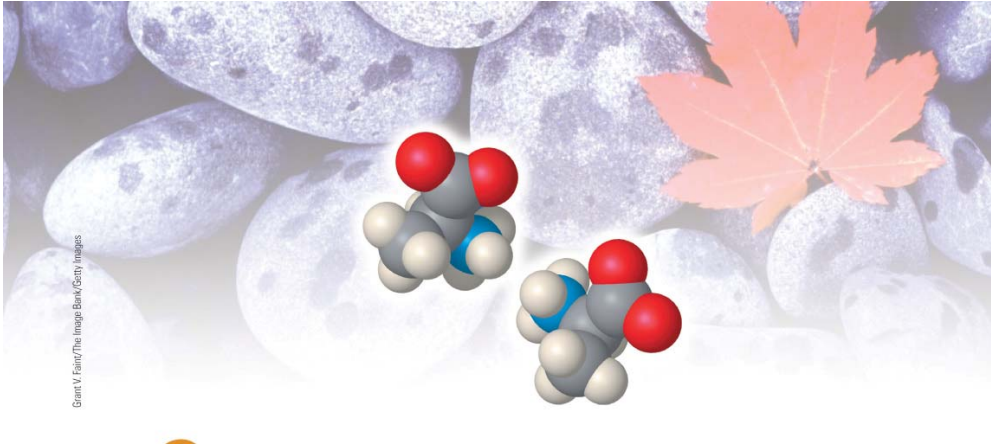
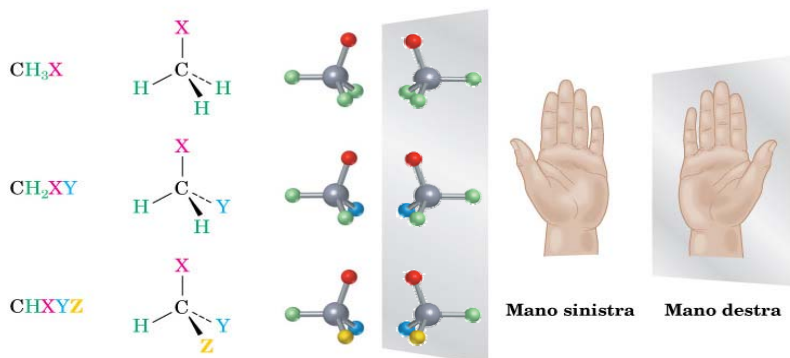


# Stereochimica



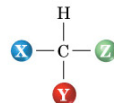
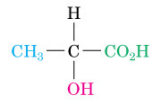
## Stereochimica: enantiomeri

Atomi di carbonio tetraedrici e loro immagini speculari. Le molecole del tipo  $\text{CH}_3\text{X}$  e  $\text{CH}_2\text{XY}$  sono identiche alle loro immagini speculari, ma una molecola del tipo  $\text{CHXYZ}$  non lo è. Una molecola  $\text{CHXYZ}$  ha con la sua immagine speculare la stessa relazione che c'è tra una mano destra e una mano sinistra.

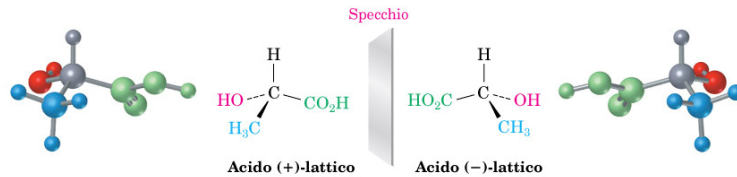


**Enantiomeri:** molecole che risultano immagini speculari l'una dell'altra e non sono sovrapponibili

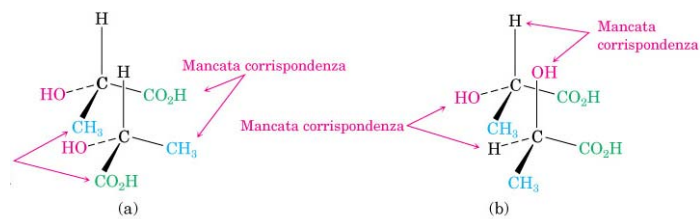
## Stereochimica: chiralità



L'acido lattico: una molecola di formula generale CHXYZ

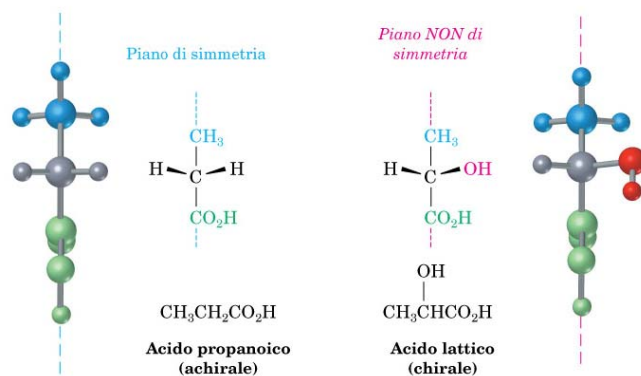


**Sostanza chirale:** non sovrapponibile alla sua immagine speculare



## Stereochimica: chiralità

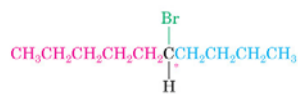
La molecola achirale dell'acido propanoico a confronto con la molecola chirale dell'acido lattico. L'acido propanoico possiede un piano di simmetria che rende una parte della molecola l'immagine speculare dell'altra parte. L'acido lattico non possiede un analogo piano di simmetria.



**Molecole con piano di simmetria sono achirali**

**Un carbonio legato a 4 gruppi diversi è un centro chirale**

## Stereochimica: chiralità



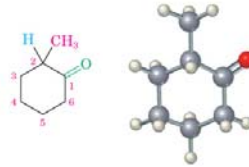
5-Bromodecano (chirale)

Sostituenti del carbonio 5

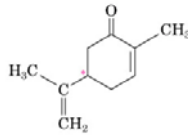
- H
- Br
- $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$  (butile)
- $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$  (pentile)



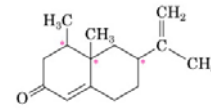
Metilcicloesano (achirale)



2-Metilcicloesano (chirale)



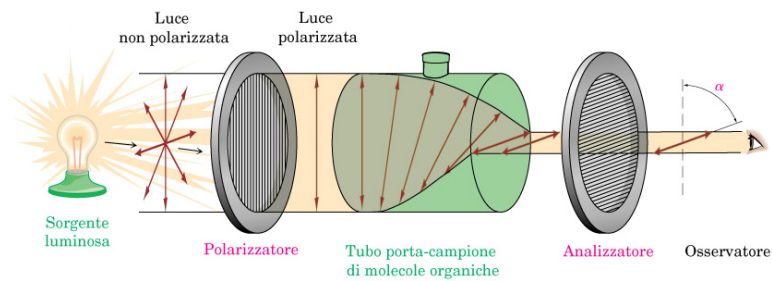
Carvone (olio essenziale di menta)



Nootkatone (olio essenziale di pompelmo)

## Stereochimica: polarimetro

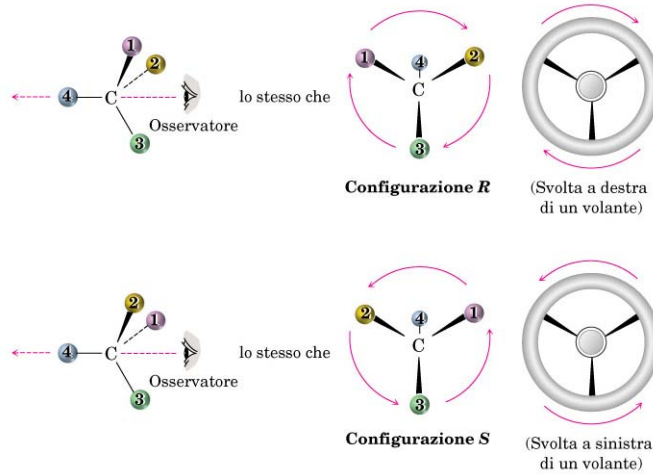
Rappresentazione schematica di un polarimetro. La luce piano-polarizzata passa attraverso una soluzione di molecole otticamente attive, che ruotano il piano di polarizzazione.



Levogiro e destrogiro

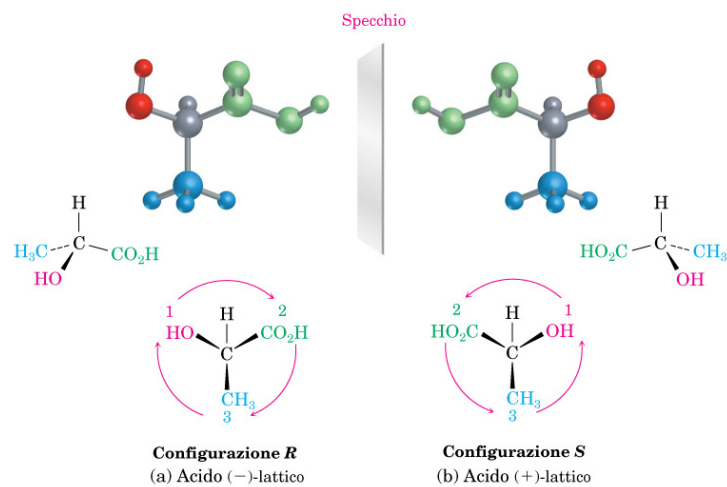
## Stereochimica: configurazione

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.



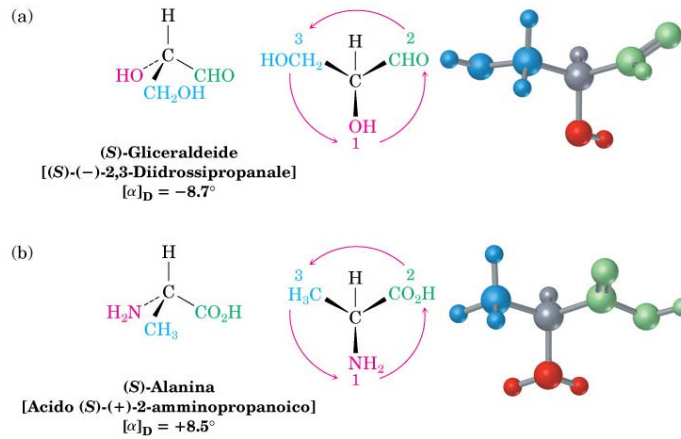
## Stereochimica: configurazione

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



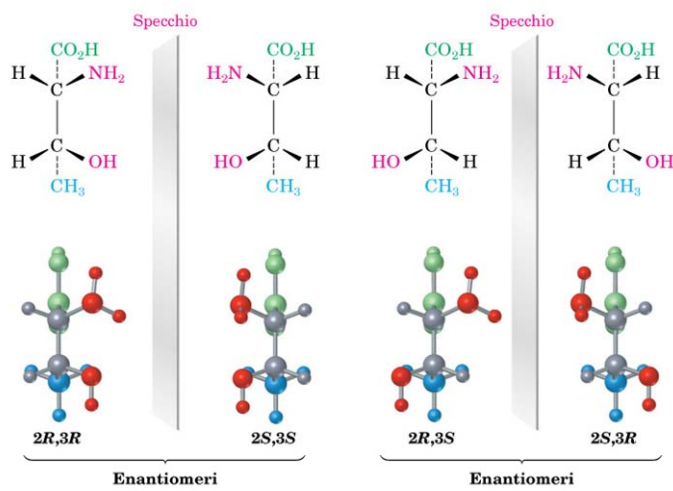
## Stereochimica: configurazione

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



## Stereochimica: diastereoisomeri

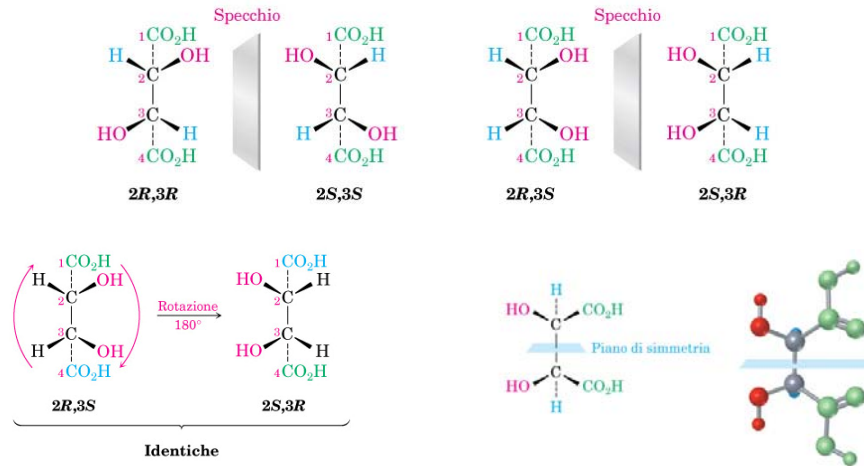
I quattro stereoisomeri dell'acido 2-ammino-3-idrossibutanoico.



**Diastereoisomeri:** stereoisomeri non speculari

## Stereochimica: meso-forme

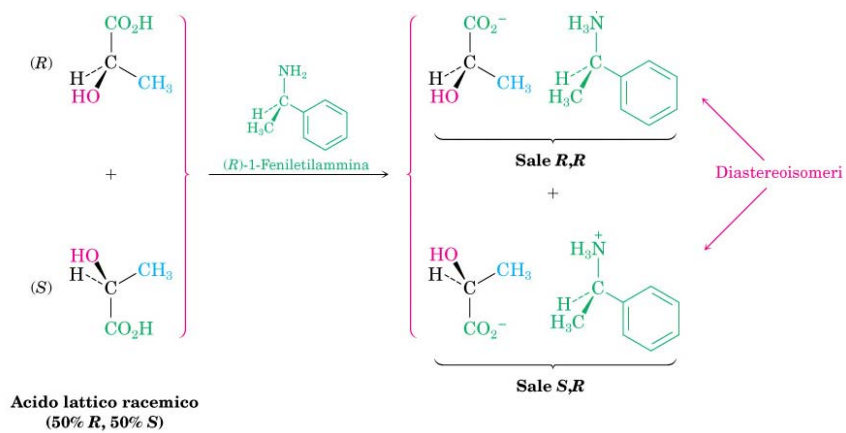
Composti **meso**: possiedono centri chirali ma sono achirali



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

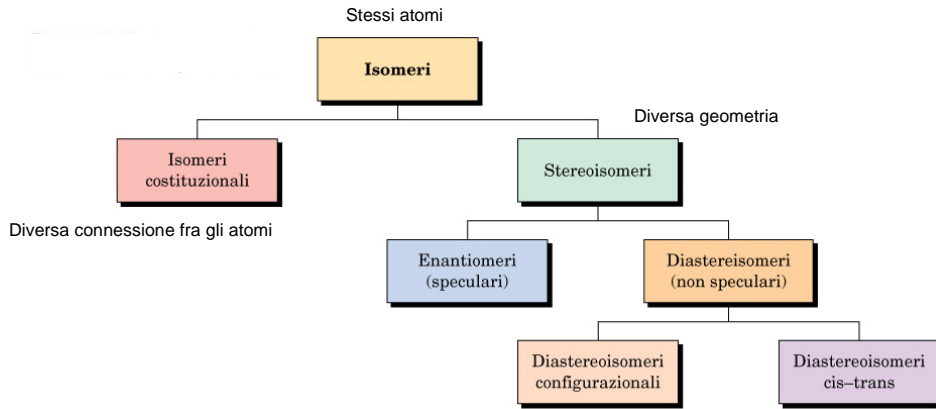
## Stereochimica: miscela racemica

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

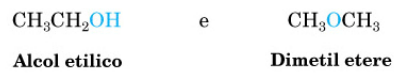


## Stereochimica

### Scheletro diverso



### Gruppi funzionali diversi



### Posizioni dei gruppi funzionali diverse



### Enantiomeri (stereoisomeri speculari non sovrapponibili)

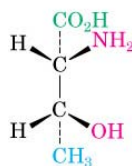


## Stereochimica

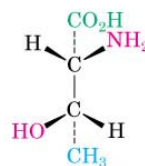
### Diastereoisomeri

(stereoisomeri non speculari, non sovrapponibili)

### Diastereoisomeri configurazionali



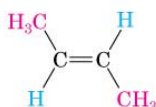
Acido *2R,3R*-2-Ammino-3-idrossibutanoico



Acido *2R,3S*-2-Ammino-3-idrossibutanoico

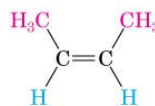
### Diastereoisomeri cis-trans

(sostituenti sullo stesso lato o sul lato opposto di un doppio legame o di un anello)



*trans*-2-Butene

e



*cis*-2-Butene



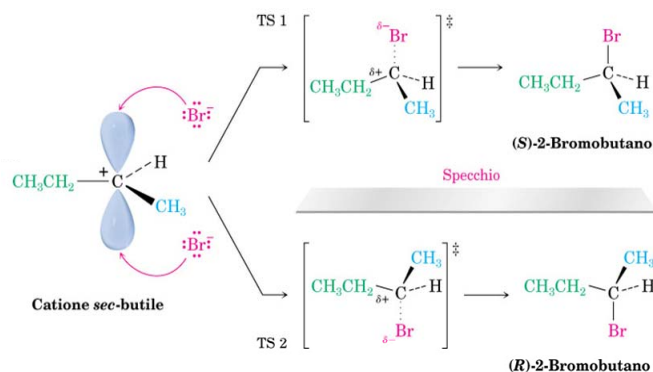
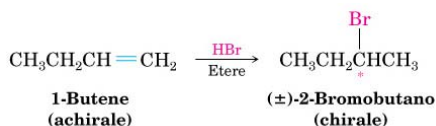
*trans*-1,3-Dimetil-ciclopentano

e



*cis*-1,3-Dimetil-ciclopentano

## Stereochimica: chiralità nelle reazioni

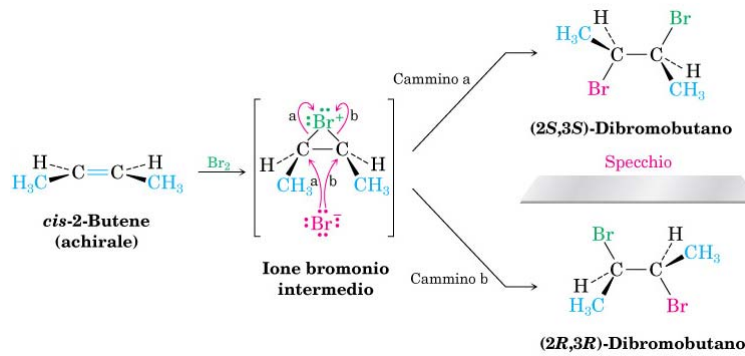


Reazione dello ione Br<sup>-</sup> con il carbocatione *sec*-butile. La reazione “da sopra” porta al prodotto S ed è l'immagine speculare della reazione “da sotto”, che porta al prodotto R. Dato che entrambe sono ugualmente probabili, si forma il prodotto racemico. Nello stato di transizione il legame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



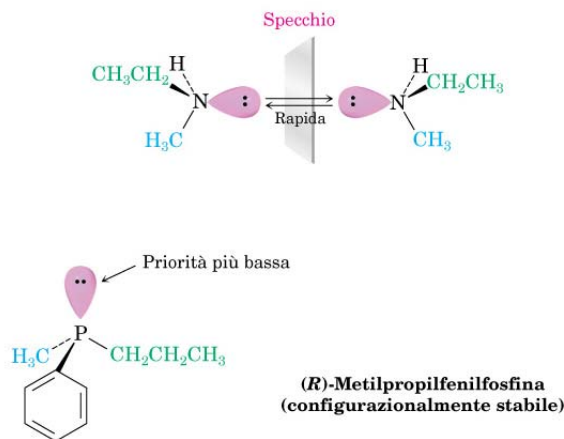
### Stereochimica: chiralità nelle reazioni

Stereochimica dell'addizione di  $\text{Br}_2$  al *cis*-2-butene. Si forma una miscela racemica dei prodotti 2*S*,3*S* e 2*R*,3*R* perché la reazione di  $\text{Br}_2$  con entrambi gli atomi di carbonio dello ione bromonio è ugualmente probabile.



### Stereochimica: chiralità

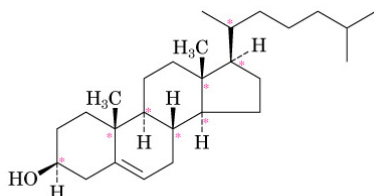
I composti dell'azoto trivalente possono essere chirali in principio ma non in pratica a causa della rapida interconversione tra i due enantiomeri



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

## Stereochimica: stereoisomeri

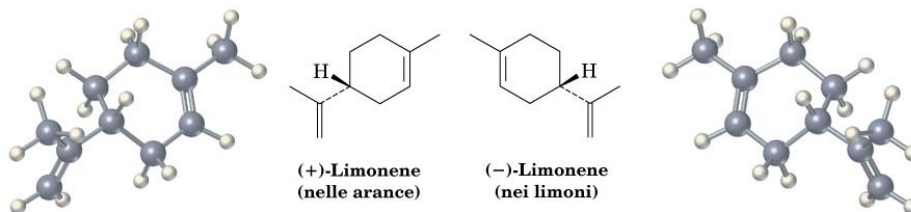
Con  $n$  centri chirali si possono avere fino ad un massimo di  $2^n$  stereoisomeri



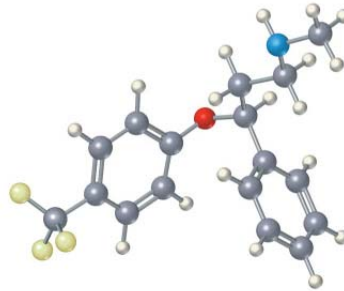
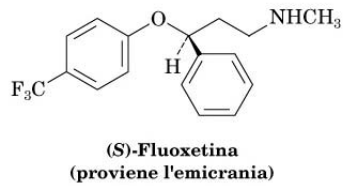
Colesterolo  
(otto centri chirali)

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

## Stereochimica: chiralità in natura



## Stereochimica: chiralità

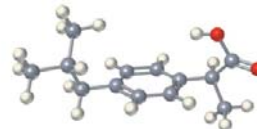
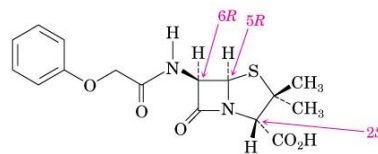


## Stereochimica: farmaci e chiralità

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.



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.

