

# La equivalencia entre las paridades de los intercambios de dos sustituyentes y las reflexiones especulares, en la determinación de la quiralidad de átomos tetraédricos: ¡Una demostración con espejos!

**ABSTRACT** (Equivalence between parities of two-substituents swaps and mirror reflections in the determination of tetrahedral atom's chirality: A demonstration with mirrors!)

**KEY WORDS** Chirality determination, absolute nomenclature, even number of exchanges, demonstration with mirrors

Aarón Pérez-Benítez<sup>1</sup>

The even number of two-substituents swaps for determining the chirality of a tetrahedral stereogenic center is a direct and very simple method but it requires of a practical or theoretical support. In this paper, an odd and even number of swaps are presented as a product of reflections over one or two mirrors which invert and restore, respectively, its absolute configuration. This fact can be illustrated by using two mirrors arranged in a variable angle ( $180^\circ \geq \alpha \geq 0^\circ$ ) in which is possible to appreciate homomorphic and enantiomorphic images depending on the reflection's parity.

## Introducción

La quiralidad, de la palabra griega *cheir* que significa mano, es la propiedad de un objeto de no poder superponerse con su objeto-imagen en el espejo. En las moléculas orgánicas esta propiedad se debe, en algunos casos, a la presencia de un carbono quiral (llamado también centro quiral, centro estereogénico o carbono asimétrico), un carbono tetraédrico que soporta cuatro sustituyentes diferentes (Eliel, 1994a).

Los sustituyentes enlazados a ese átomo de carbono solamente pueden ser arreglados en el espacio de dos maneras diferentes (figura 1). Con el fin de distinguirlas, en 1956, Cahn, Ingold y Prelog propusieron un sistema de nomenclatura (conocido como nomenclatura absoluta), en la cual los sustituyentes se clasifican por orden de prioridad:  $1 > 2 > 3 > 4$ , de tal manera que desde un punto de vista opuesto al sustituyente de menor prioridad, 4, la orientación de 1-2-3 ocurre en el sentido de las manecillas del reloj o en contrasen-

tido (Cahn, 1956). En el primer caso se asigna el descriptor quiral *R* y en el segundo el *S*, símbolos que provienen respectivamente, de las voces latinas *rectus* y *sinister*, que significan derecha e izquierda (figura 1).

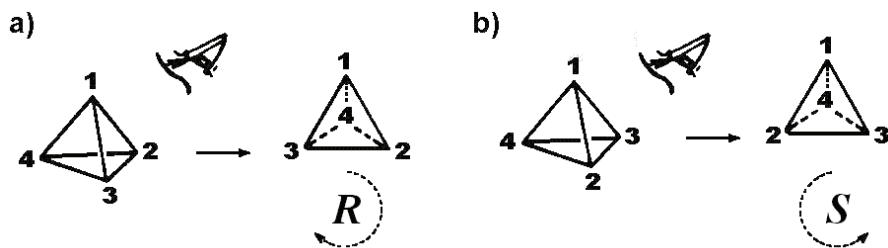
Debido a que el sustituyente de menor prioridad no siempre se encuentra proyectado opuesto al observador, muchos estudiantes experimentan dificultades para visualizar y operar mentalmente al centro quiral hasta cumplir con esta condición. Una prueba de este hecho es el amplio número de métodos bidimensionales y tridimensionales ideados para superar esta dificultad (Aalund, 1986; Ayorinde, 1983; Beauchamp, 1984; Bhushan, 1983; Brun, 1983; Bunting, 1987; Cahn, 1956; Dietzel, 1979; Epling, 1982; Garret, 1978; Idoux, 1982; Mattern, 1985; Reddy, 1989; Siloac, 1999; Thoman, 1976; Wang, 1992; Yongsheng, 1992).

Cahn, Ingold y Prelog descubrieron que al realizar un par de intercambios de dos sustituyentes se podía trasladar al sustituyente de menor prioridad a la parte posterior sin alterar su configuración absoluta, pero sorprendentemente este método tan directo y sencillo no trascendió, probablemente porque no lo justificaron, no lo demostraron o bien porque lo aplicaron únicamente en los casos en los que el centro quiral se encuentra expresado en la proyección de Fischer (Cahn, 1956; Eliel, 1994b; Brunet, 2007). Otra explicación podría ser que a muchos de los profesores les interesa que sus estudiantes adquieran habilidades mentales que los ayuden a visualizar y operar en tres dimensiones, a las moléculas que se encuentran proyectadas en 2D. Por una u otra razón, el hecho es que el método de par de intercambios de dos sustituyentes para determinar la configuración absoluta de un centro quiral tetraédrico no se menciona en la gran mayoría de los libros de texto de química orgánica de nivel licenciatura y, por consiguiente, muchos de los profesores lo desconocen. Así que en este artículo se presenta una justificación del método, con base en reflexiones especulares, las cuales pueden llevarse a cabo usando una construcción sencilla de dos espejos con ángulo variable.

\*Facultad de Ciencias Químicas de la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla. 14 Sur y avenida San Claudio, Col. San Manuel, 72570 Puebla, Pue. México.

Correo electrónico: aronper@siu.buap.mx

Recibido: 17 de agosto de 2007; aceptado: 2 de noviembre de 2007.



**Figura 1.** Asignación de los descriptores quirales R y S según la orientación de los sustituyentes 1-2-3 a favor o en contra de las manecillas del reloj (el orden de prioridad es:  $1 > 2 > 3 > 4$  y 4 se coloca opuesto al observador).

## Objetivos

- 1) Demostrar la equivalencia que existe entre la paridad de los intercambios de dos sustituyentes de un carbono quiral y la paridad de las reflexiones especulares del mismo.
- 2) Demostrar la aplicabilidad del método "Par de intercambio de dos sustituyentes" en la determinación de la quiralidad de un centro estereogénico tetraédrico, independientemente de la proyección en la que éste se haya dado.

## Un par de intercambios de dos sustituyentes visto como un par de reflexiones especulares

Cuando un centro quiral se refleja en un espejo,  $\sigma_1$ , el arreglo de sus sustituyentes se transpone de tal manera que si construimos modelos moleculares de la molécula inicial y de su imagen, éstos no se superponen. A la molécula inicial y a su molécula imagen se les conoce como enantiómeros<sup>1</sup> (figura 2a-b). Nótese que la configuración inicial se restaura cuando se efectúa una segunda reflexión, ya sea en un espejo paralelo,  $\sigma_2$  (figura 2b-c) o en espejos ( $\sigma_3$  o  $\sigma_4$ ) perpendiculares al primero (figura 3a-b-c y 3a-b-d), reproduciendo el enantiómero de partida.<sup>2</sup>

Si analizamos el resultado de aplicar las reflexiones del centro quiral *a* sobre  $\sigma_1$  y  $\sigma_4$  (secuencia *a-b-d* de la figura 3) podemos darnos cuenta de que  $\sigma_1$  intercambia los sustituyentes 2-3 y  $\sigma_4$  los sustituyentes 1-4; de tal manera que:

*La aplicación de un par de reflexiones puede ser vista como un par de intercambios de dos sustituyentes y viceversa.*

Así, dado un problema en el que el sustituyente de menor prioridad se encuentre ubicado frente al observador, dicho sustituyente se puede trasladar a la parte posterior, sin cambio en la configuración absoluta del centro quiral, mediante un par de intercambios de dos sustituyentes (figura 4).

<sup>1</sup> Enantiómero, palabra que proviene del latín *enantios* = opuesto y del inglés *mero* o *mer* = segmento o parte.

<sup>2</sup> De hecho, como se verá más adelante en las imágenes con los espejos, para obtener el enantiómero de partida la segunda reflexión también puede llevarse a cabo sobre un espejo colocado a cualquier ángulo del primero.

En este punto es necesario hacer notar tres cosas:

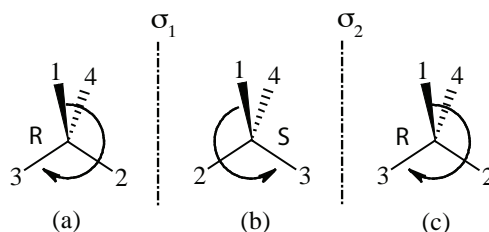
- 1) Aunque cualquier número par de intercambios de dos sustituyentes (sin importar cuales se elijan), no altera la configuración absoluta inicial del centro quiral, con un par de intercambios es suficiente para lograr nuestro objetivo: *Trasladar al sustituyente de menor prioridad a la parte posterior sin cambio en la configuración absoluta.*
- 2) Por sistema, y teniendo en cuenta dicho objetivo, se recomienda que el primer intercambio involucre al sustituyente de menor prioridad, en tanto que el segundo intercambio ya no debe incluirlo.
- 3) Que el término "par de intercambios de dos sustituyentes" es correcto, toda vez que podría tratarse de un intercambio de tres sustituyentes, en cuyo caso la paridad de los intercambios no afecta a la configuración absoluta del centro quiral tetraédrico, pues equivalen a realizar rotaciones de la molécula por  $120^\circ$  o sus múltiplos, tomando como eje de giro cualesquiera de los enlaces C\*-R, donde C\* es el centro quiral y R es cualquiera de sus sustituyentes.

## Las reflexiones pares e impares de un objeto quiral sobre un par de espejos planos dispuestos en ángulo variable

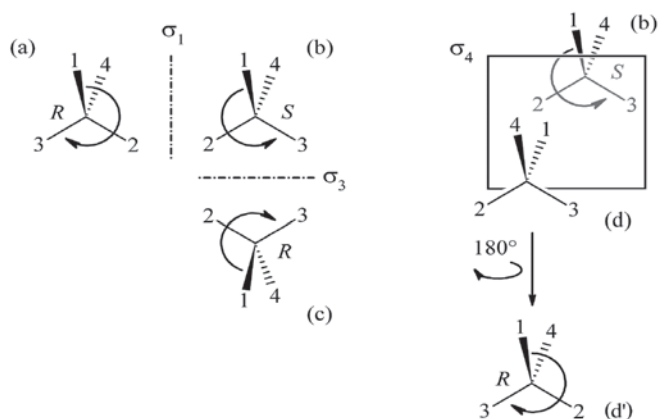
Cuando un objeto se coloca frente a un par de espejos planos que comparten una arista, el número de imágenes que se forman entre ellos viene dado por la ecuación:

$$n = (360^\circ/\alpha) - 1$$

en donde *n* es el número de imágenes formadas y  $\alpha$  es el ángulo que hay entre los espejos (ángulo diedro).



**Figura 2.** Reflexiones sucesivas de un centro quiral tetraédrico sobre dos espejos  $\sigma_1$  y  $\sigma_2$  paralelos entre sí. La primera reflexión invierte la configuración mientras que la segunda la restaura ( $c = a$ ).



**Figura 3.** Reflexiones sucesivas de *a* sobre dos espejos perpendiculares entre sí ( $\sigma_3 \perp \sigma_1$  y  $\sigma_4 \perp \sigma_1$ ). Nuevamente la segunda reflexión en  $\sigma_3$  (b-c) y  $\sigma_4$  (b-d) restauran la configuración inicial.  $\sigma_4$  se encuentra en el plano del papel y refleja a *b* de atrás hacia el frente formando *d*, la cual se rota verticalmente por  $180^\circ$  para demostrar que se ha recuperado la configuración inicial ( $d' = a$ ).<sup>3</sup>

Sin embargo, esta ecuación no nos dice cual es la naturaleza de las imágenes formadas con respecto al objeto. En nuestro caso por ejemplo, en el que los espejos son perpendiculares ( $\alpha = 90^\circ$ ) y alineando el punto medio del objeto con la bisectriz del ángulo diedro, *n* adquiere el valor de 3 y se obtienen dos imágenes enantiomórficas, *E*,<sup>4a</sup> a los costados y una homomórfica, *H*,<sup>4b</sup> en la zona de la intersección de los espejos; es decir, dos imágenes que guardan relación de imagen especular no superponible con el objeto original y otra que es idéntica al objeto (figura 5a).

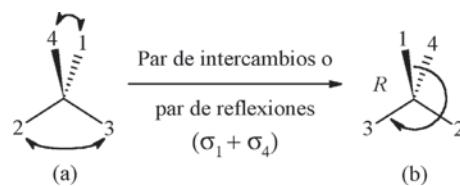
Si los espejos se colocan ahora a  $72^\circ$  el número de imágenes formadas es 4 (figura 5b), siendo nuevamente *E* las dos más próximas al objeto y *H* las más alejadas de él.

Haciendo un estudio sistemático al respecto, se puede observar que, con referencia a la bisectriz del ángulo formado por los espejos, las imágenes formadas ocurren simétricamente y con cierta regularidad. Por ejemplo, para los casos que estamos tratando ( $90^\circ$  y  $72^\circ$ , figuras 5a y 5b), la secuencia de imágenes es: *E/H/E* y *E/H/H/E* (tercer y cuarta fila de datos de la tabla 1, respectivamente).

Asimismo, al ir disminuyendo el ángulo que hay entre los espejos (desde  $180^\circ \leq \alpha \leq 0^\circ$ ) para valores de  $\alpha$  en los que *n* toma un valor entero, la secuencia de imágenes con respecto a la bisectriz es (tabla 1):

$$E / \text{ausencia de imagen} / H / \text{ausencia de imagen} / \\ E / \text{ausencia de imagen} / H \dots$$

Por otro lado, el número de imágenes enantiomórficas,



**Figura 4.** Par de intercambios de dos sustituyentes (4-1 y 2-3) que trasladan al sustituyente de menor prioridad a la parte posterior sin alterar la configuración absoluta del centro quiral. Contraste con la figura 3d-b-a para corroborar la equivalencia de éstos con la aplicación del par de reflexiones sobre  $\sigma_4$  y  $\sigma_1$ . Nótese además que la suma de las reflexiones es conmutativa ( $\sigma_4 + \sigma_1 = \sigma_1 + \sigma_4$ ).

*NIE*, y el número de imágenes homomórficas, *NIH*, forman dos series muy interesantes cuya formulación matemática valdría la pena estudiar:

- a) Serie *NIE*: 1; 2, 2, 2; 3; 4, 4, 4; 5; 6, 6, 6... , y
- b) Serie *NIH*: 0; 0; 1; 2, 2, 2; 3; 4, 4, 4; 5; 6, 6, 6...

Pero, ¿cómo y por qué se forman imágenes *E* y/o *H* entre los espejos? En primer término recordemos que cuando un haz de luz (haz incidente) choca sobre un espejo plano se refleja con un ángulo igual al ángulo de incidencia (Ley de la reflexión, figura 6a).

Ahora bien, si el haz de luz proviene de un objeto *O* situado a una distancia *d* del espejo, el observador vería la imagen del objeto en el punto *I* "dentro" del espejo a una distancia  $d' = d$ , la cual puede hallarse geoméricamente prolongando las líneas de reflexión del objeto (líneas punteadas, figura 6b).

El fenómeno de reflexión produce una inversión de las partes del objeto que usualmente se describe como inversión izquierda-derecha o arriba-abajo (reflexión vertical y horizontal, respectivamente: figura 6c) e incluso como inversión adelante-atrás (Serway, 2004), lo cual es relativo tanto a la posición del espejo como a la del observador. Por ejemplo, en la parte inferior de la figura 6c, la inversión izquierda-derecha de la frase "*Educ. Quím.*" es evidente desde una perspectiva perpendicular al plano del papel, pero desde la perspectiva paralela al plano del papel el observador notaría además una inversión atrás-adelante en la secuencia de las letras, si es que estás tuvieran cierto volumen que le permitieran observarlas.

La inversión de las imágenes sólo puede notarse si el objeto es disimétrico (quiral); es decir, si no contiene ejes de rotación-reflexión,  $S_n$  (que en cierta manera incluyen a los planos de simetría y al centro de inversión (Barrón, 1991)), pues sólo en este caso se produce una imagen que puede distinguirse del objeto que la produjo; es decir, se trata de una imagen *E*.

Obviamente que el mismo fenómeno de reflexión ocurre si el haz incidente proviene no directamente del objeto, sino de un primer espejo, lo cual produce una nueva inversión que genera una imagen igual al objeto original (imagen *H*). Así, los rayos provenientes del objeto *O* de la figura 6d chocan en el espejo  $\sigma_1$ , salen reflejados hacia  $\sigma_2$  y de ahí hacia el observa-

<sup>3</sup> Si lo considera necesario haga uso de un modelo molecular tridimensional para demostrar que  $d = d'$ .

<sup>4</sup> De las voces grecolatinas: a) *Enantios* y *morpho* que significan opuesto y forma o estructura; b) *Homo* que significa misma o igual.



(a)



(b)

**Figura 5.** Reflexión de una caja de aspirinas sobre un par de espejos planos colocados a: (a)  $90^\circ$  y (b)  $72^\circ$ . La imagen central en (a) y las dos del fondo en (b) corresponden a una doble reflexión, por lo que son  $H$ ; en tanto que las imágenes más cercanas al objeto son el producto de la reflexión en sólo uno de los espejos y por lo tanto son  $E$ .

dor. La ubicación de la tercera imagen así formada se halla “dentro” del espejo mediante la prolongación de las líneas de reflexión hasta  $I_3$ . Por lo tanto, el tipo de imagen  $E$  o  $H$  que se obtenga depende de la paridad de las reflexiones:

*Un número impar y par de reflexiones producen imágenes  $E$  y  $H$ , respectivamente.*

### Procedimiento para determinar la configuración absoluta de un centro tetraédrico quiral mediante un par de intercambios de dos sustituyentes

Dado que este método funciona para cualquier proyección en la que se presente el centro estereogénico tetraédrico, en la figura 7 se determina la configuración absoluta de los enantió-

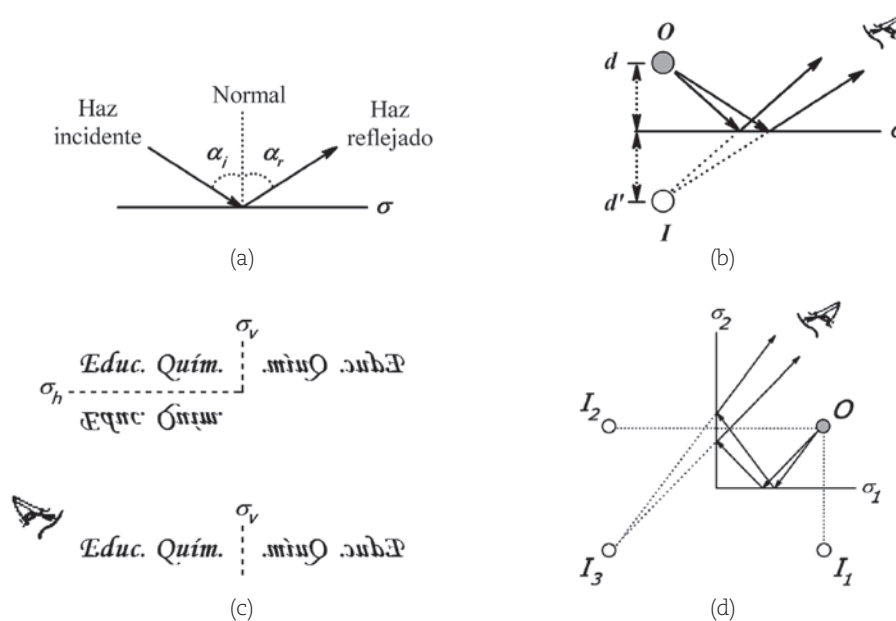
meros del ácido 2-hidroxiopropanoico dibujados en proyección de Fischer (figura 7a) y de Newman (figura 7f). Para determinar su configuración absoluta se recomienda proceder como sigue:

1. Interprete la proyección en la que se proporciona el carbono quiral: en los ejemplos que se proporcionan se cambian las proyecciones de Fischer y de Newman a la proyección de cuña (figura 7b y 7f) para establecer con mayor precisión la posición espacial de los sustituyentes, recordando que en esta proyección: la cuña, las líneas punteadas y las líneas continuas simbolizan respectivamente, sustituyentes que se encuentran al frente, atrás y en el plano del papel.

**Tabla 1.** Número, tipo y secuencia de imágenes obtenidas por reflexión de un objeto en un par de espejos planos en función del ángulo impuesto entre ellos. La línea punteada indica la situación que se presenta en la zona de la bisectriz.

| $\alpha$ ( $^\circ$ ) | $n$ | $NIE$ | $NIH$ |   |   |   |   | Bisectriz |   |   |   |   |   |   |   |
|-----------------------|-----|-------|-------|---|---|---|---|-----------|---|---|---|---|---|---|---|
| 180                   | 1   | 1     | 0     |   |   |   |   |           | E |   |   |   |   |   |   |
| 120                   | 2   | 2     | 0     |   |   |   |   | E         | — | E |   |   |   |   |   |
| 90                    | 3   | 2     | 1     |   |   |   |   | E         | H | E |   |   |   |   |   |
| 72                    | 4   | 2     | 2     |   |   |   | E | H         | — | H | E |   |   |   |   |
| 60                    | 5   | 3     | 2     |   |   |   | E | H         | E | H | E |   |   |   |   |
| 51.5                  | 6   | 4     | 2     |   | E |   | H | E         | — | E | H | E |   |   |   |
| 45                    | 7   | 4     | 3     |   | E |   | H | E         | H | E | H | E |   |   |   |
| 40                    | 8   | 4     | 4     |   | E | H | E | H         | — | H | E | H | E |   |   |
| 36                    | 9   | 5     | 4     |   | E | H | E | H         | E | H | E | H | E |   |   |
| 32.7                  | 10  | 6     | 4     | E | H | E | H | E         | — | H | E | H | E | H | H |

$\alpha$  = ángulo diedro formado por los espejos;  $n$  = número total de imágenes formadas;  $NIE$  = número de imágenes enantiomórficas;  $NIH$  = número de imágenes homomórficas.



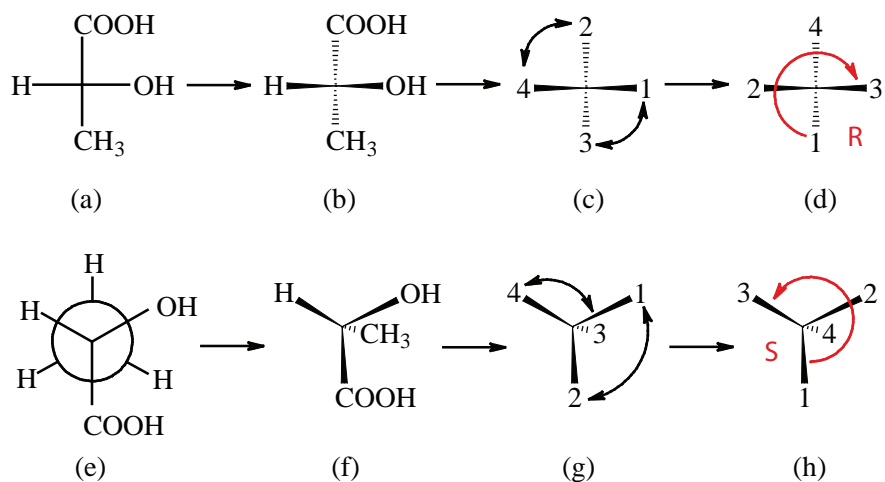
**Figura 6.** (a) Reflexión de un haz sobre un espejo; (b) Reflexión sencilla de un objeto  $O$  sobre un espejo con formación de la imagen en el punto  $I$ ; (c) Reflexión vertical y horizontal de la frase *Educ. Quím.*; (d) Reflexión doble de un objeto  $O$  con formación de la imagen en el punto  $I_3$  (Serway, 2004; Asakura, 1990).

- Determine el orden de prioridad de los sustituyentes del carbono quiral de acuerdo con las reglas de Cahn, Ingold y Prelog (Eliel, 1994; Cahn, 1956) y cambie sus símbolos químicos por sus números de prioridad (figuras 7b-c y 7f-g).
- Si el sustituyente de menor prioridad se encuentra proyectado hacia el frente del observador, cámbielo de posición con un sustituyente que se encuentre atrás e intercambie el par restante para restaurar la configuración (figuras 7c y 7g).
- Observe la secuencia de los sustituyentes 1-2-3 y asigne el descriptor quiral correspondiente (figuras 7d y 7h).

### Construcción del ensamble de espejos con ángulo variable

#### Materiales

- 2 espejos de 15 x 15 cm.
- 1 tira de 15 cm de cinta adhesiva ancha.



**Figura 7.** Aplicación del método de número par de intercambios de dos sustituyentes para determinar la configuración absoluta de los enantiómeros del ácido 2-hidroxiopropanoico que se encuentran proyectados en configuración de Fischer (a) y de Newman (e).

## Procedimiento

Superponga los espejos frente a frente y péguelos con la cinta por una de sus aristas. La cinta hará las veces de una bisagra y permitirá abrir los espejos en ángulos  $0^\circ - 180^\circ$ .

## Conclusión

La realización de un número par de intercambios de dos sustituyentes es un proceso sencillo y muy útil de trasladar al sustituyente de menor prioridad a la parte posterior de una proyección dada, lo cual facilita la asignación del descriptor quiral correspondiente. Se demostró que dicho *par de intercambios* puede ser conceptualizado como un *par de reflexiones* y se describió la manera de construir un ensamble de espejos con ángulo variable para poder ilustrar objetivamente, los resultados de aplicar una o dos reflexiones sobre un objeto quiral determinado. A diferencia de algunos de los otros métodos reportados previamente en la literatura, éste funciona para cualquier proyección en la que sea proporcionado el carbono quiral.

Finalmente se considera que el uso del ensamble de espejos es fundamental no sólo para respaldar el proceso de intercambio de los sustituyentes, sino también para darle significatividad a los conceptos de quiralidad, enantiomería, homomorfismo y enantiomorfismo. Con respecto a este último concepto se pueden recordar en clase, los casos de la vida cotidiana en los que se usan uno o dos espejos, tal como la lectura del letrero "ambulancia" en el espejo retrovisor de un auto cuando ésta se acerca por la parte posterior y el uso de dos espejos paralelos cuando nos probamos alguna prenda de vestir o cuando nos vemos la nuca después de que el peluquero termina de arreglarnos el cabello. Poniendo un poco de atención a los detalles, podríamos decir si la imagen que vemos es homo o enantiomórfica.

## Bibliografía

- Aalund, M. P.; Pincock, J. A. A simple hand method for Cahn-Ingold-Prelog assignment of R and S configuration to chiral carbons, *J. Chem. Educ.*, **63**, 600, 1986.
- Asakura, N. Experiments with Mirror Reflections, *Leonardo* **23**(1), 71, 1990.
- Ayorinde, F. O. A new gimmick for assigning absolute configuration, *J. Chem. Educ.*, **60**, 928, 1983.
- Barron, L. D. "Fundamental Symmetry Aspects of Molecular Chirality", en Paul G. Mezey: *New developments in molecular chirality*, Kluwer Academic Publishers Dordrecht, Netherlands, 1991, pp. 2-5.
- Beauchamp, P. S. "Absolutely" simple stereochemistry, *J. Chem. Educ.*, **61**, 666, 1984.
- Bhushan, R.; Bhattacharjee, G. Absolute configuration in a Fisher projection: A simple approach, *J. Chem. Educ.*, **60**, 191, 1983.
- Brun, Y.; Leblanc, P. The flat and direct way to R and S configurations: Two-dimensional designation of absolute configuration, *J. Chem. Educ.*, **60**, 403, 1983.
- Brunet, E. La química orgánica transparente. En línea en: [http://www.uam.es/departamentos/ciencias/qorg/docencia\\_red/qo/l4/fischer.html](http://www.uam.es/departamentos/ciencias/qorg/docencia_red/qo/l4/fischer.html). Consultado por última vez el 8 de octubre de 2007.
- Bunting, J. W. Assigning absolute configuration (L), *J. Chem. Educ.*, **64**, 731, 1987.
- Cahn, R. S.; Ingold, C. K. y Prelog, V. The specification of asymmetric configuration in organic chemistry, *Experientia* **XII**(3) 81, 1956.
- Dietzel, R. A. Determination of chiral molecule configuration using the  $\pm 1, 2, 5$  Rule, *J. Chem. Educ.*, **56**, 451, 1979.
- Eliel, E. L.; Wilen, S. H.; Mander, L. N. *Stereochemistry of organic compounds*. Wiley, New York, 1994: p. 52 (a); p. 60 (b).
- Epling, G. A. Determination of chiral molecule configuration in Fisher projections, *J. Chem. Educ.*, **59**, 650, 1982.
- Garret, J. M. Use of hand models for assigning configurational nomenclature, *J. Chem. Educ.*, **55**, 493, 1978.
- Idoux, J. P. A simple method for specifying the R/S configuration around a chiral center, *J. Chem. Educ.*, **59**, 553, 1982.
- Mattern, D. L. Fingertip assignment of absolute configuration, *J. Chem. Educ.*, **62**, 191, 1985.
- Reddy, K. R. N. Absolutely "Simple" configuration in Fisher projection formula, *J. Chem. Educ.*, **66**, 480, 1989.
- Serway, R. A.; Jewett, J. W. Jr. *Física II*, 3ª ed. Texto basado en cálculo. Ed. Thomson. México, 2004, pp. 304-307.
- Siloac, E.; Alexander, J. Bird-in-the-hand method for determination of absolute configuration on Fischer projections, *J. Chem. Educ.*, **76**, 798, 1999.
- Thoman, C. J. Permanent models for determining absolute configurations, *J. Chem. Educ.*, **53**, 502, 1976.
- Wang, J-X, Yang, C. Determining a chiral molecule's R/S configuration using the rule of multiplication, *J. Chem. Educ.*, **69**, 373, 1992.
- Yongsheng, H.; Cailan, W. The new method of rapid determination of chiral molecule configuration: The triangle method, *J. Chem. Educ.*, **69**, 273, 1992.