

# STEREOCHIMICA

**Isomeri** - Composti diversi aventi la stessa formula molecolare

**Isomeri strutturali** - Isomeri aventi un diverso ordine con cui gli atomi sono legati fra di loro nella molecola (Catena – Gruppo Funzionale e sua Posizione nella catena)

**Stereoisomeri** - Isomeri aventi lo stesso ordine con cui gli atomi sono legati fra di loro nella molecola ma con una diversa orientazione nello spazio di atomi o gruppi di atomi

• **Stereoisomeri conformazionali** – Interconvertono per rotazione di un legame a T ambiente

Es.: Conformazioni sfalsate ed eclissate – sedia sedia.

• **Stereoisomeri configurazionali** – Non interconvertono a T ambiente Es.: Stereoisomeri cis-trans

2 Nuove categorie di stereoisomeri configurazionali:

**Enantiomeri**

**Diastereoisomeri**

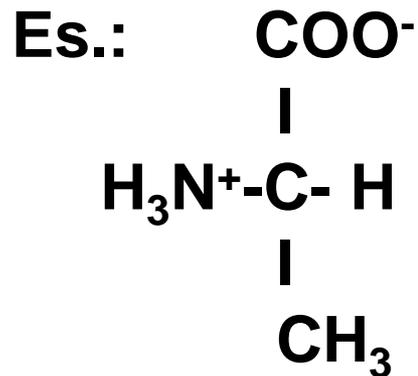
# Stereoisomeri:

## Molecole chirali - Identificazione - Definizioni

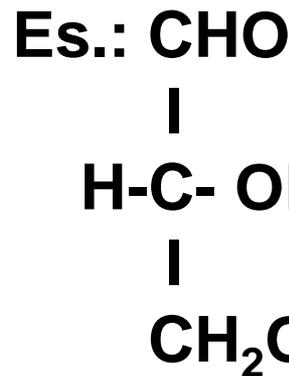
1 - Immagini speculari - non sovrapponibili

2 - Presenza di almeno un centro stereogeno o chirale  
(Atomo di carbonio ibridizzato  $sp^3$  legato a 4 sostituenti diversi)

3 - Molecola in cui non sono presenti né piani né centri di simmetria



L-alanina



D-gliceraldeide

# I PADRI FONDATORI DELLA STEREOCHIMICA

**Biot: le soluzioni di molti comuni composti naturali ruotano il piano della luce polarizzata (1815-1817)**



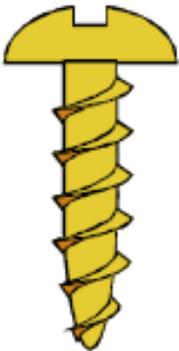
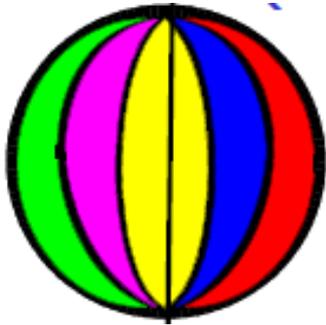
**Pasteur scopre nel 1850 che l'attività ottica è causata da una disposizione asimmetrica degli atomi nella molecole**



**In modo autonomo, Van't Hoff (tedesco) e Le Bel (francese) propongono nel 1874 come causa dell'attività ottica la presenza di centri asimmetrici**

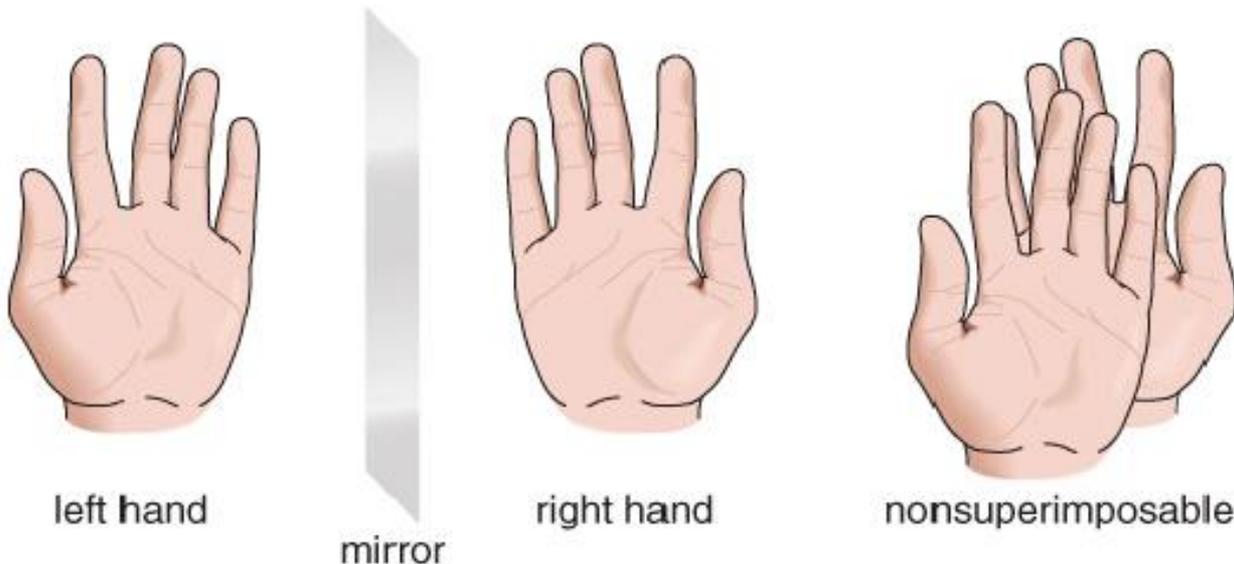


**QUALI OGGETTI SONO SIMMETRICI? (cioè l'immagine speculare è sovrapponibile)**



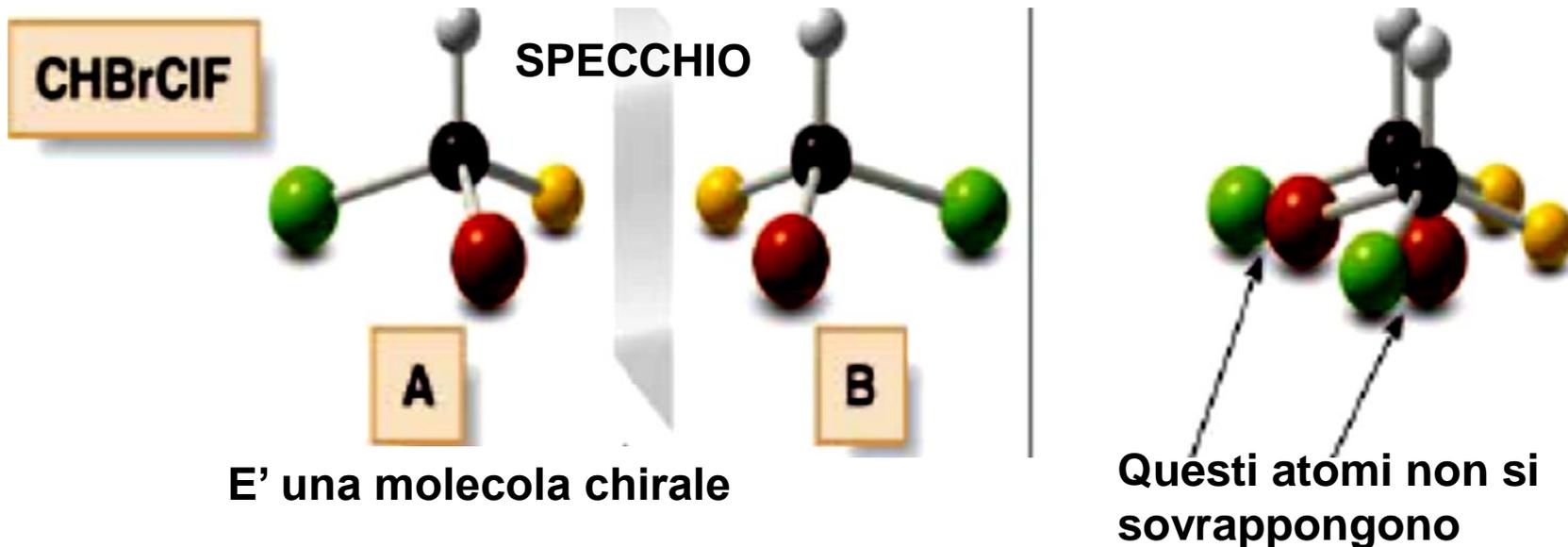
# STEREOCHIMICA

- In geometria due figure sono congruenti quando esistono movimenti rigidi che permettono di far coincidere ogni punto di una con l'altra e viceversa
- Ogni oggetto ha un'immagine speculare che può o non può essere sovrapposta
- Alcune molecole sono come le mani; sono immagini speculari ma non possono sovrapporsi

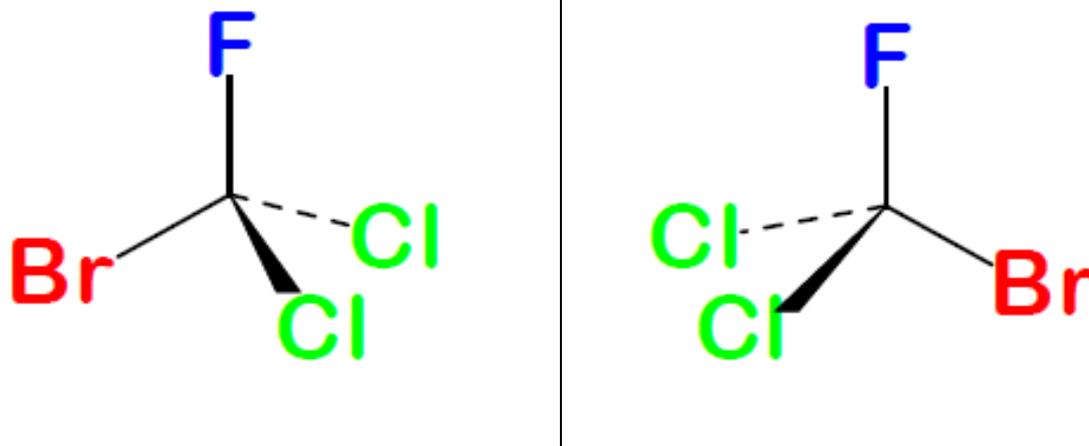


# MOLECOLE CHIRALI

- La molecola A e la sua immagine speculare B non sono sovrapponibili. In nessun modo una rotazione e/o una traslazione porta tutti gli atomi a coincidere.
- A e B sono **ENANTIOMERI**
- Un atomo di C legato a 4 gruppi differenti è un **centro stereogenico tetraedrico**



specchio



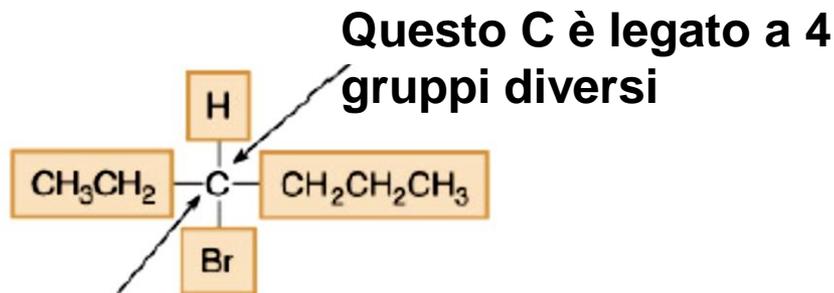
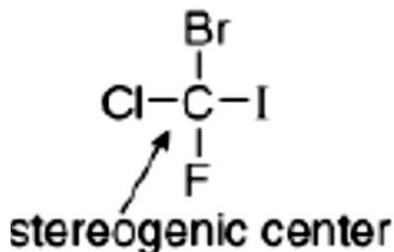
Il piano del foglio è un piano di simmetria

Una molecola che contiene un piano di simmetria è achirale

Due gruppi identici rendono il carbonio  
tetraedrico achirale

# CENTRI STEREOGENICI

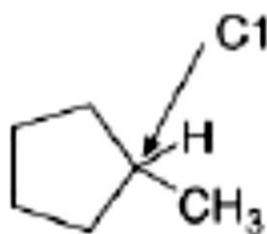
- Per individuare un centro stereogenico esamina ogni C tetraedrico e osserva i 4 gruppi (non i 4 atomi!) legati
- Ignora i C che non possono essere centri stereogenici come  $\text{CH}_2$  o  $\text{CH}_3$  e quelli ibridizzati  $\text{sp}$  o  $\text{sp}^2$



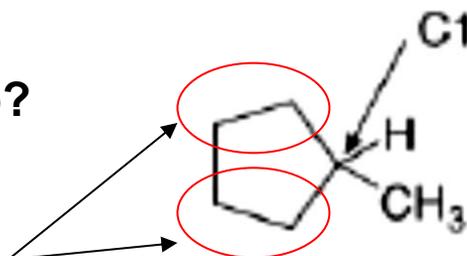
Centro stereogenico: esistono due enantiomeri

•Centri stereogenici possono anche essere C che fanno parte di un anello

•Per trovarli, disegna gli anelli come poligoni piatti e cerca i C legati a 4 gruppi diversi

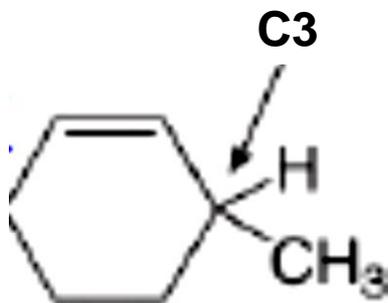


C1 è uno stereocentro?



**PIANO DI SIMMETRIA**

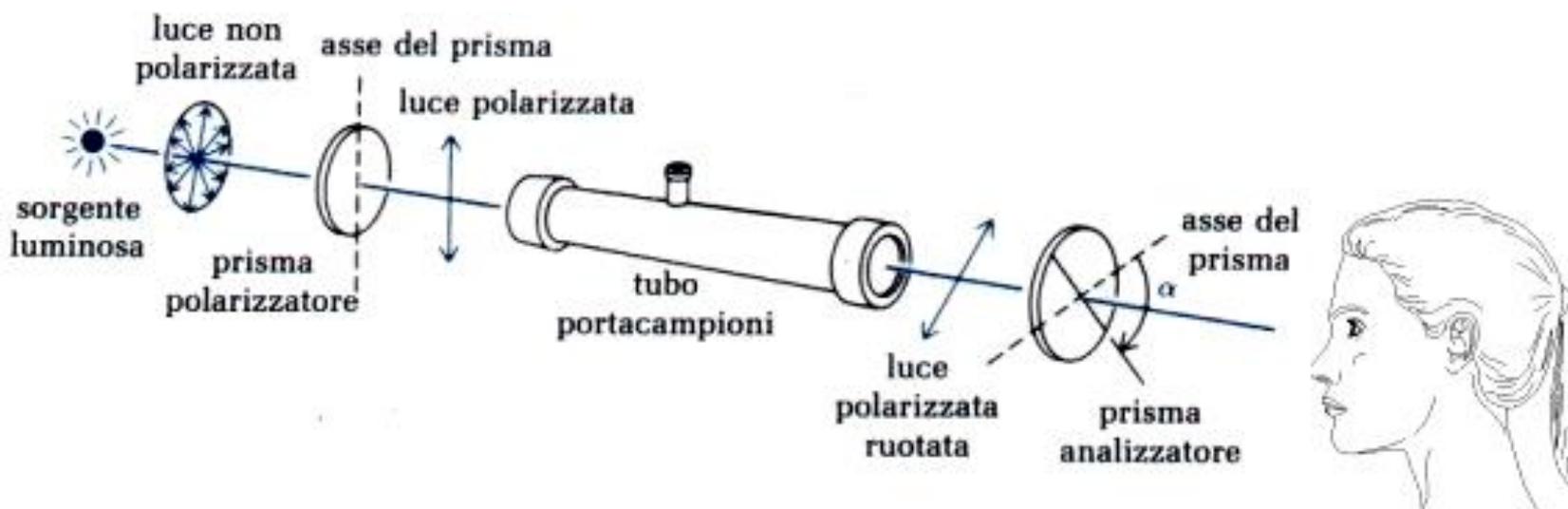
Gruppi identici legati al C1 **NO stereocentro**



Non c'è un piano di simmetria; i 4 gruppi attaccati al C3 sono diversi.

**C3 è uno stereocentro: 2 enantiomeri**

**Gli enantiomeri hanno le stesse caratteristiche chimiche (eccetto quando interagiscono con altre molecole chirali) e fisiche, eccetto per il fatto che ruotano il piano della luce polarizzata di un angolo opposto; per questo i composti chirali spesso si dicono “otticamente attivi”**



# POTERE ROTATORIO SPECIFICO

$$\alpha = f(\lambda, T)$$

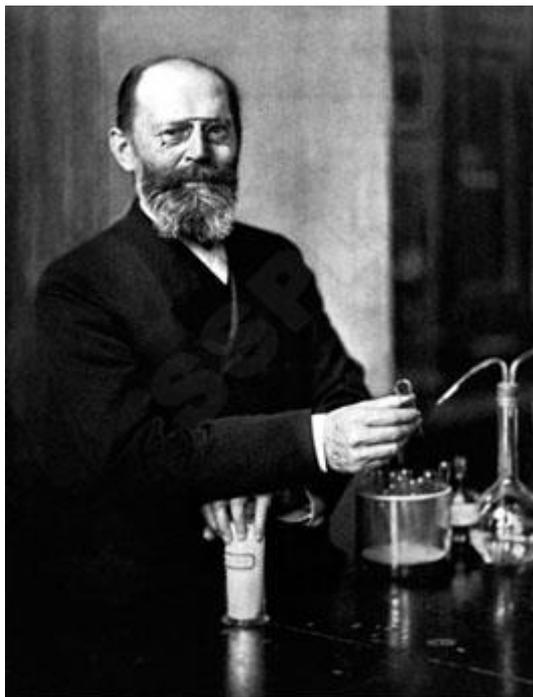
$$\alpha_D = \frac{\text{rotazione osservata (in gradi)}}{\text{cammino ottico (dm) x concentrazione (g/ml)}} = \frac{\alpha}{l \times C}$$

**Se rispetto all'osservatore la molecola ruota il piano a destra si chiamerà D (dextrum) altrimenti L (levum)**

Un enantiomero ruota il piano della luce polarizzata in una direzione e l'altro in direzione opposta.

Una soluzione contenente una uguale concentrazione di entrambi non avrà nessun effetto sulla luce polarizzata.

Questa soluzione è detta **MISCELA RACEMA**

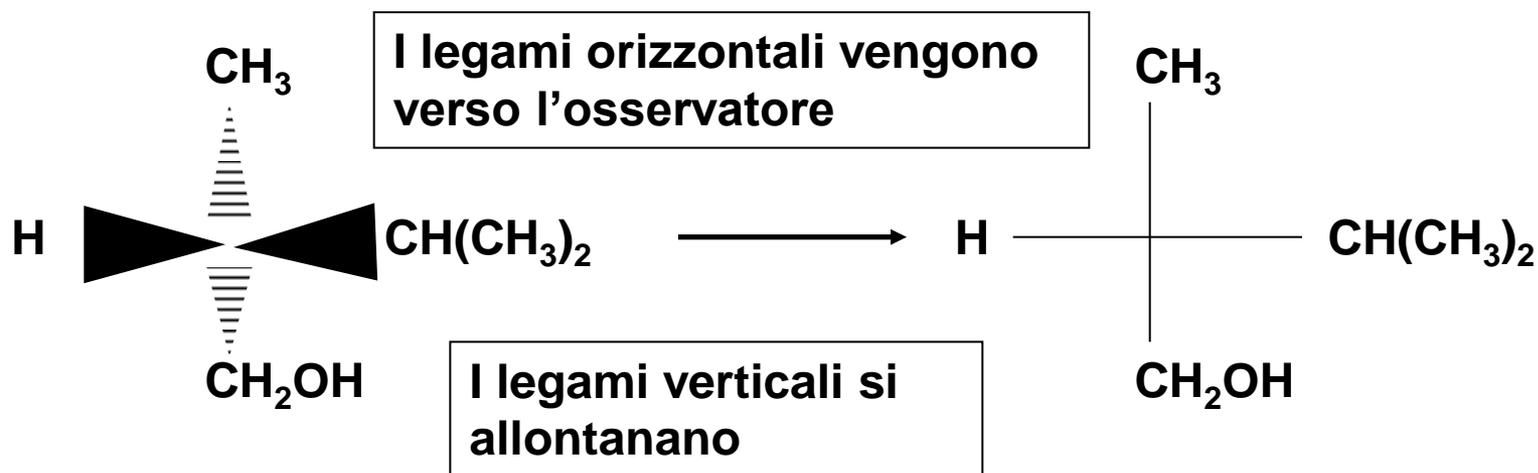


Emil Fischer, Università di Berlino, Nobel 1902

# CONVENZIONE DI FISCHER-ROSANOFF

- Prima del 1951 si potevano conoscere solo le configurazioni relative
- Zuccheri e amminoacidi con la stessa configurazione della (+)-gliceraldeide venivano chiamati D e quelli con la configurazione della (-)-gliceraldeide, L.
- Con la cristallografia a raggi X adesso possiamo conoscere la configurazione assoluta: D corrisponde a (R) e L ad (S).
- Non c'è nessuna relazione con destro o levogiro

# CONVERSIONE DI UNA STRUTTURA 3-D IN UNA PROIEZIONE DI FISCHER

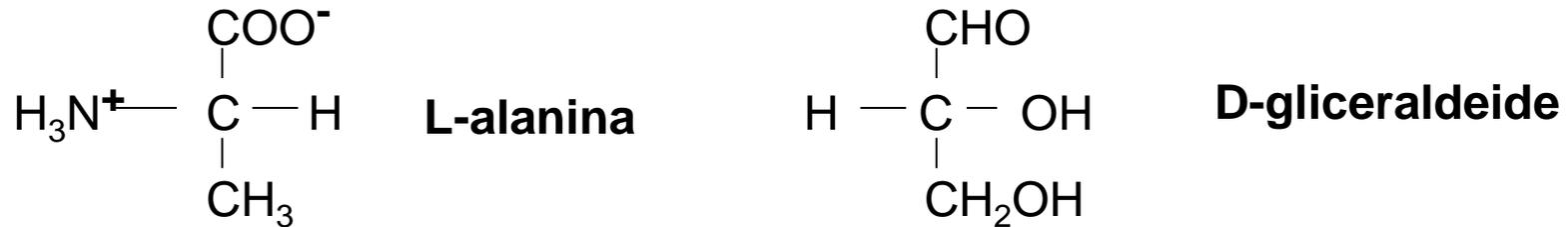


**Dove si intersecano le linee è sottinteso un C. In questo modo risulta evidente la configurazione assoluta dello stereocentro.**

# NOMENCLATURA D – L

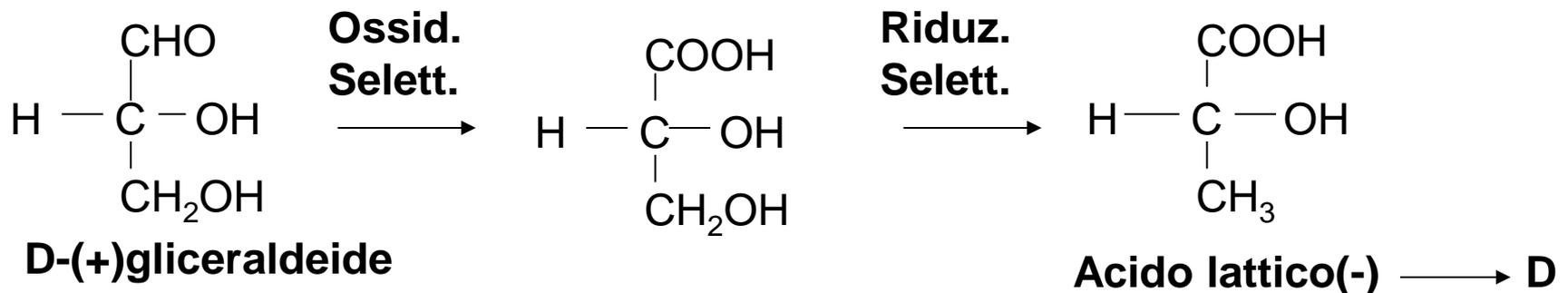
molecole di interesse biologico: aminoacidi e zuccheri

E' una configurazione relativa



Il gruppo funzionale principale viene messo in alto

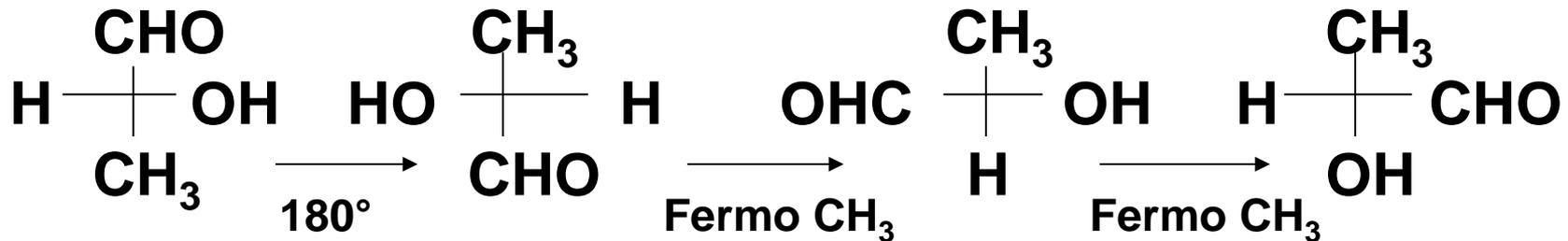
La posizione del sostituito sul C2 determina la nomenclatura D o L della molecola chirale



# Operazioni permesse sulle proiezioni di Fischer:

1 - Rotazione di  $180^\circ$  nel piano

2 - Tenere fermo un sostituito Y ed interconvertire la posizione degli altri tre mediante una rotazione, oraria o antioraria, del legame Y-C.



D-gliceraldeide