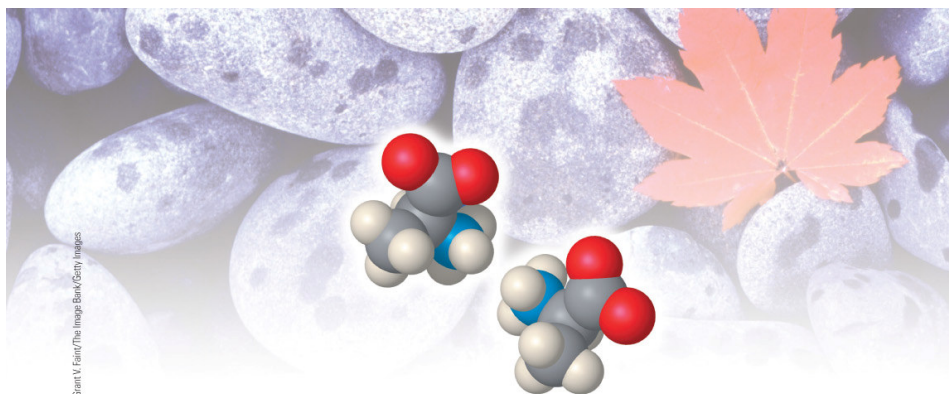
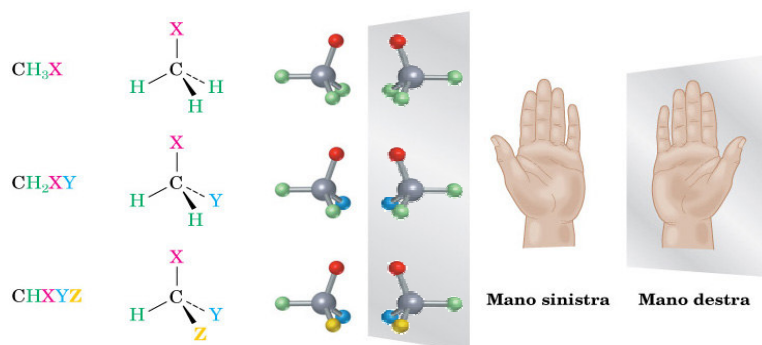


Stereochimica



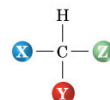
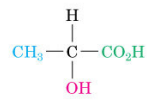
Stereochimica: enantiomeri

Atomi di carbonio tetraedrici e loro immagini speculari. Le molecole del tipo CH_3X e CH_2XY sono identiche alle loro immagini speculari, ma una molecola del tipo CHXYZ non lo è. Una molecola CHXYZ ha con la sua immagine speculare la stessa relazione che c'è tra una mano destra e una mano sinistra.

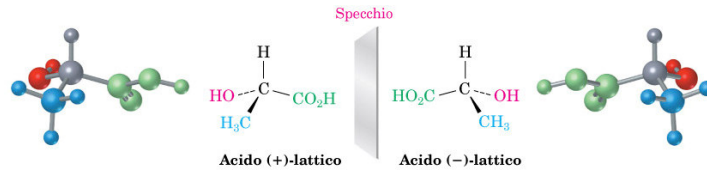


Enantiomeri: molecole che risultano immagini speculari l'una dell'altra e non sono sovrapponibili

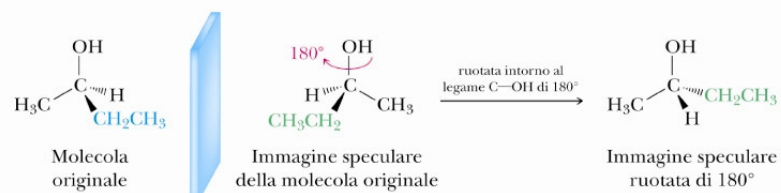
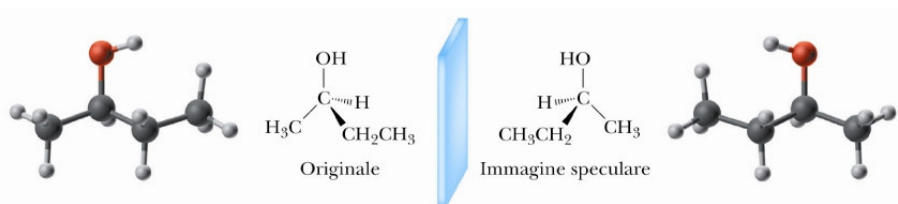
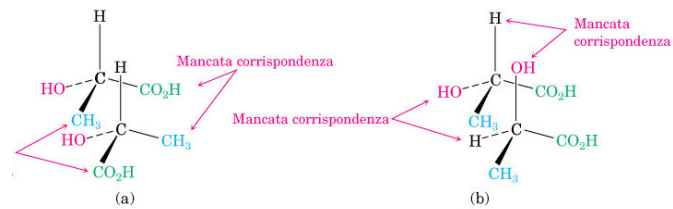
Stereochimica: chiralità



L'acido lattico: una molecola di formula generale CHXYZ

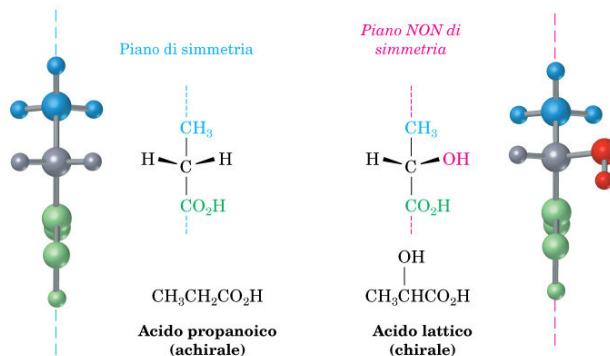


Sostanza chirale: non sovrapponibile alla sua immagine speculare



Stereochimica: chiralità

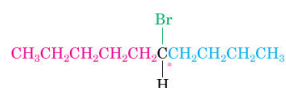
La molecola achirale dell'acido propanoico a confronto con la molecola chirale dell'acido lattico. L'acido propanoico possiede un piano di simmetria che rende una parte della molecola l'immagine speculare dell'altra parte. L'acido lattico non possiede un analogo piano di simmetria.



Molecole con piano di simmetria sono achirali

Un carbonio legato a 4 gruppi diversi è un centro chirale

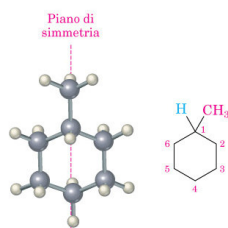
Stereochimica: chiralità



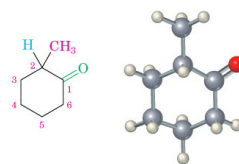
5-Bromodecano (chirale)

Sostituenti del carbonio 5

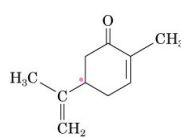
- H
- Br
- $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ (butile)
- $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ (pentile)



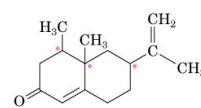
Metilcicloesano (achirale)



2-Metilcicloesano (chirale)



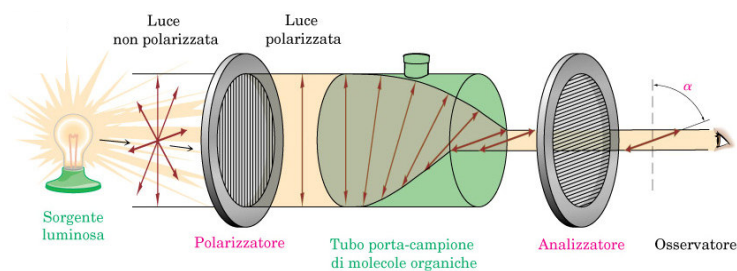
Carvone (olio essenziale di menta)



Nootkatone (olio essenziale di pompelmo)

Stereochimica: polarimetro

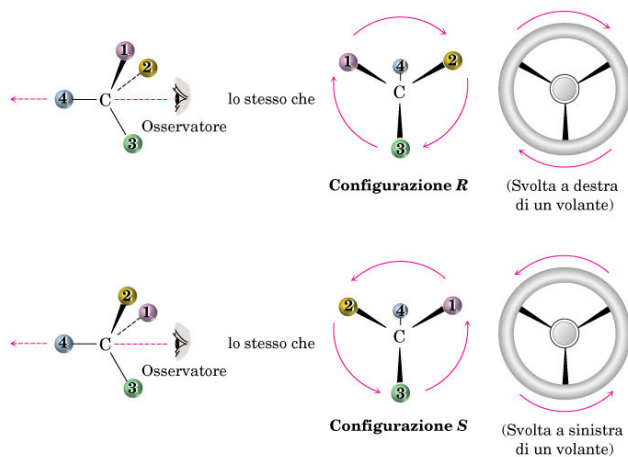
Rappresentazione schematica di un polarimetro. La luce piano-polarizzata passa attraverso una soluzione di molecole otticamente attive, che ruotano il piano di polarizzazione.



Levigiro e destrogiro

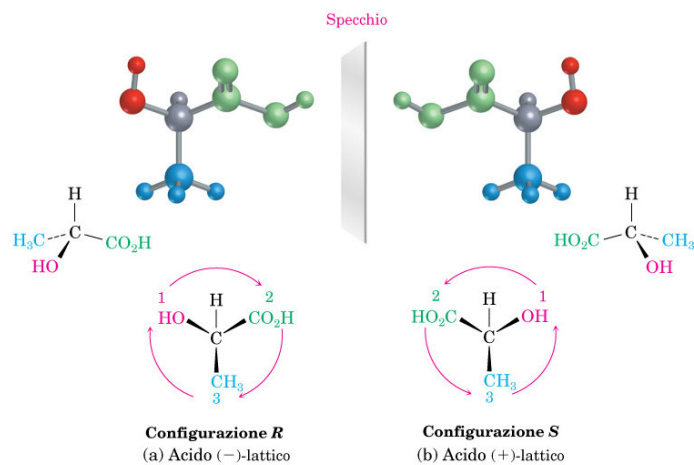
Stereochimica: configurazione

Assegnazione della configurazione a un centro chirale. Quando la molecola è orientata in modo tale che il gruppo a più bassa priorità (4) sia rivolto verso il retro, i tre gruppi restanti sono diretti verso l'osservatore come le razze di un volante. Se il verso del percorso $1 \rightarrow 2 \rightarrow 3$ è orario (svolta a destra), il centro ha configurazione R. Se il verso del percorso $1 \rightarrow 2 \rightarrow 3$ è antiorario (svolta a sinistra), il centro è S.



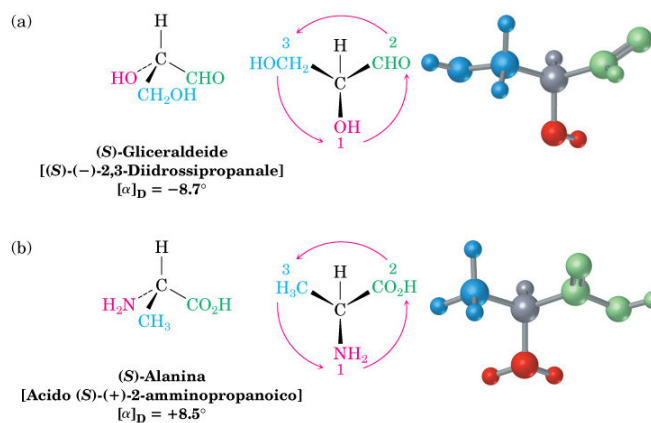
Stereochimica: configurazione

Assegnazione della configurazione all'acido (R)-(-)-lattico (a) e all'acido (S)-(+)-lattico (b).



Stereochimica: configurazione

Assegnazione della configurazione alla (-)-gliceraldeide (a) e alla (+)-alanina (b). Entrambe hanno configurazione S, nonostante una sia levogira e l'altra destrogira.

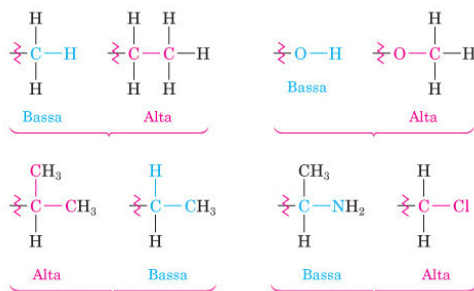


Stereochimica: regole di priorità

1- si assegna la priorità in base al numero atomico

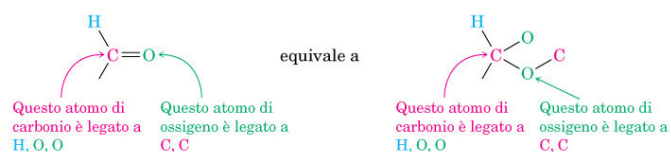


2- Se non si può assegnare la priorità dall'esame dei primi atomi dei sostituenti, si passa all'esame di quelli collocati nella seconda, terza o quarta posizione

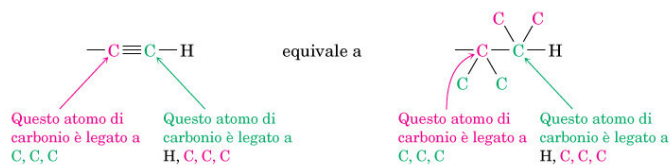
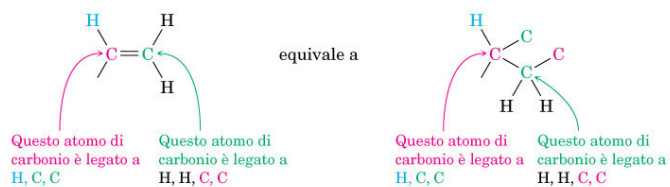


Stereochimica: regole di priorità

3- Gli atomi legati attraverso legami multipli sono equivalenti allo stesso numero di atomi legati attraverso legami singoli

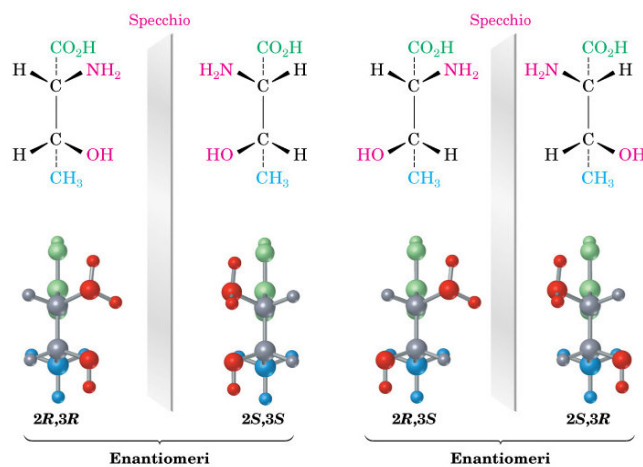


Come ulteriori esempi, le seguenti coppie sono equivalenti.



Stereochimica: diastereoisomeri

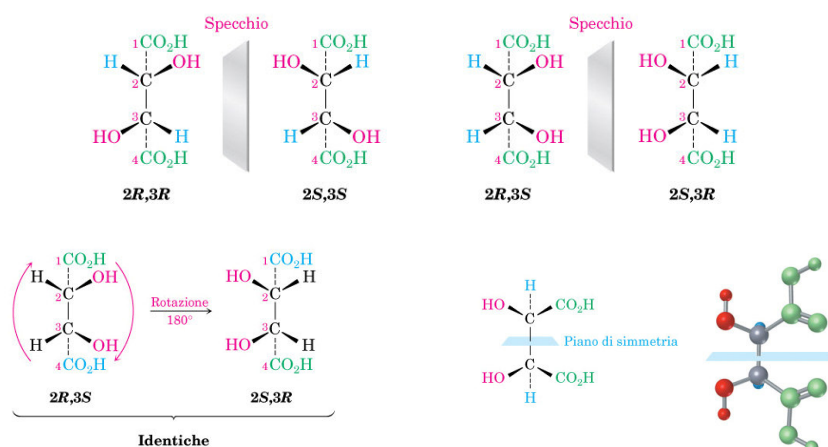
I quattro stereoisomeri dell'acido 2-ammino-3-idrossibutanoico.



Diastereoisomeri: stereoisomeri non speculari

Stereochimica: meso-forme

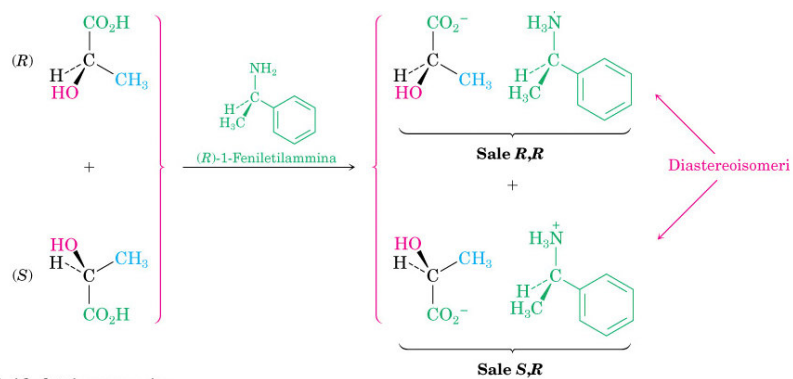
Composti **meso**: possiedono centri chirali ma sono achirali



Un piano di simmetria attraverso il legame C2-C3 dell'acido meso-tartarico rende la molecola achirale.

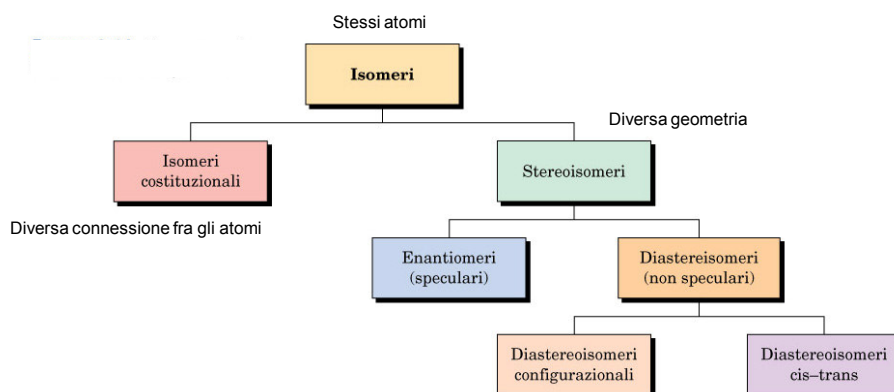
Stereochimica: miscela racemica

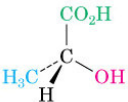
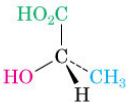
La reazione dell'acido lattico racemico con (R)-1-fenilettilammina porta a una miscela di sali d'ammonio diastereoisomerici.

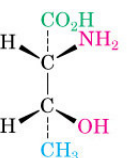
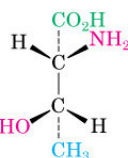
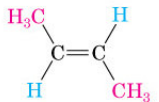
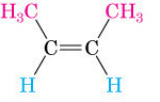

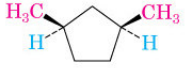


Miscela racemica: 50%-50% dei due enantiomeri

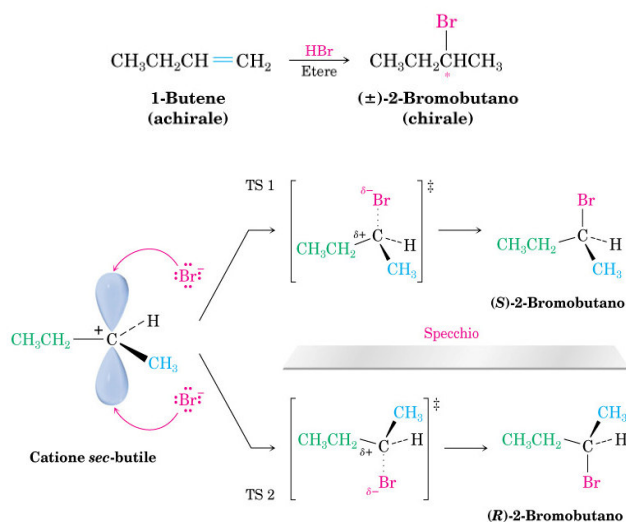
Stereochimica



Stereochimica			
Scheletro diverso	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3\text{CHCH}_3 \end{array}$ Isobutano	e	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ Butano
Gruppi funzionali diversi	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ Alcol etilico	e	CH_3OCH_3 Dimetil etere
Posizioni dei gruppi funzionali diverse	$\begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ \\ \text{CH}_3\text{CHCH}_3 \end{array}$ Isopropilammina	e	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ Propilammina
Enantiomeri (stereoisomeri speculari non sovrapponibili)	 Acido (<i>R</i>)-lattico		 Acido (<i>S</i>)-lattico

Stereochimica			
Diastereoisomeri (stereoisomeri non speculari, non sovrapponibili)	 Acido <i>2R,3R</i> -2-Ammino-3-idrossibutanoico		 Acido <i>2R,3S</i> -2-Ammino-3-idrossibutanoico
Diastereoisomeri configurazionali			
Diastereoisomeri cis-trans (sostituenti sullo stesso lato o sul lato opposto di un doppio legame o di un anello)	 <i>trans</i> -2-Butene	e	 <i>cis</i> -2-Butene
	 <i>trans</i> -1,3-Dimetil-ciclopentano	e	 <i>cis</i> -1,3-Dimetil-ciclopentano

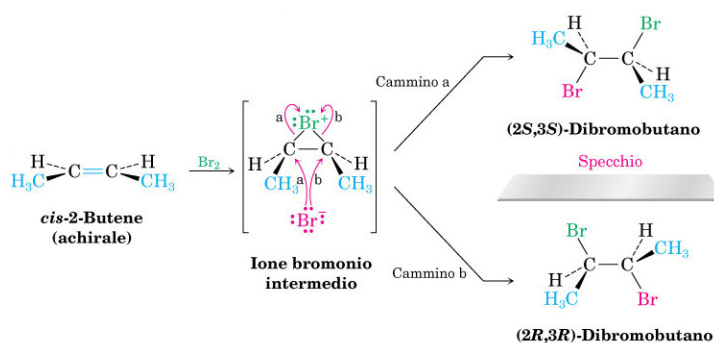
Stereochimica: chiralità nelle reazioni



Reazione dello ione Br⁻ con il carbocatione sec-butile. La reazione "da sopra" porta al prodotto S ed è l'immagine speculare della reazione "da sotto", che porta al prodotto R. Dato che entrambe sono ugualmente probabili, si forma il prodotto racemico. Nello stato di transizione il legame C···Br punteggiato indica la parziale formazione del legame.

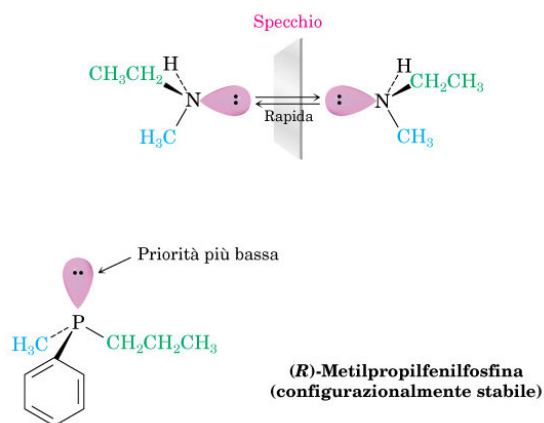
Stereochimica: chiralità nelle reazioni

Stereochimica dell'addizione di Br₂ a cis-2-butene. Si forma una miscela racemica dei prodotti 2S,3S e 2R,3R perché la reazione di Br₂ con entrambi gli atomi di carbonio dello ione bromonio è ugualmente probabile.



Stereochimica: chiralità

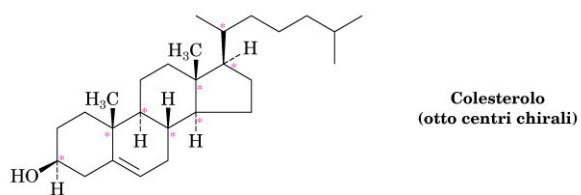
I composti dell'azoto trivalente possono essere chirali in principio ma non in pratica a causa della rapida interconversione tra i due enantiomeri



Nel caso del fosforo l'interconversione è lenta e possono essere isolati composti chirali

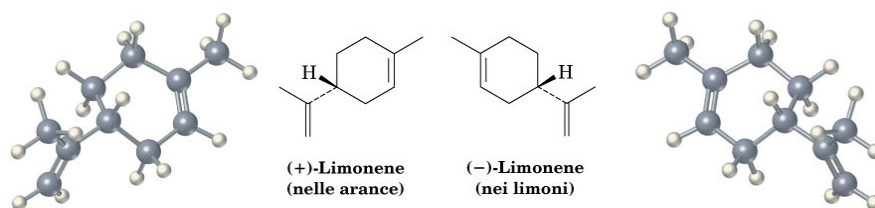
Stereochimica: stereoisomeri

Con n centri chirali si possono avere fino ad un massimo di 2^n stereoisomeri

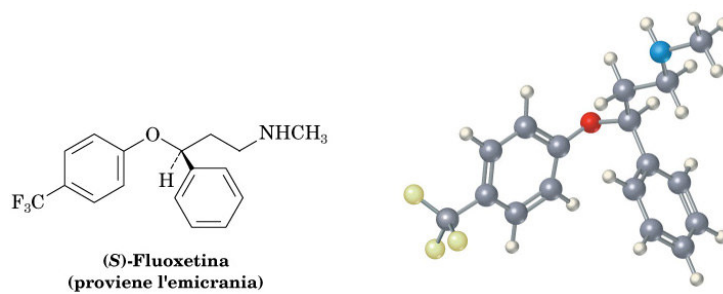


Il colesterolo può avere in principio 256 stereoisomeri, ma in natura ne esiste uno solo!

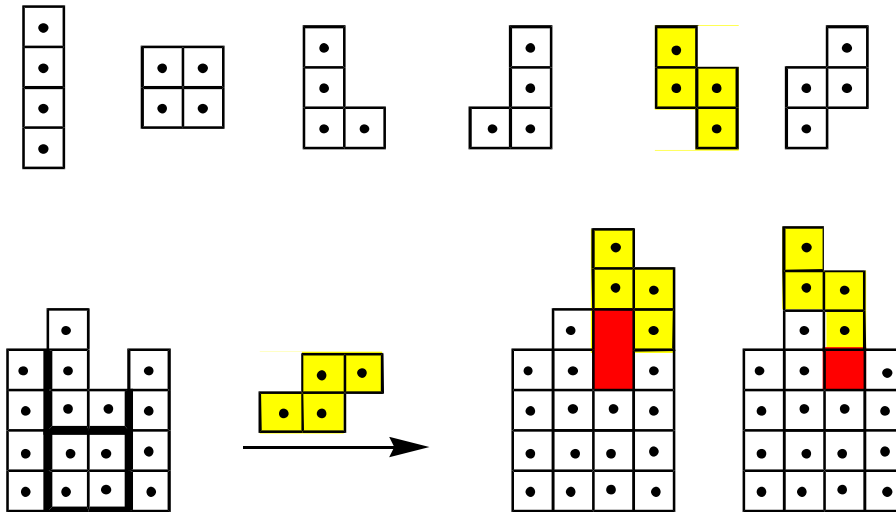
Stereochimica: chiralità in natura



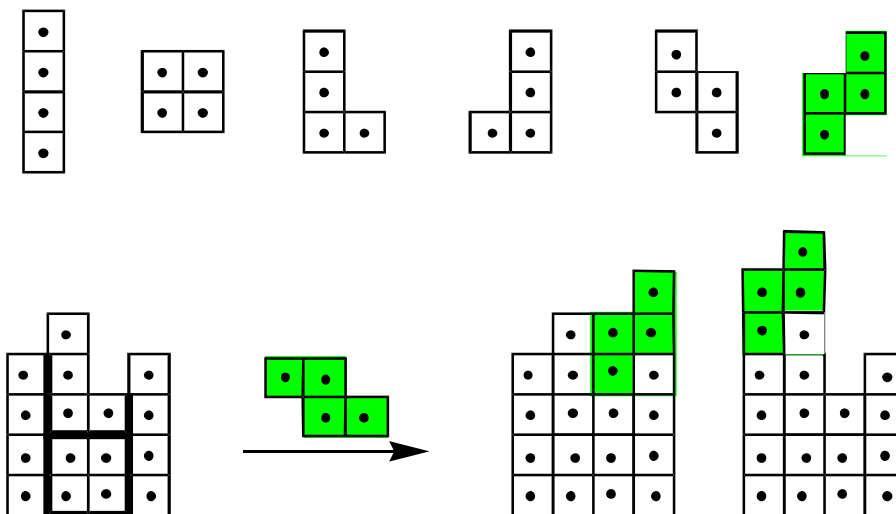
Stereochimica: chiralità



Tetris, a Two Dimensional Chirality Puzzle



Tetris, a Two Dimensional Chirality Puzzle

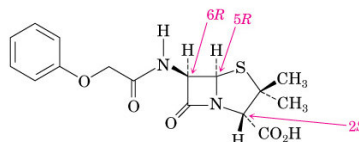


Stereochimica: farmaci e chiralità

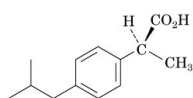
I farmaci derivati da fonti naturali sono di solito chirali e reperibili come singoli enantiomeri



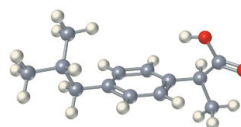
L'enantiomero *S* dell'ibuprofene allevia molto più efficacemente dell'enantiomero *R* i dolori e le sofferenze derivanti da lesioni contratte nella pratica atletica.



Penicillina V (configurazione 2*S*,5*R*,6*R*)



(*S*)-Ibuprofene
(agente analgesico attivo)



I farmaci realizzati in laboratorio sono in genere achirali o miscele racemiche

Stereochimica: farmaci chirali

Perché stereoisomeri diversi hanno proprietà biologiche diverse?

Un enantiomero si adatta facilmente all'interno di un sito recettoriale chirale esercitando il suo effetto biologico, ma (b) l'altro enantiomero non può adattarsi all'interno dello stesso recettore.

