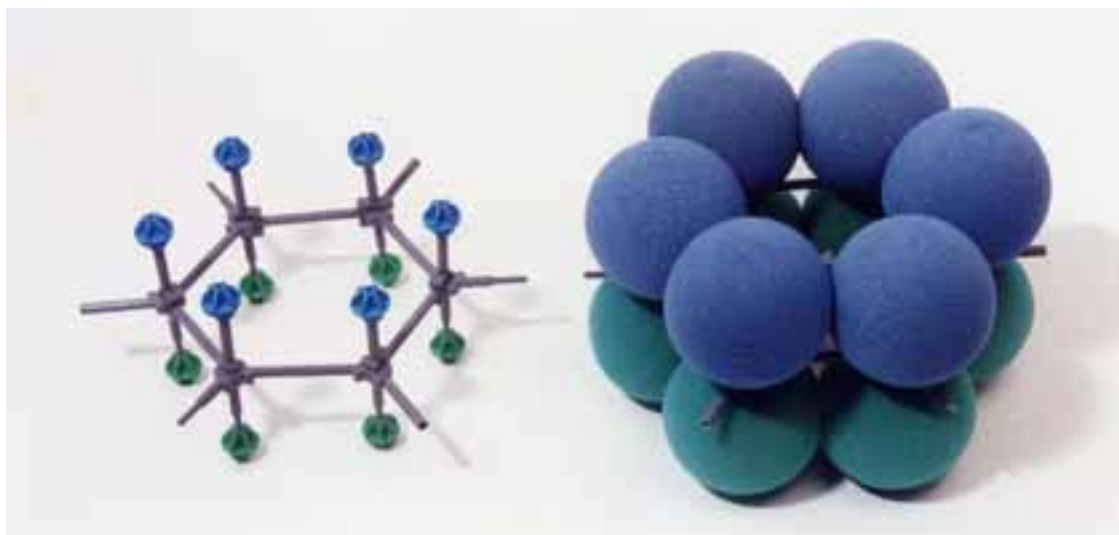


Figura 62. Modelos de sistemas aromáticos

1. Estereoquímica electrocíclica

Los "átomos" de bipirámide trigonal con dos tonos de color pueden usarse también para determinar la estereoquímica de la abertura o cierre de un anillo en las reacciones electrocíclicas. El enlace involucrado en la reacción se representa por la pieza lineal de una bipirámide trigonal y se marca con las pelotitas marcadoras para mostrar la simetría. Figura 63.

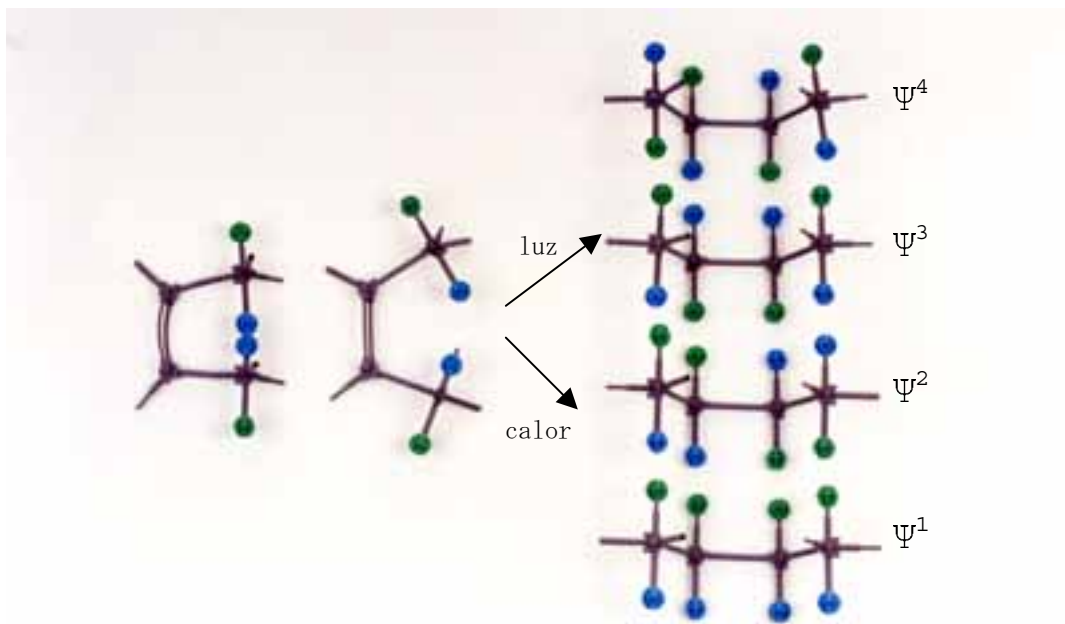


Figura 63. Uso de modelos con códigos de color para determinar el curso de una reacción electrocíclica.

El rompimiento del enlace produce dos orbitales "p" que se giran para formar los orbitales frontera del producto. La rotación para generar el estado HOMO o LUMO produce el movimiento requerido disrotatorio o conrotatorio.

2. Rearreglos sigmatr3picos

En forma similar, los rearreglos sigmatr3picos pueden ilustrarse abriendo la mol3cula de vinilciclopropano. Los enlaces tensionados deber3n construirse de las piezas m3s suaves del 3tomo, las negro plateadas para la pieza sp^3 y negras para las piezas trigonales y lineales para la bipir3mide trigonal, Figura 64.

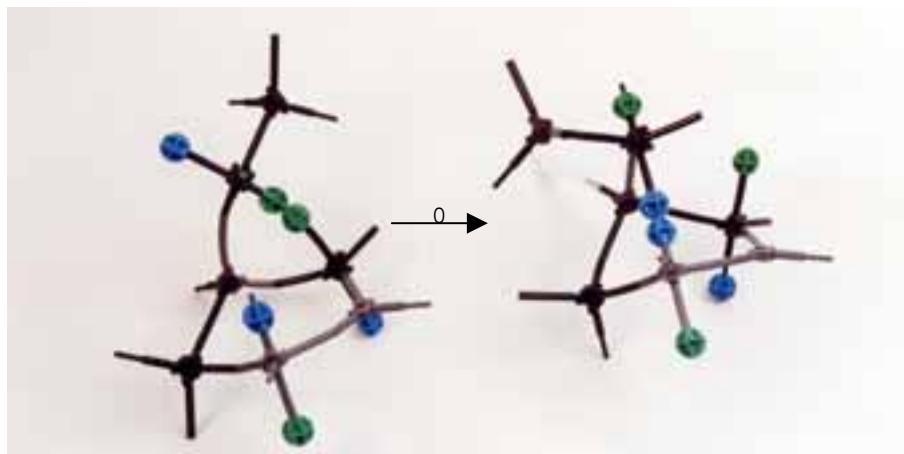


Figura 64. Modelo para un rearreglo sigmatr3pico.

Cuando se rompe el enlace, debe observarse que la uni3n en el otro extremo del sistema al3lico requiere inversi3n del carbono migrante que resulta en la correcta colocaci3n del grupo metilo.

Uso de colores "no tradicionales" y modelos de 3tomos con dos tonos

A. Marcadores

Se pueden usar colores no tradicionales para algunos de los 3tomos en una estructura con el fin de enfatizar ese 3tomo. Los diferentes colores pueden tener tambi3n ventajas para seguir con atenci3n las partes de una mol3cula o enlaces particulares. Por ejemplo, las cabezas de puentes en los compuestos polic3clicos pueden verse f3cilmente con esta t3cnica, Figura 65.



Figura 65. Marcando las cabezas de puentes con 3tomos de colores.

B. Conformaciones

Las conformaciones de silla y bote del ciclohexano representan las estructuras clásicas de anillo, las cuales se construyen e interconvierten fácilmente usando los modelos moleculares. Se pueden usar "átomos" tetraédricos de dos tonos, hechos de una pieza sp^3 roja y una negra para ilustrar las conformaciones alternadas gauche y anti del ciclohexano sustituido axialmente y ecuatorialmente con el grupo metilo, Figura 66 (A y B) o para diferenciar entre los enlaces axiales y ecuatoriales o los enlaces relacionados con las conformaciones cis y trans (C y D).

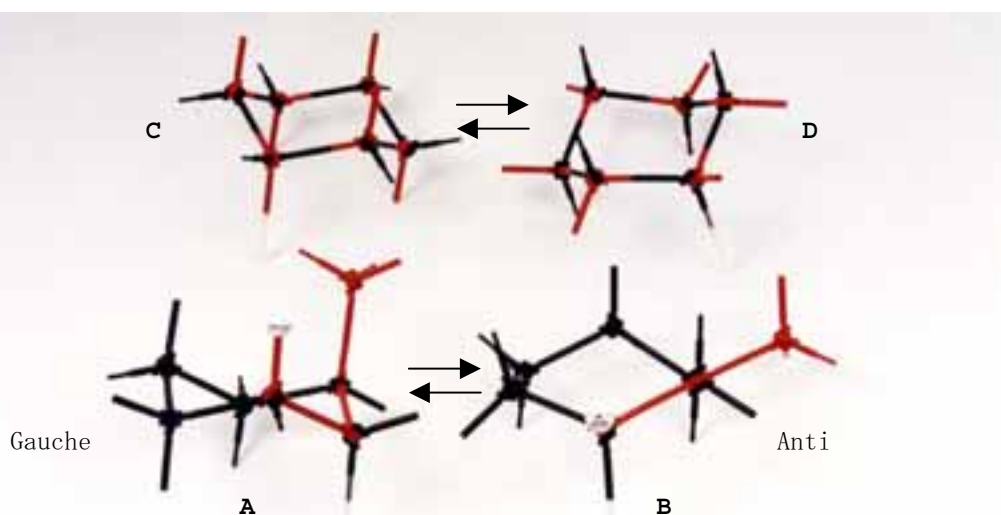


Figura 66. Modelos mostrando el uso de átomos de dos colores.

MODELOS DE RESONANCIA

La pieza del medio doble enlace pi sirve para cubrir los extremos de un sistema híbrido de resonancia pi cuando se usa en combinación con átomos trigonales y piezas sp^2 . Los átomos trigonales representan el sistema continuo sigma y el medio doble enlace pi y las piezas sp^2 representan el sistema continuo pi. Un modelo del híbrido de resonancia de una amida se muestra en la Figura 67.

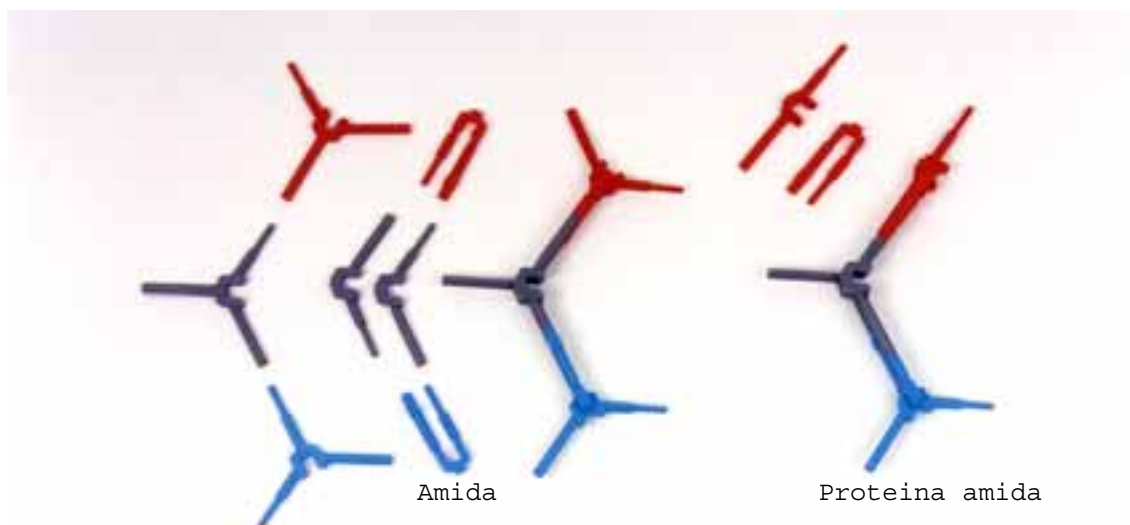


Figura 67. Construcción de un modelo del híbrido de resonancia de una amid

Con estas piezas en diferentes colores se pueden construir modelos de sistemas de resonancia del tipo alílico como los iones alílicos y enólicos y radicales libres, enaminas, amidas, iones carboxilato y grupos nitro. Si se usan piezas trigonales en lugar de las piezas sp^2 se puede construir un modelo de resonancia para el trimetilmetano, el ion carbonato o el ion nitrato. El "modelo de resonancia" puede extender para mostrar otros sistemas como es el enolato de una beta-dicetona para usarse como ligando.

LIGANDOS DE METALES

El cubo en el centro del doble enlace hecho de piezas de medio doble enlace pi, permite su unión como ligando a otros átomos, por ejemplo, como una representación del catalizador de Wilkinson unido a un alqueno (Figura 68). El conector de enlace pi se usa para unir el ligando. El cubo en el centro de uno de los enlaces pi de los átomos unidos por triple enlace permite también la unión de esta pieza como un ligando.



Figura 68. Modelo de un ligando unido por enlace pi.

Mediante el uso de varias piezas de unión mostradas en la Figura 11, se pueden modelar una gran variedad de ligandos de metales, Figura 69.

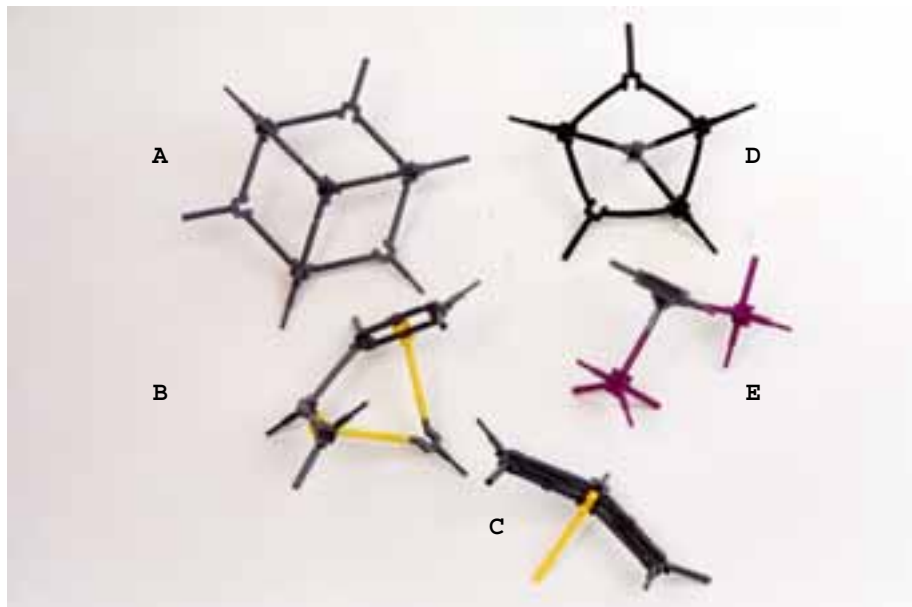


Figura 69. Modelos de ligandos organometálicos. A. un ligando benceno, B. un ligando tetrahapto, C. un ligando alilo, D. un ligando ciclopentadienilo, E. un ligando alqueno.

complejo alquino biscobalto

El ligando ciclopentadienilo está unido a un átomo tetraédrico (titanoceno) o a un átomo octaédrico para formar el ferroceno, Figura 70.

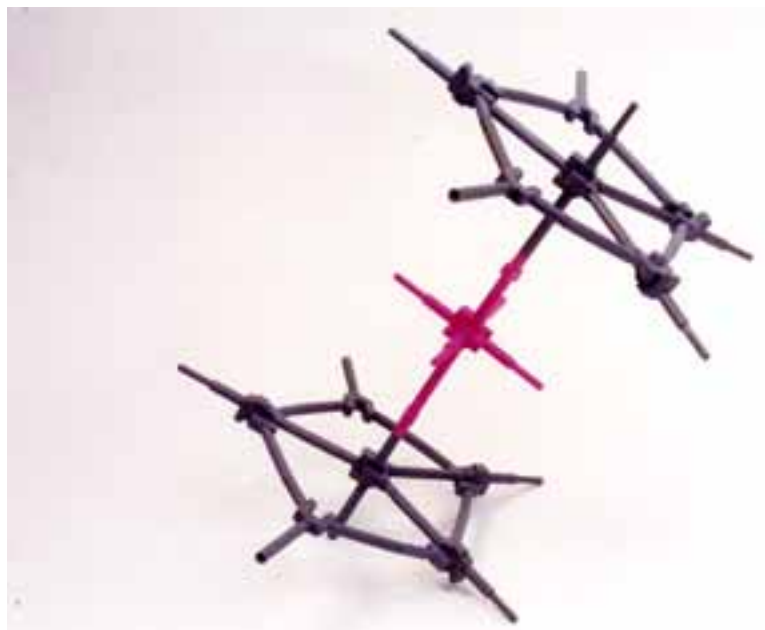


Figura 70. Un modelo de ferroceno.

Otros ligandos que no requieren piezas de unión especiales son fáciles de construir con las piezas del modelo. Un ejemplo es el ligando porfina, Figura 71.

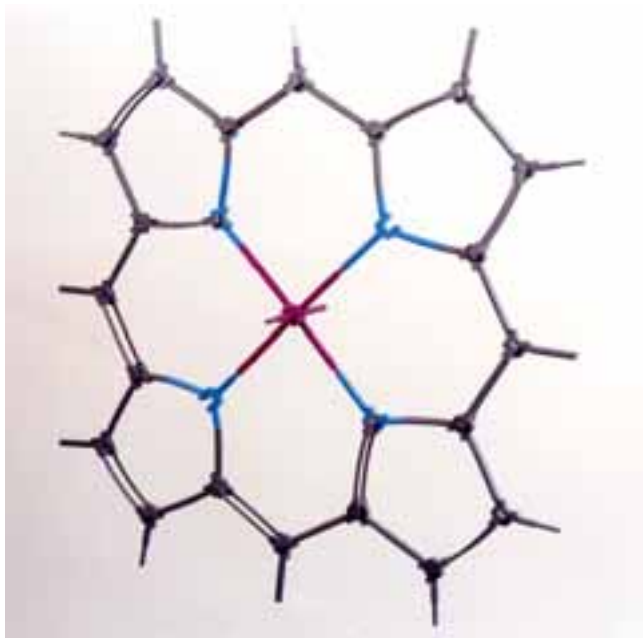


Figura 71. Un ligando porfina.

ENLACES DE HIDRÓGENO

El enlace de hidrógeno que involucra al H_2O se modela insertando el extremo del tubo de un extensor de enlace en una pelotita marcadora e insertando la barra del donador en el orificio pequeño de la misma pelotita. La barra del extensor

de enlace es entonces insertada dentro del tubo de una molécula de agua receptora, Figura 72.

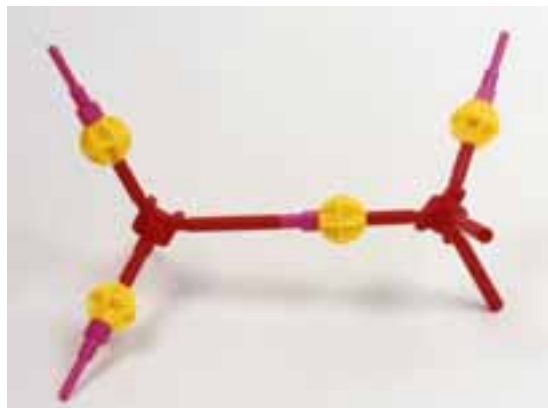


Figura 72. Modelo del enlace de hidrógeno incluyendo a la molécula de H_2O .

El enlace lineal proporciona un enlace de hidrógeno rígido de los radios correctos de van der Waals entre un donador y un receptor tal como se encuentra en los pares de bases (Figura 73) o en los péptidos como es la estructura alfa-hélice (Figura 74). Los enlaces de hidrógeno son amarillos. Cuando se usan en grupos de tres, los extensores de enlace forman similarmente un enlace de hidrógeno como se ilustra en uno de los enlaces de hidrógeno de la Figura 73.

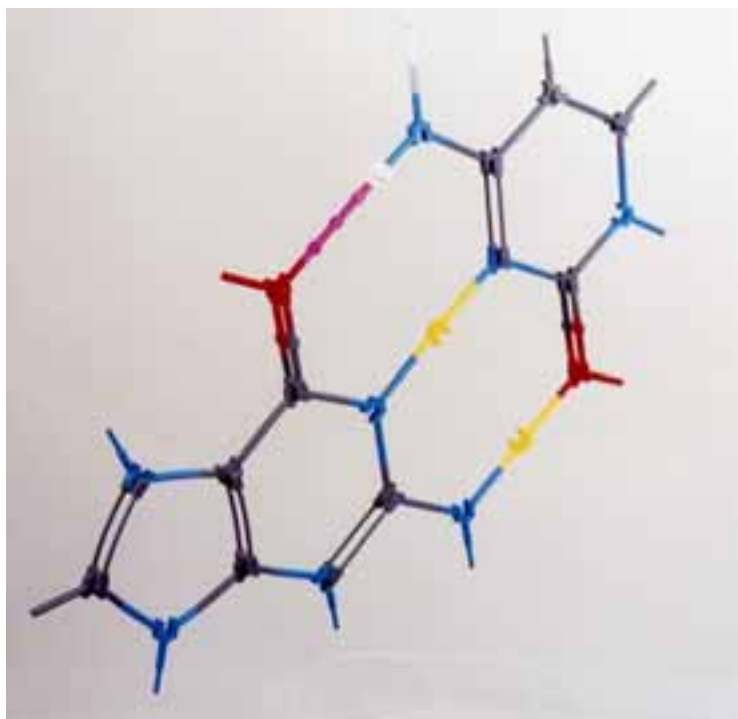


Figura 73. Un par base

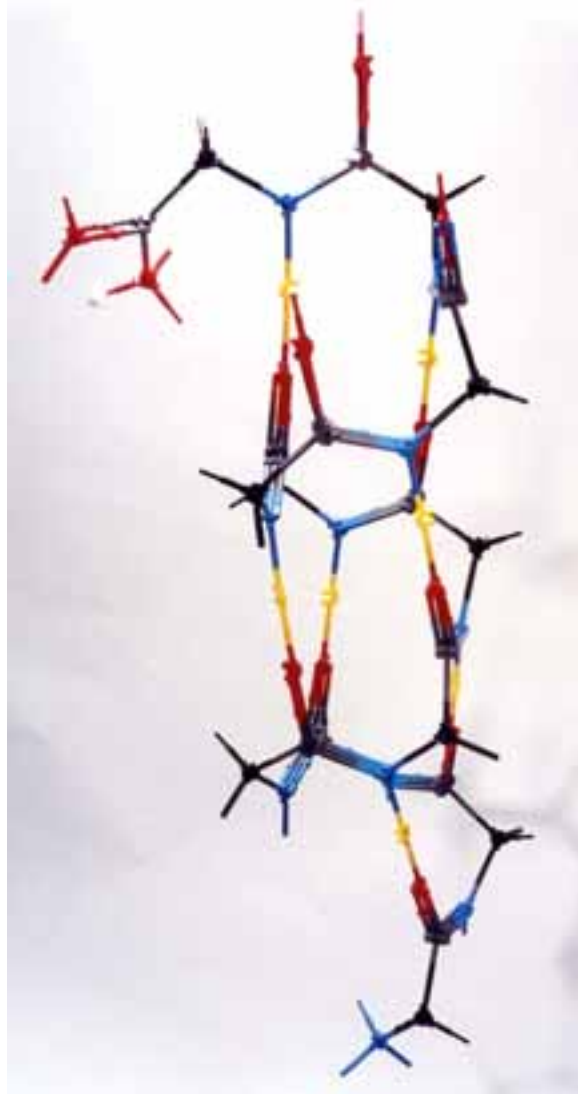


Figura 74. Estructura alfa-hélice de una proteína



Figura 75. Un modelo Molecular Visions™ de una red de un cristal de hielo



MODELOS DARLING

P. O. BOX 1818

STOW, OH 44224

USA

CORREO DE VOZ: 330-688-2080 • FAX: 330-688-5750

E-MAIL: darling@darlingmodels.com

SITIO WEB: www.molecularvisions.com

o: www.darlingmodels.com