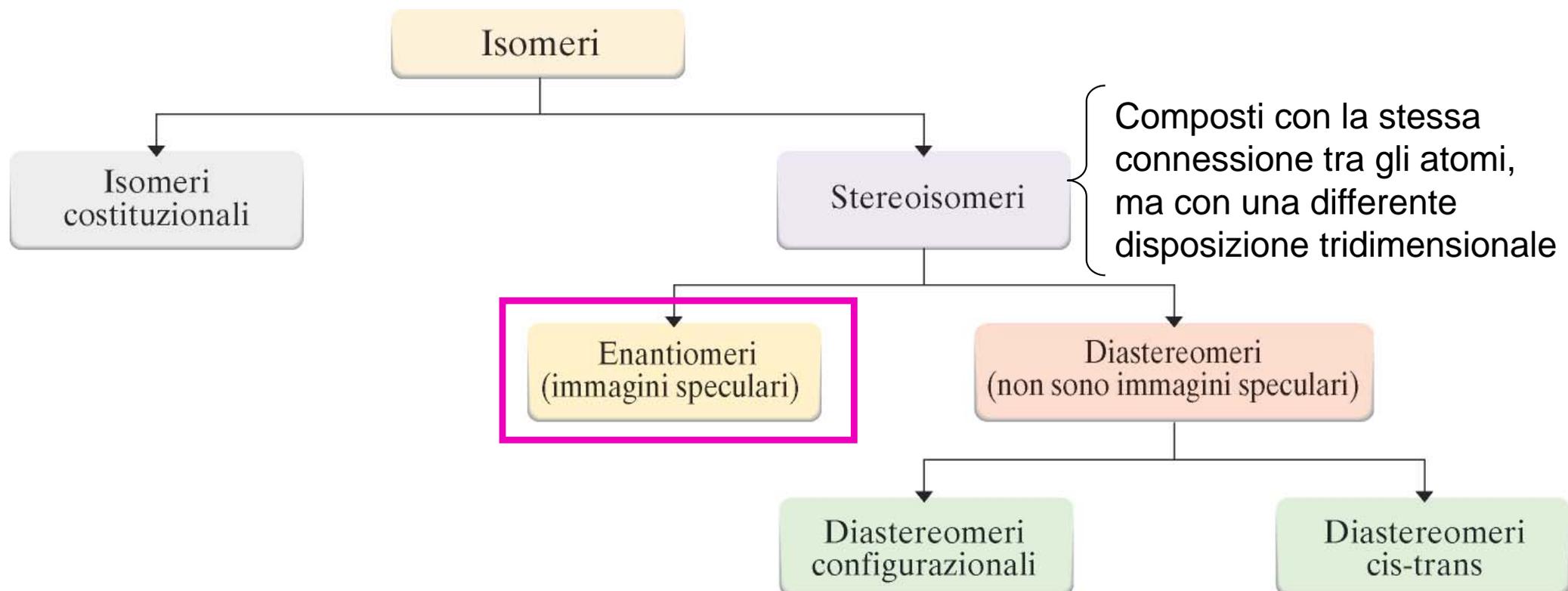


Chimica Organica

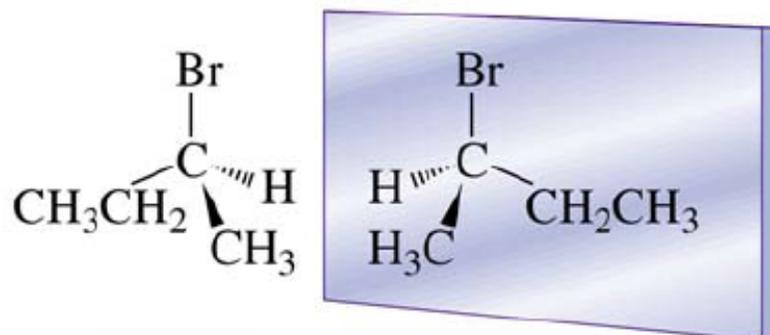
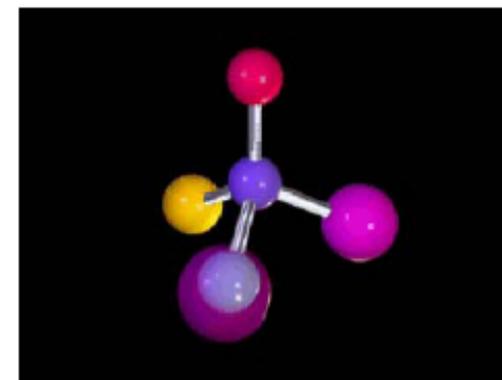
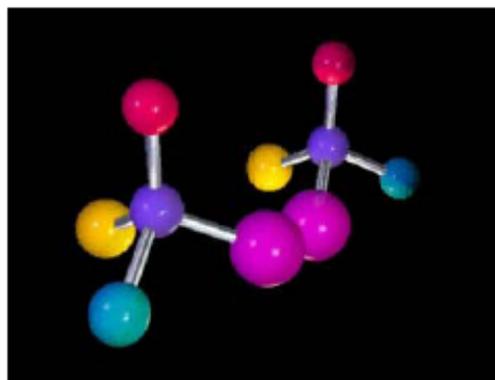
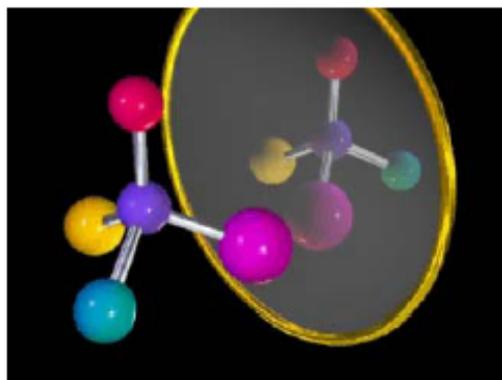
La stereochimica dei centri tetraedrici

- concetto di chiralità;
- designazione degli stereocentri;
- individuazione del numero di stereoisomeri in funzione degli stereocentri;
- risoluzione di sistemi racemici.

diversi tipi di isomeria



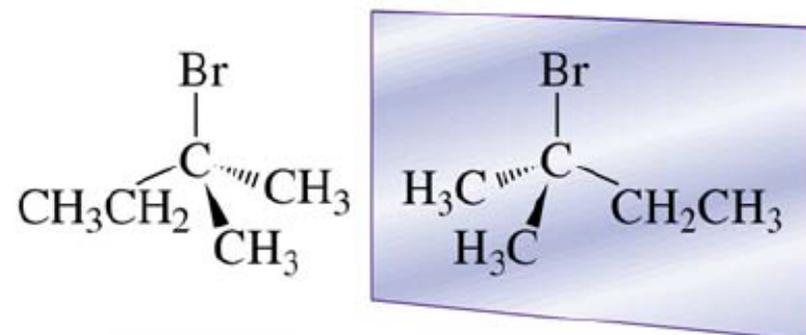
Stereoisomeri di cui esistono due immagini speculari non sovrapponibili



molecola
chirale

immagine speculare
non sovrapponibile

enantiomeri

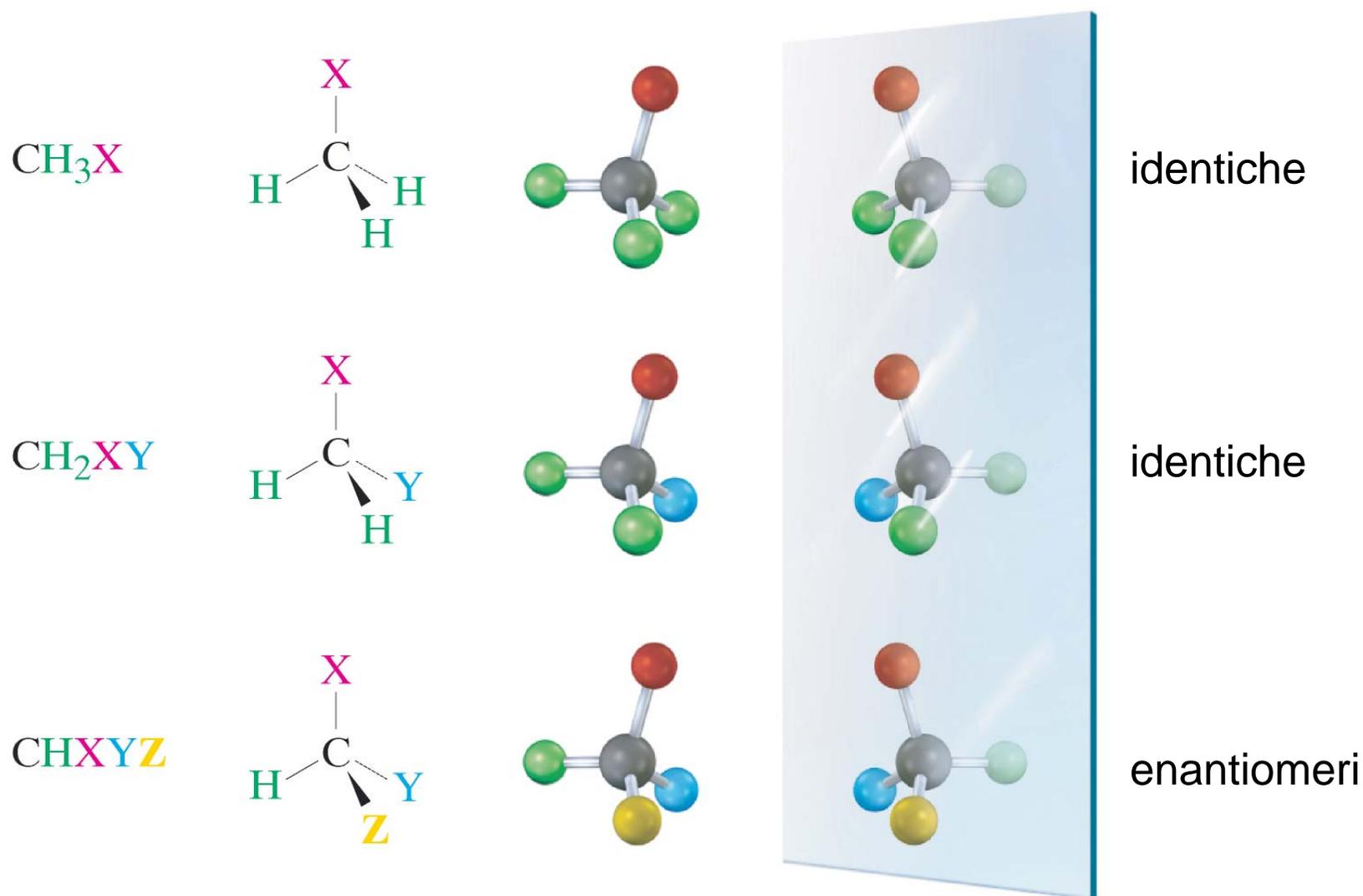


molecola
achirale

immagine speculare
sovrapponibile

molecole identiche

enantiomeri e carbonio tetraedrico



Un atomo di carbonio con tutti e quattro i sostituenti diversi e la sua immagine speculare non sono sovrapponibili. L'atomo di carbonio con quattro sostituenti diversi è un centro chirale.

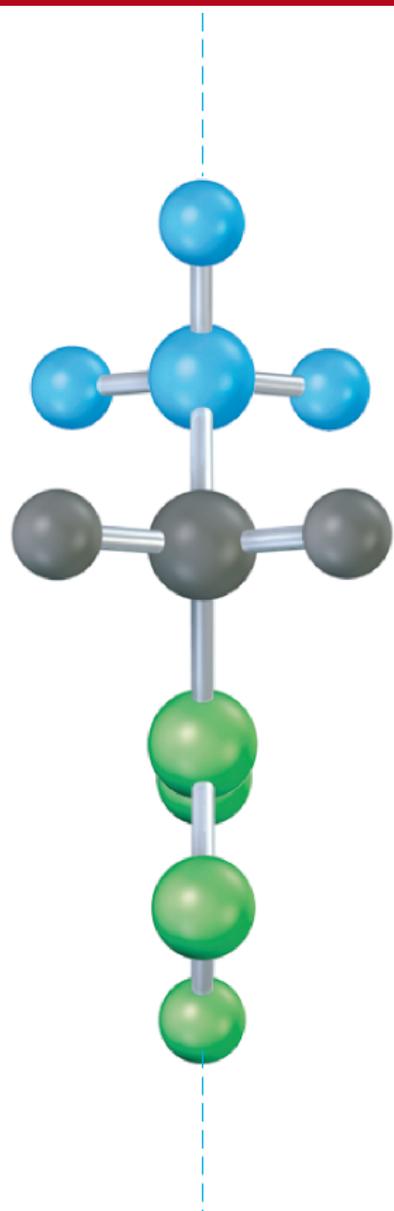
simmetria e chiralità

(a)**(b)**

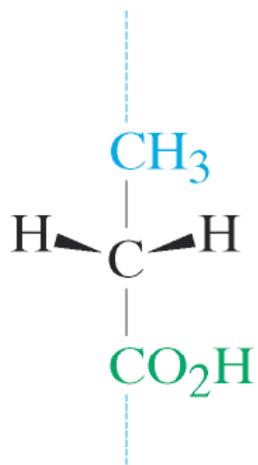
Una molecola è **ACHIRALE** se possiede un piano di simmetria (a)

Una molecola è **CHIRALE** se non possiede un piano di simmetria (b)

mollecole e chiralità

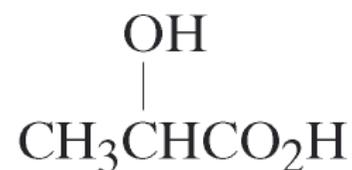
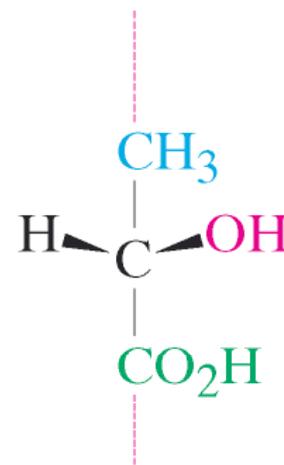


Piano
di simmetria

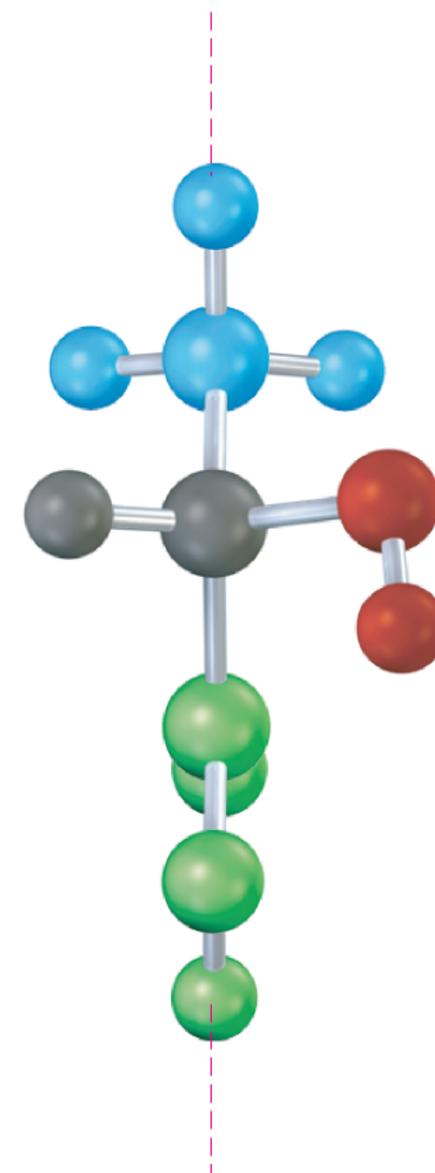


**Acido propanoico
(achirale)**

*NON ha un piano di
simmetria*



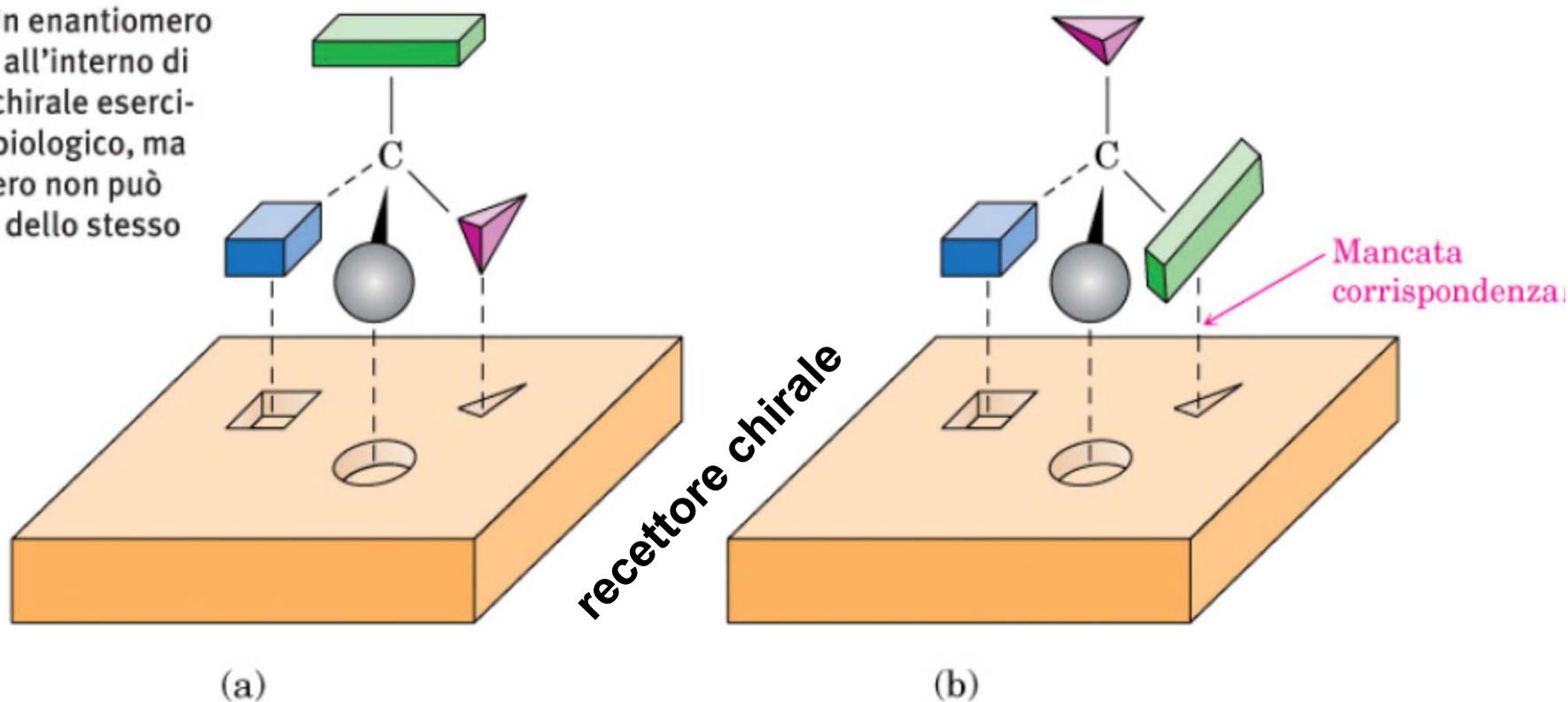
**Acido lattico
(chirale)**



Due enantiomeri hanno **le stesse proprietà** chimiche e fisiche con l'eccezione della capacità di interagire con la luce planarmente polarizzata e con altri oggetti chirali

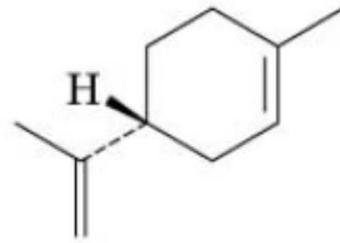
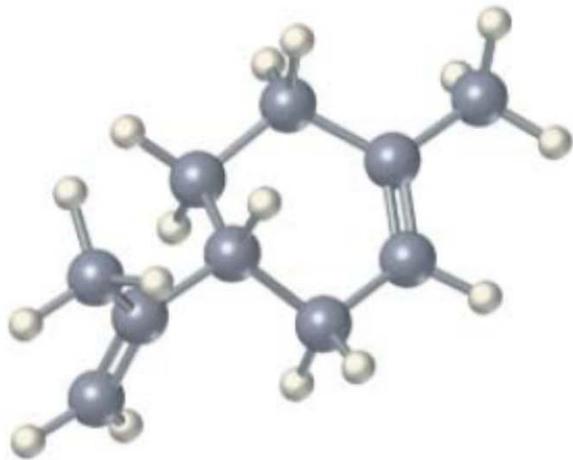
enantiomeri in natura

FIGURA 9.19 (a) 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.

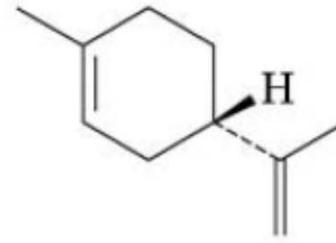


Le molecole di origine biologica sono enantiopure.

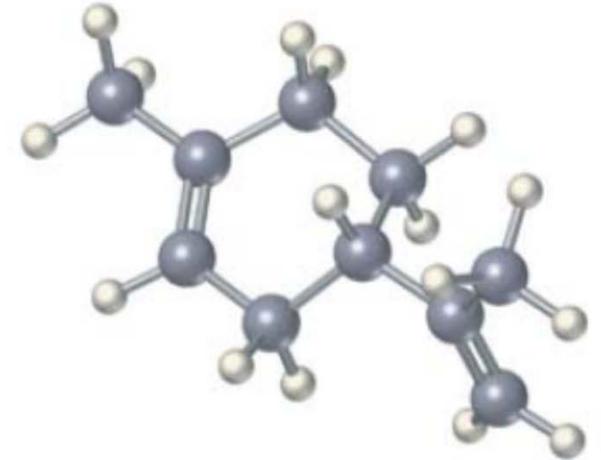
enantiomeri in natura



**(+)-Limonene
(nelle arance)**

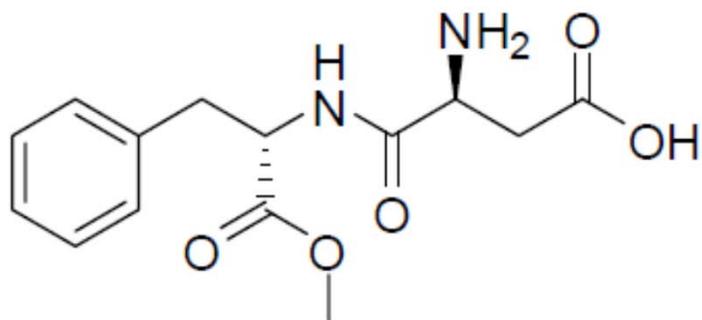


**(-)-Limonene
(nei limoni)**

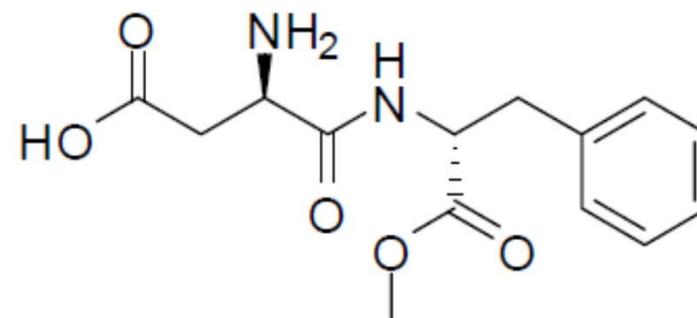


enantiomeri in medicina

Aspartame

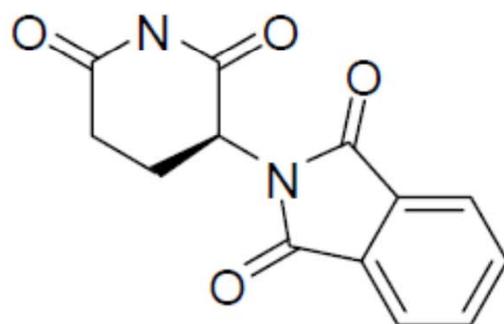


160 volte più dolce dello zucchero

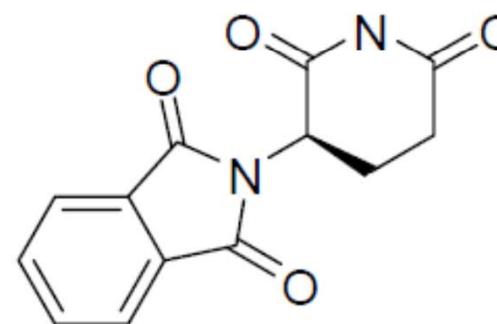


amaro

Talidomide

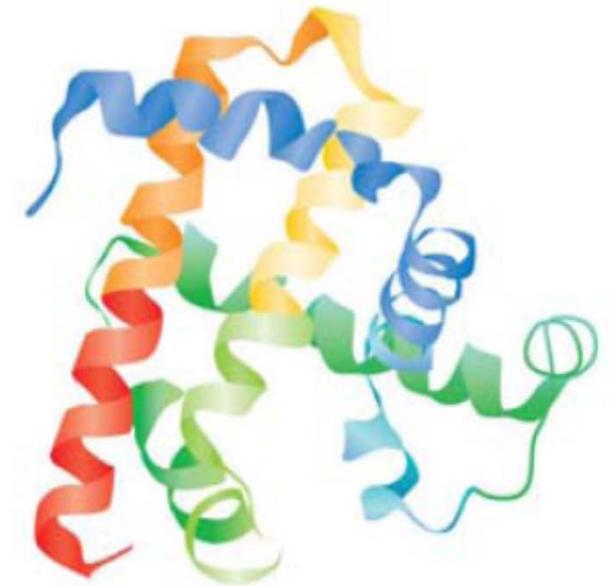
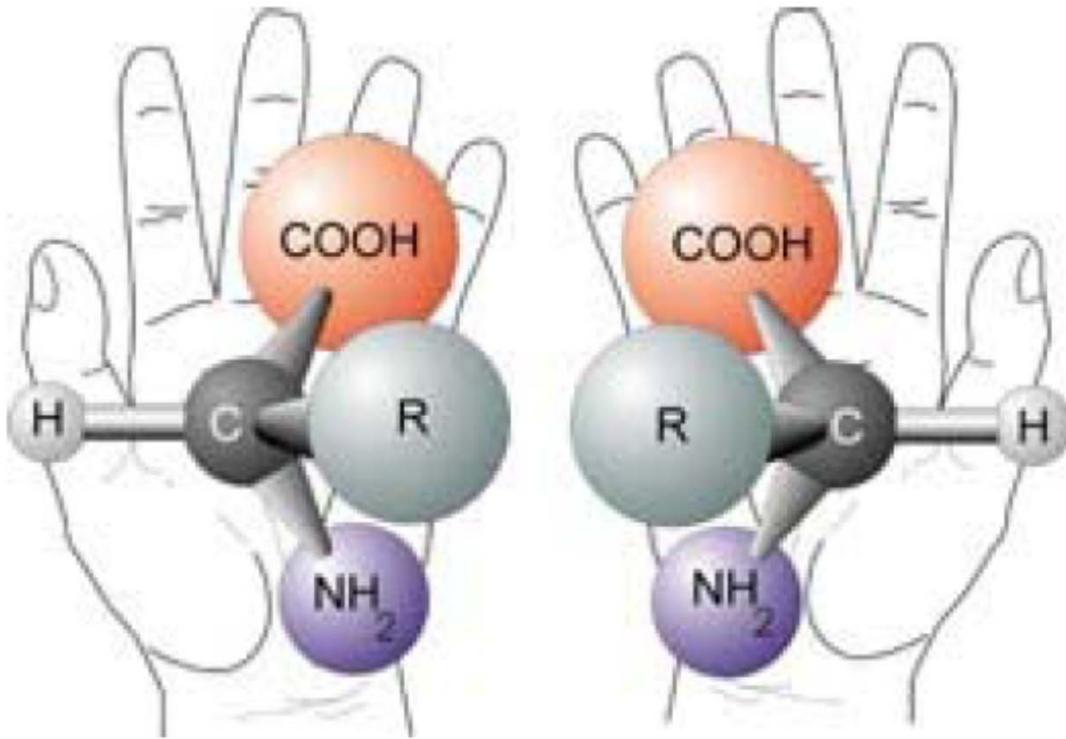


teratogeno



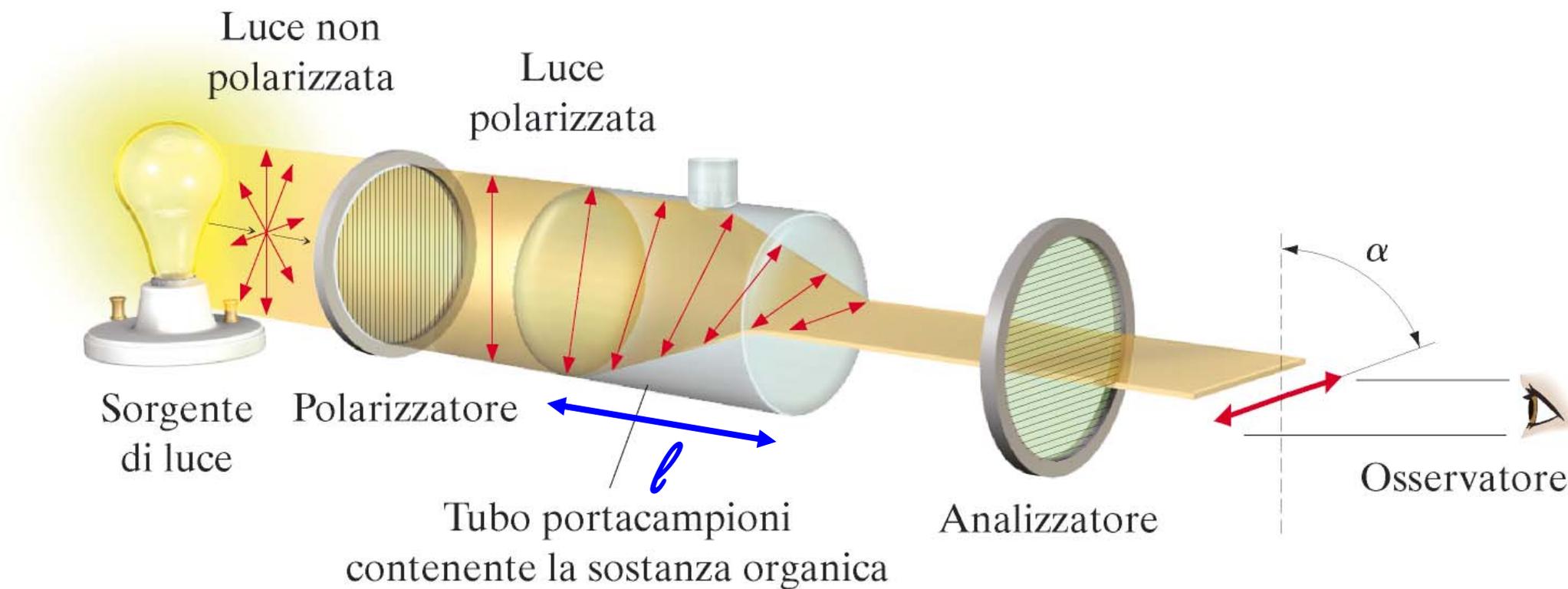
sedativo

enantiomeri nelle proteine



gli amminoacidi sono chirali

la luce polarizzata



potere rotatorio specifico

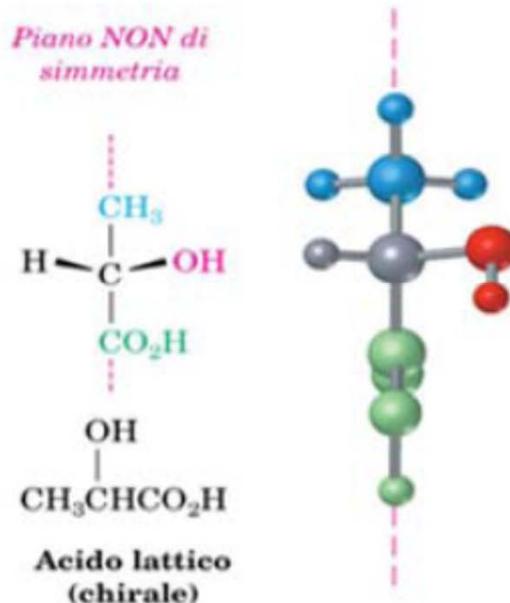
$$[\alpha]_D = \frac{\text{Rotazione osservata (gradi)}}{\text{Cammino ottico, } l \text{ (dm) x Concentrazione, } C \text{ (g/mL)}} = \frac{\alpha}{l \times C}$$

Acido Lattico da tessuto muscolare: $[\alpha]_D = +2.5^\circ$

Questo isomero è il (+)-Acido Lattico o *d*-Acido Lattico

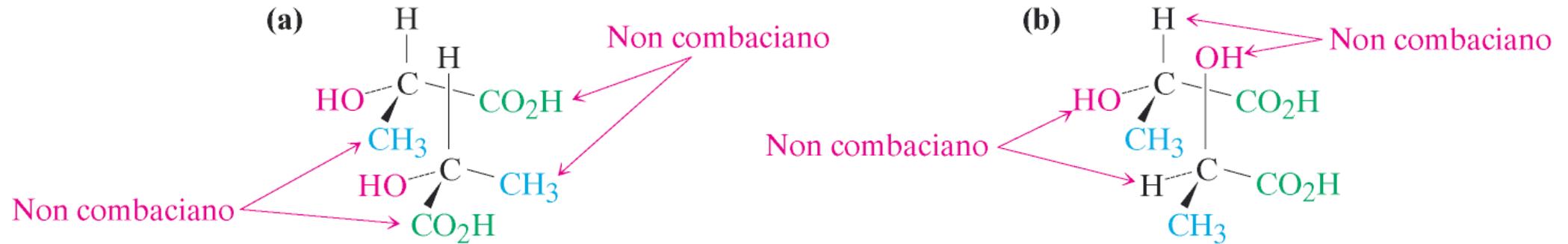
Acido Lattico da latte acido: $[\alpha]_D = -2.5^\circ$

Questo isomero è il (-)-Acido Lattico o *l*-Acido Lattico



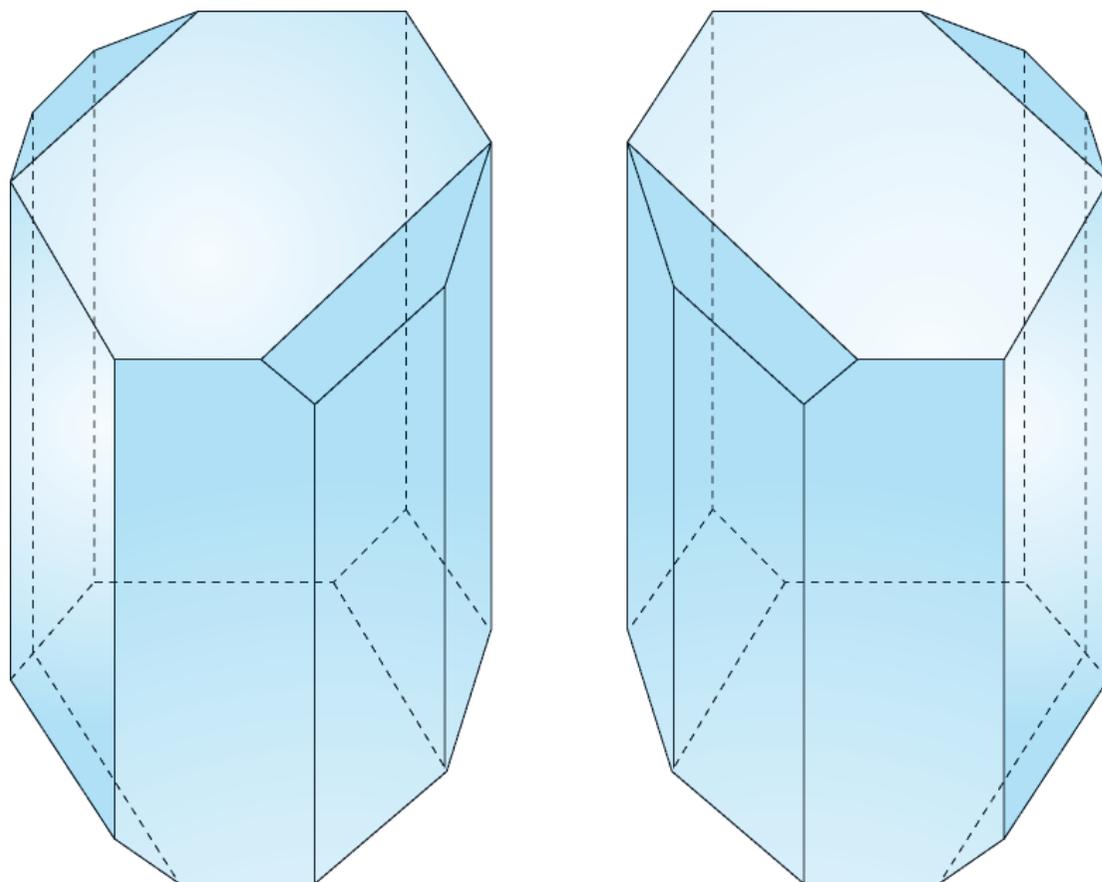
d : destro
l : levo

le due forme non combaciano



acido lattico

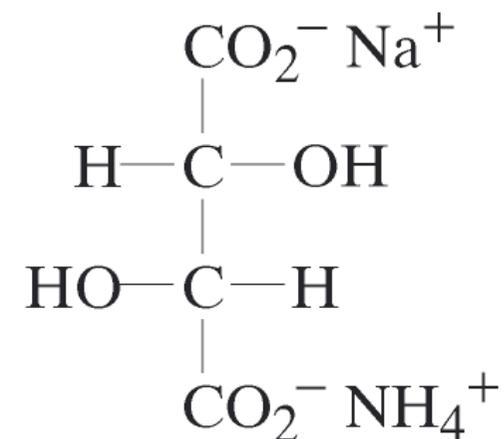
i cristalli di Pasteur



diversa rotazione della luce polarizzata

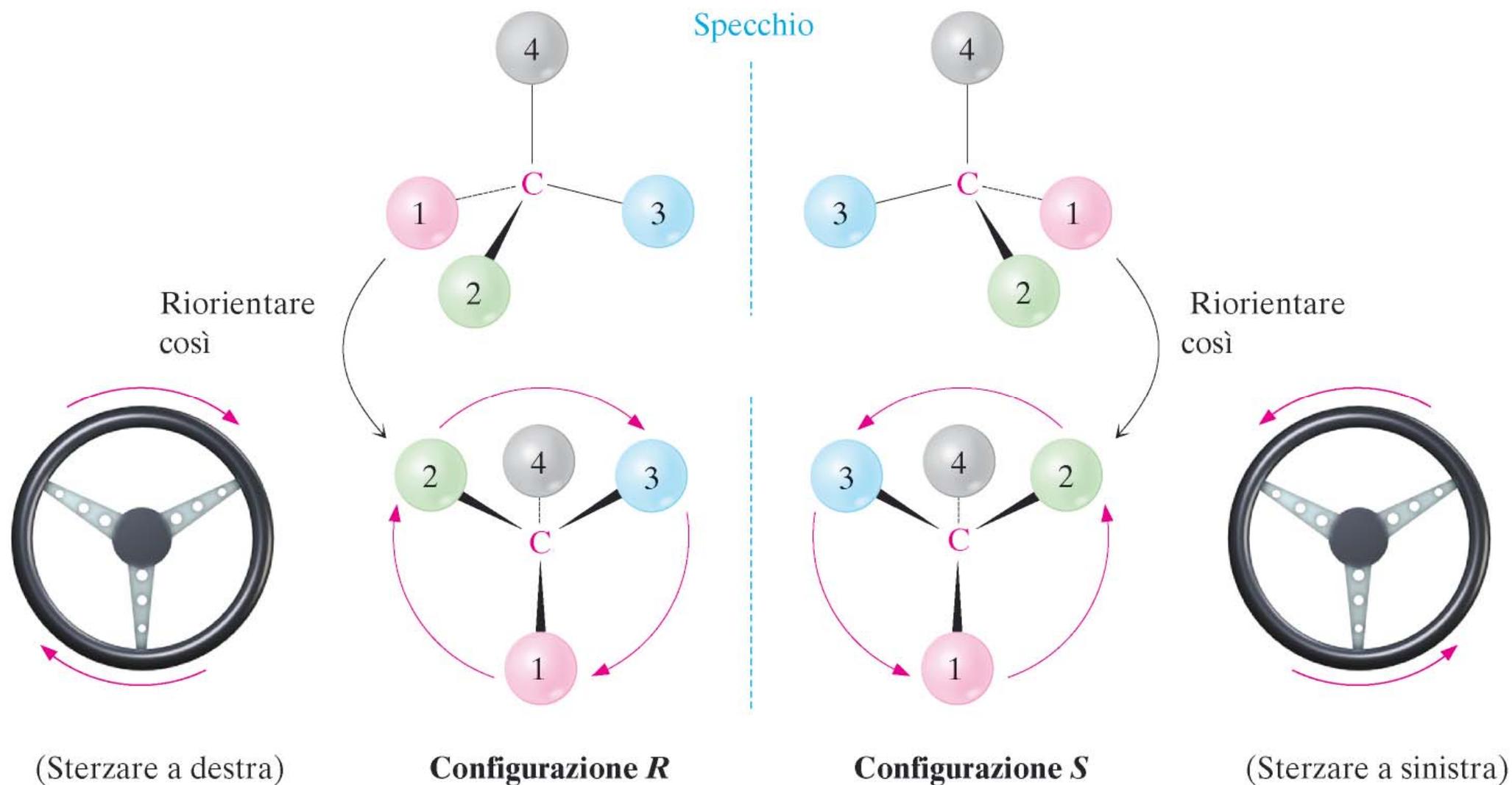
1848

cristalli ottenuti dal vino



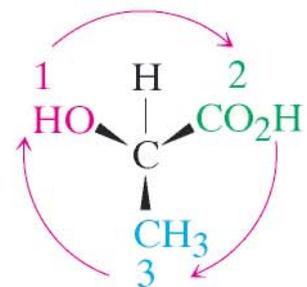
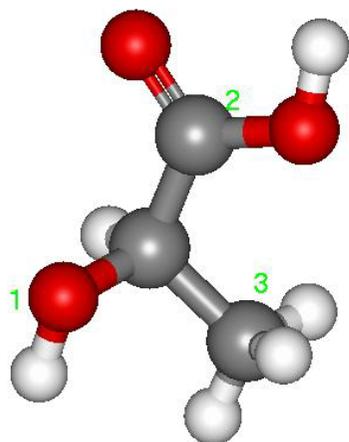
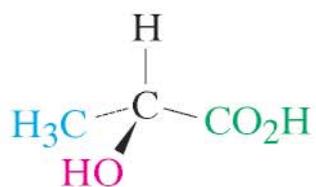
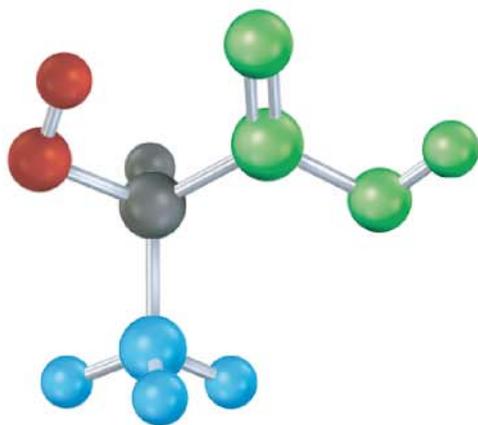
Tartrato di sodio e ammonio

configurazione di un centro chirale



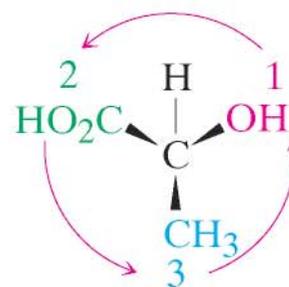
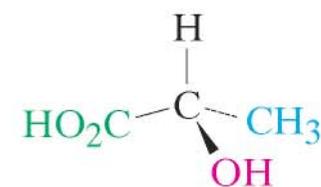
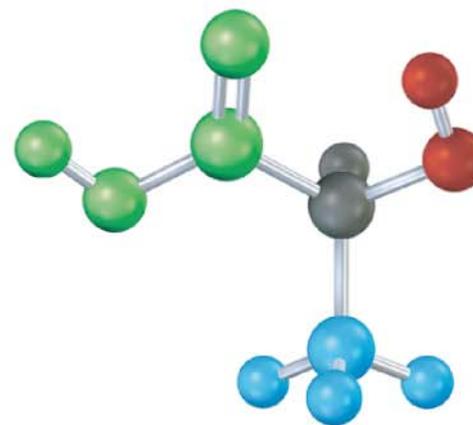
configurazione acido lattico

(a)

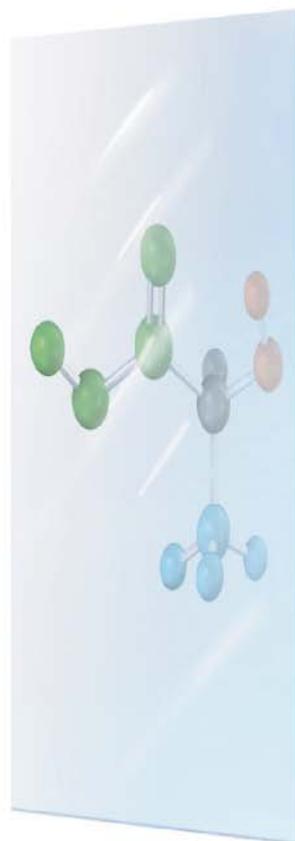
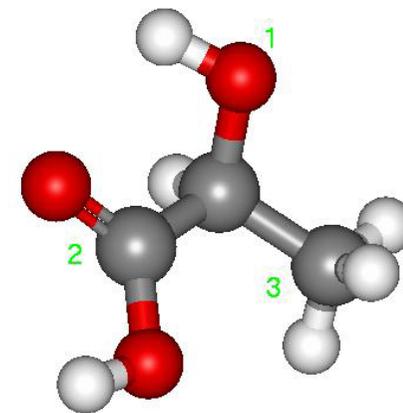


Configurazione *R*
Acido (-)-lattico

(b)

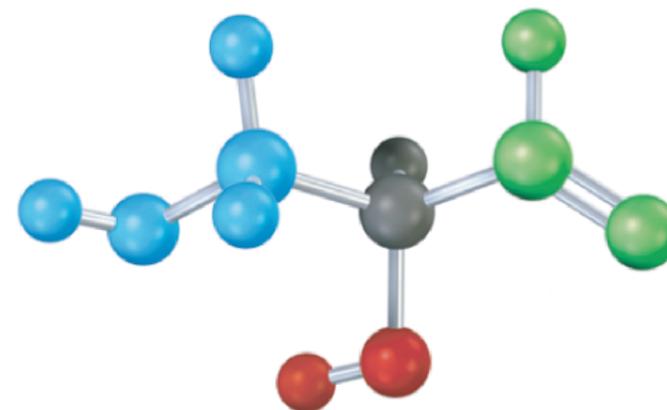
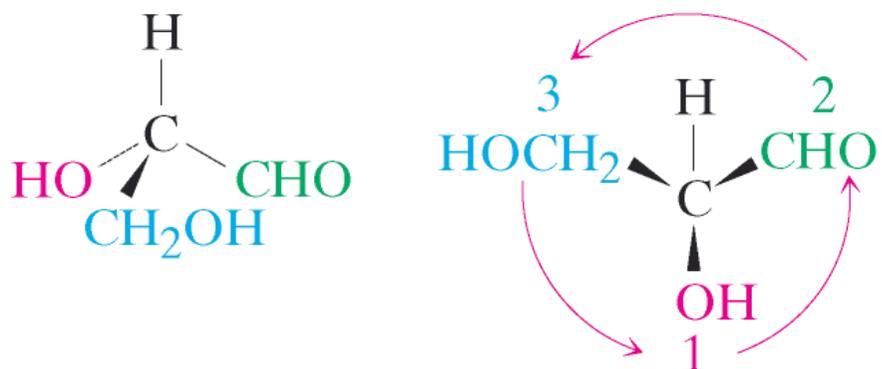


Configurazione *S*
Acido (+)-lattico



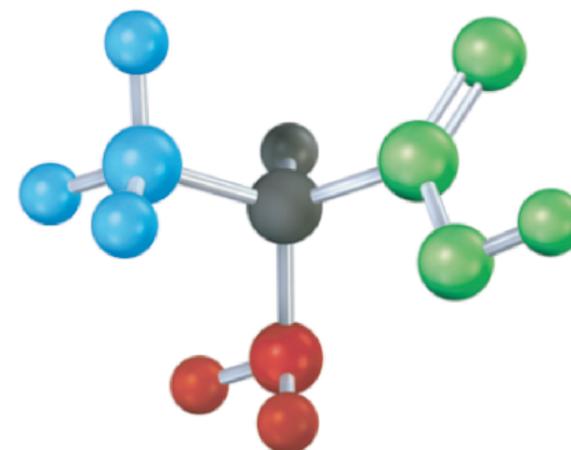
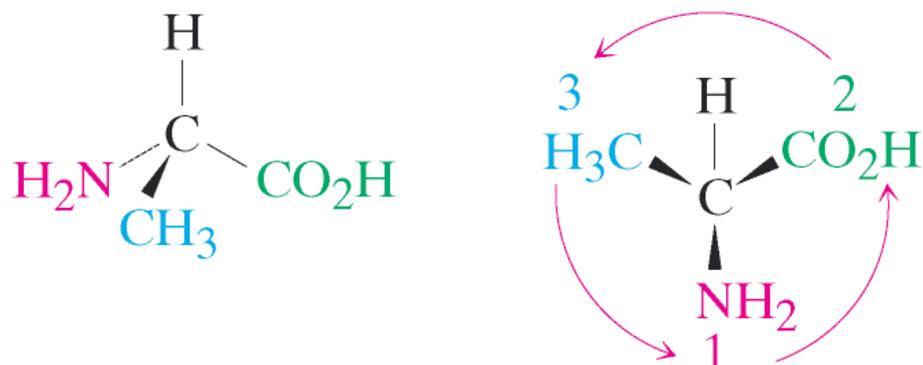
configurazione gliceraldeide

(a)

**(S)-Gliceraldeide****[(S)-(-)-2,3-Diidrossipropanale]**

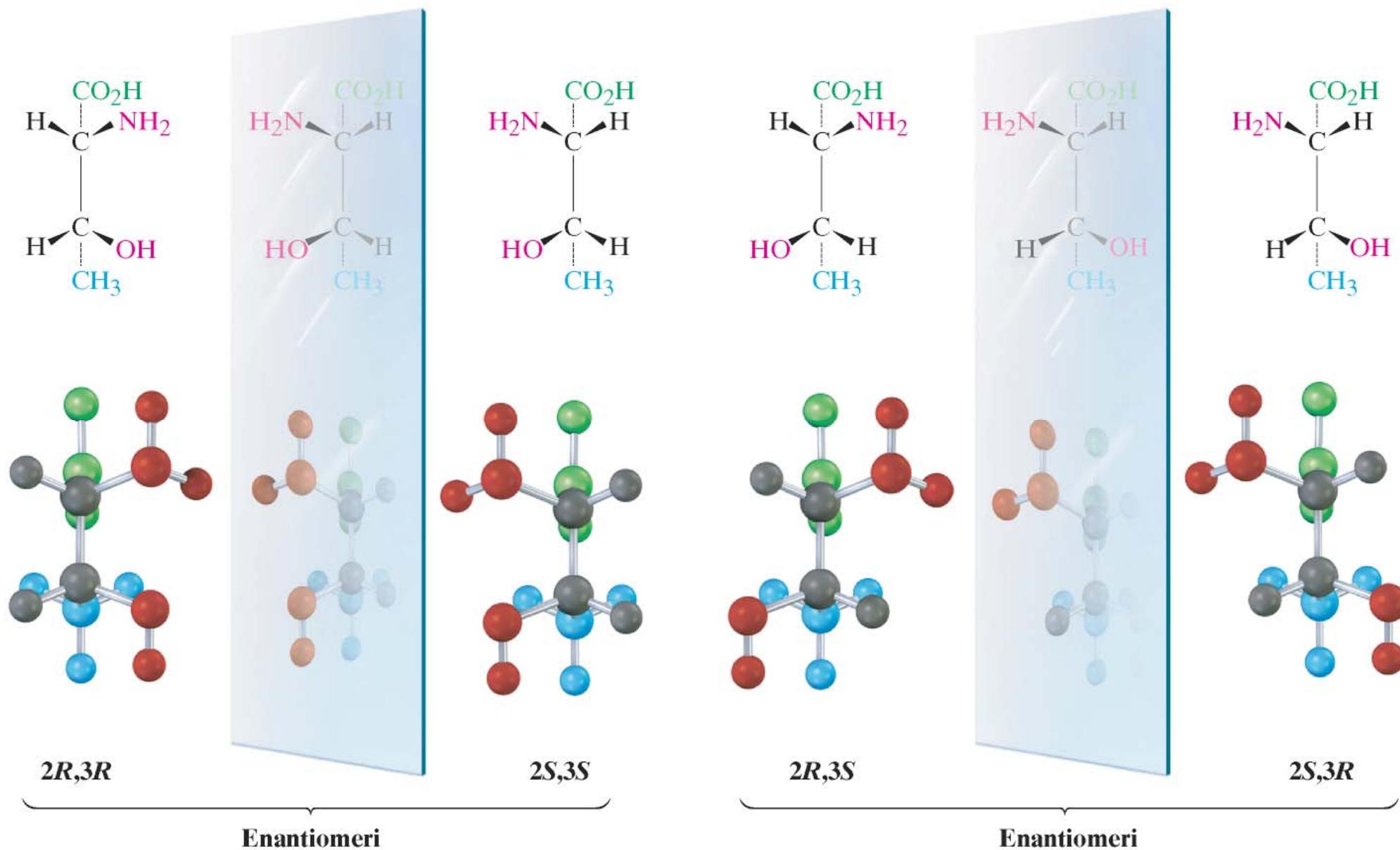
$$[\alpha]_{\text{D}} = -8,7$$

(b)

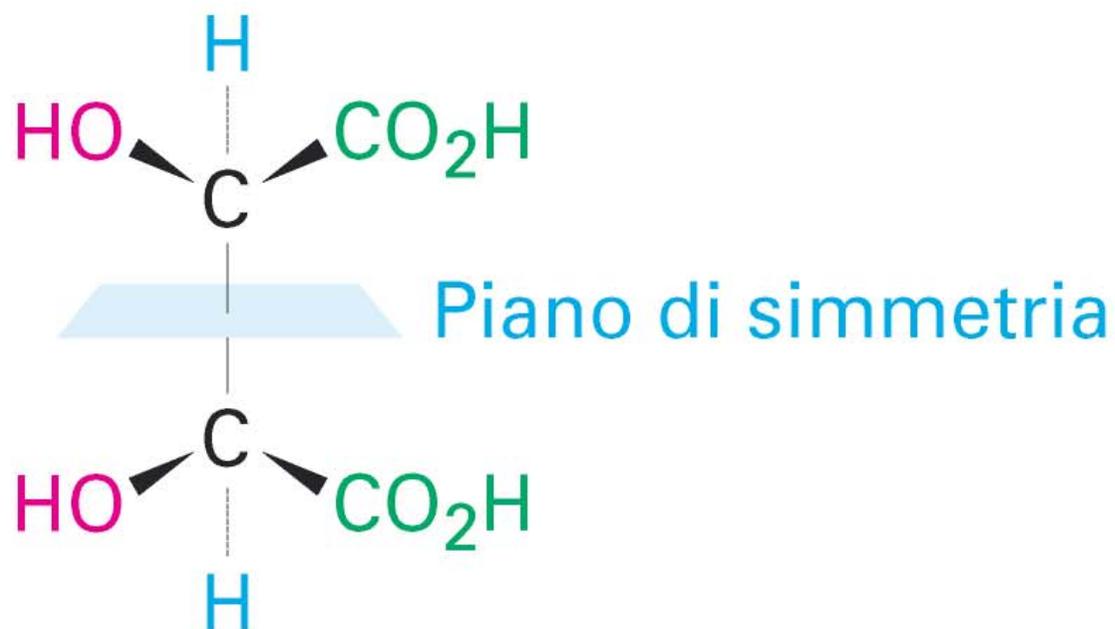
**(S)-Alanina****[Acido (S)-(+)-2-amminopropanoico]**

$$[\alpha]_{\text{D}} = +8,5$$

i diastereomeri

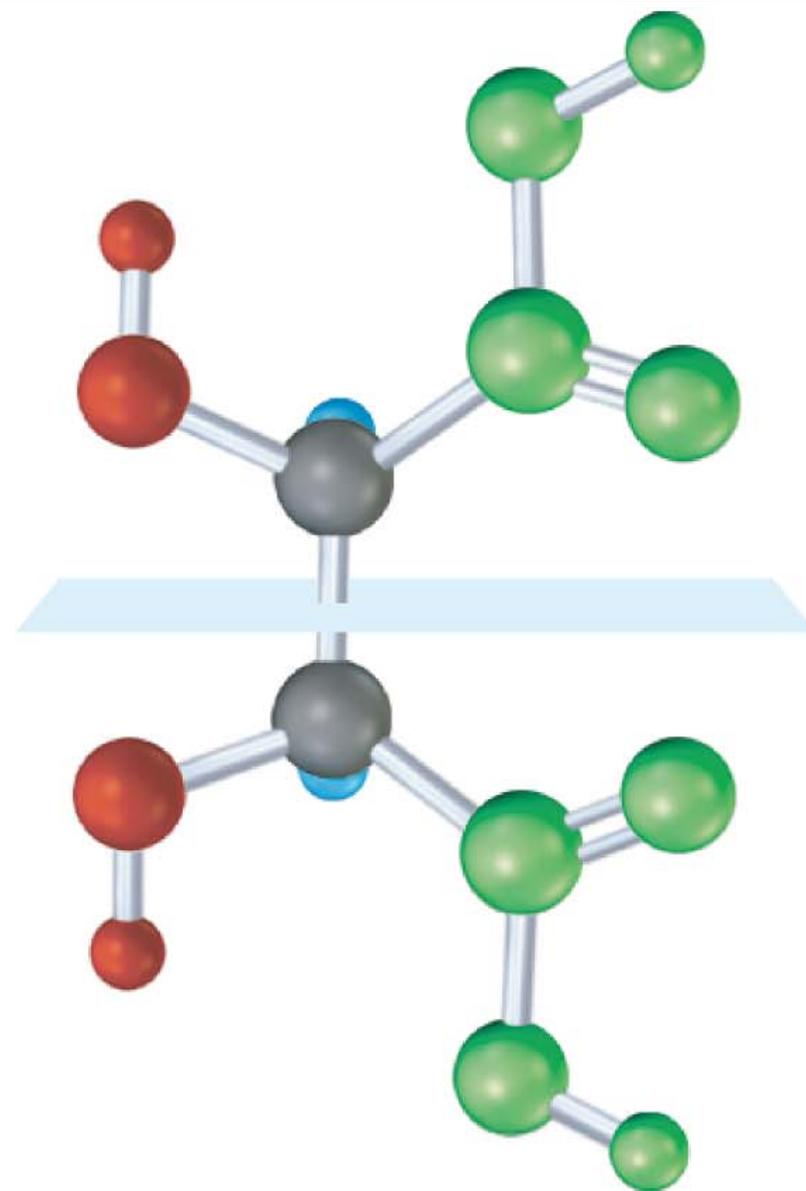


stereoisomeri che non sono immagini speculari

la forma *meso*

molecole **achirali** nonostante
contengano centri chirali

dell'acido tartarico esistono 3 stereoisomeri: 2 **enantiomeri** + 1 forma **meso**



Modi sempre più precisi per descrivere le molecole

Composizione

È data dal numero e dal tipo di atomi che costituiscono la molecola. Questa informazione è fornita dalla **Formula Molecolare**.

Costituzione

È data dalla sequenza con la quale gli atomi sono legati fra di loro e dal tipo di legami che li unisce. Differenti costituzioni possono essere interconvertite fra loro solamente rompendo e riformando legami covalenti. Questa informazione è fornita dalla **Formula di Struttura** ed è implicita nel nome IUPAC

Configurazione

È data dalla relazione spaziale permanente degli atomi della molecola. Differenti configurazioni possono essere interconvertite fra loro solamente rompendo e riformando legami covalenti. Questa informazione è fornita dalla **Stereo-Formula** ed è anche contenuta nel prefisso del nome IUPAC (ad esempio cis o trans).

Conformazione

È data dall'orientazione spaziale temporanea degli atomi di una molecola che si osserva in seguito alla rotazione o al piegamento di legami. Differenti conformazioni sono interconvertite fra loro senza la rottura di legami covalenti. Questa informazione viene fornita dalle **Formule Conformazionali** (ad esempio le proiezioni di Newman) ed anche da termini specifici nel nome (ad esempio gauche e anti, sedia o barca, etc.)

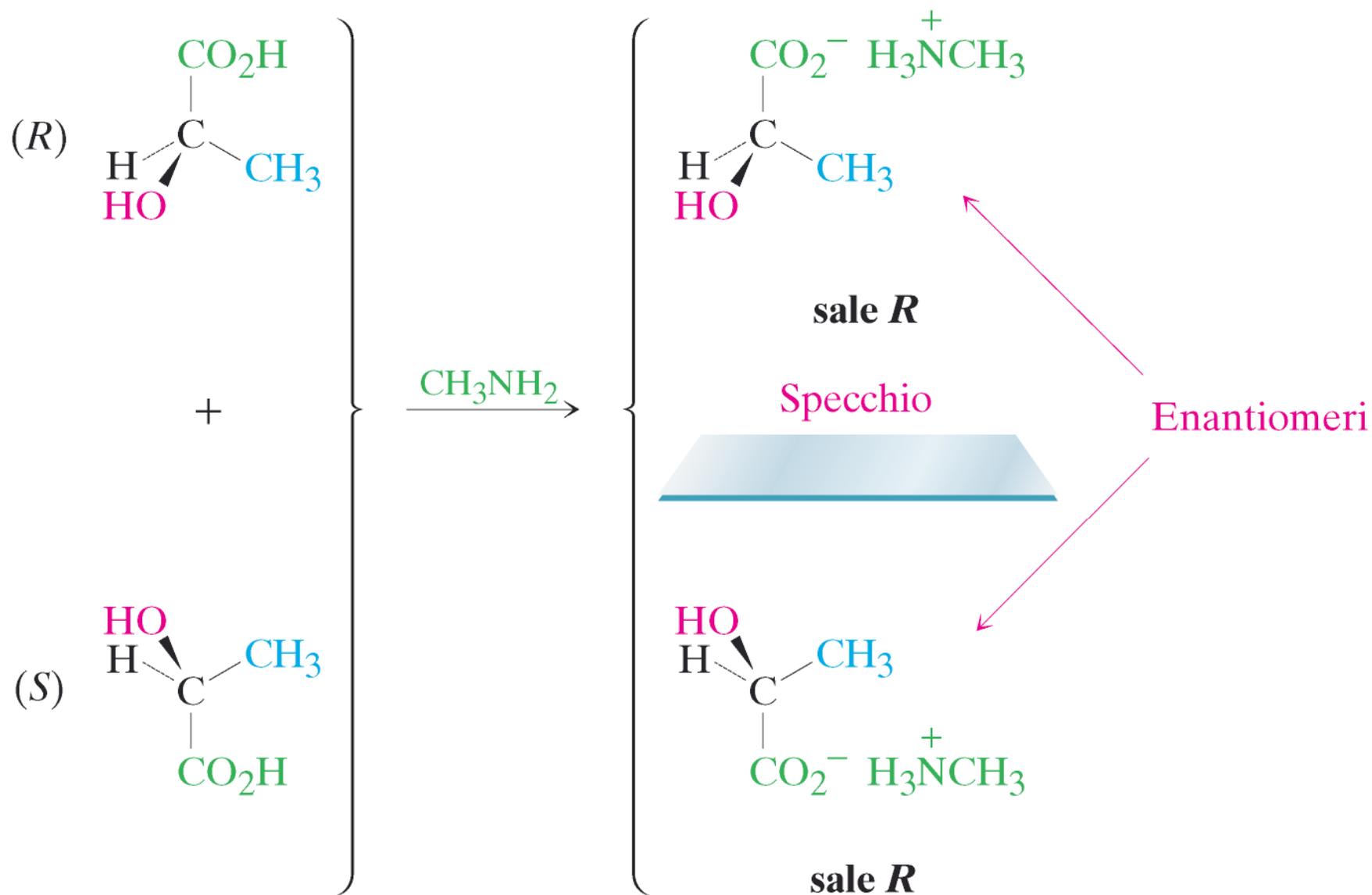
separare gli enantiomeri

I modi comuni per separare composti achirali...distillazione, cristallizzazione, estrazione, NON sono utilizzabili per separare enantiomeri

Miscela racemica(\pm): una miscela 50:50 dei due enantiomeri (+) e (-).
Ogni reazione chimica che utilizzi reagenti non chirali produce prodotti non chirali.

Risoluzione: la separazione di una miscela racemica nei suoi due enantiomeri

- Risoluzione mediante formazione di diasteromeri
- Risoluzione mediante sintesi asimmetrica.

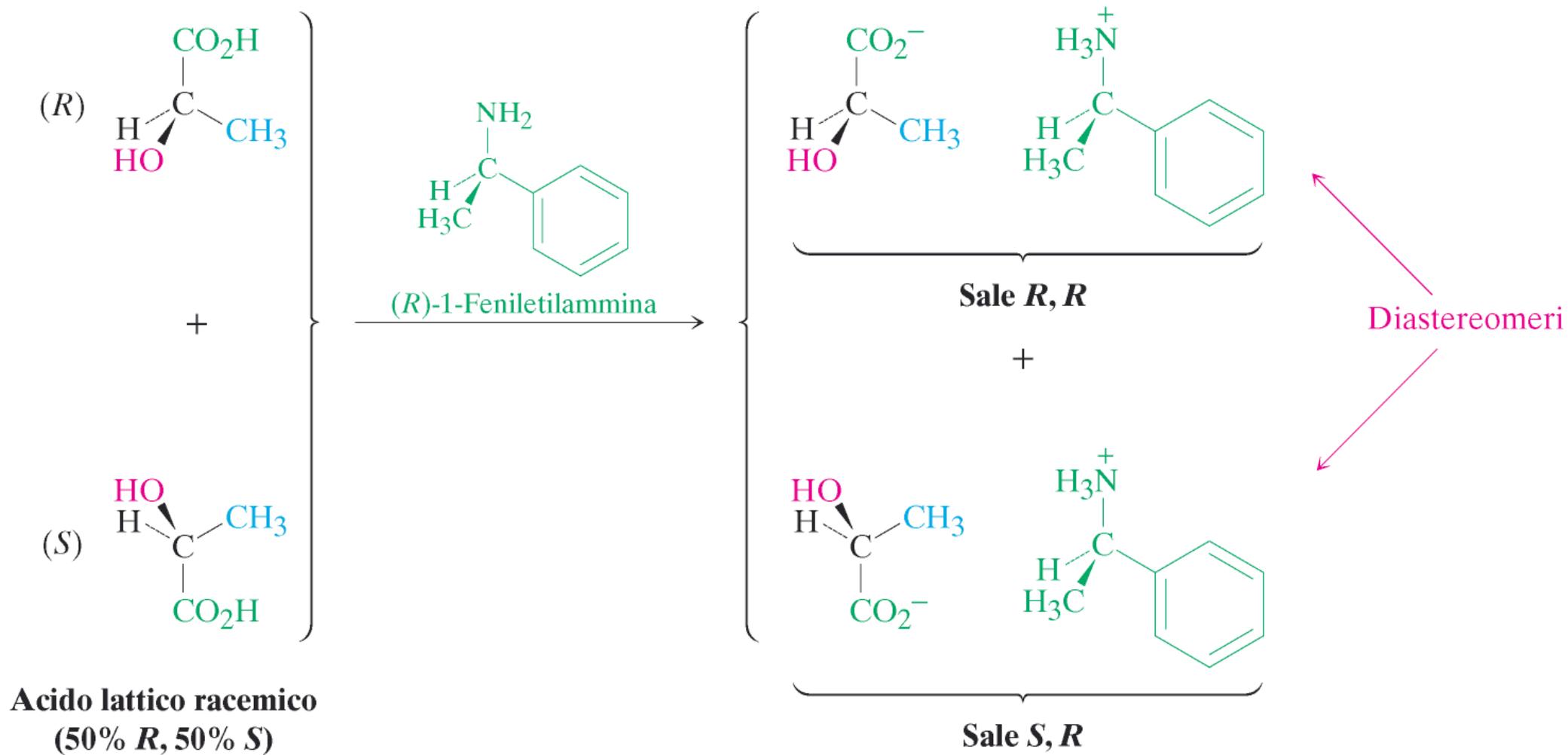


Acido lattico racemico
(50% R , 50% S)

Sale d'ammonio racemico
(50% R , 50% S)

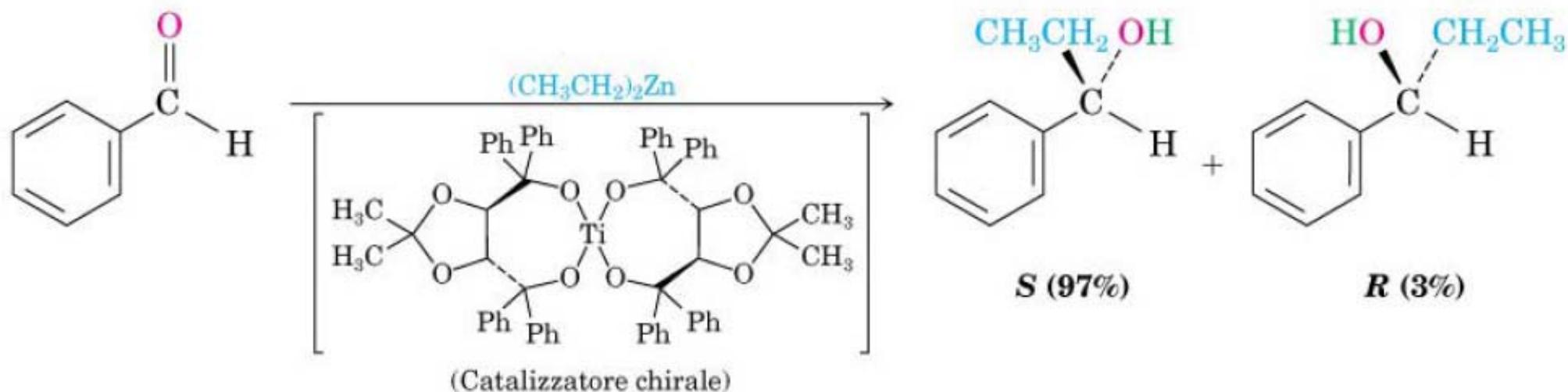
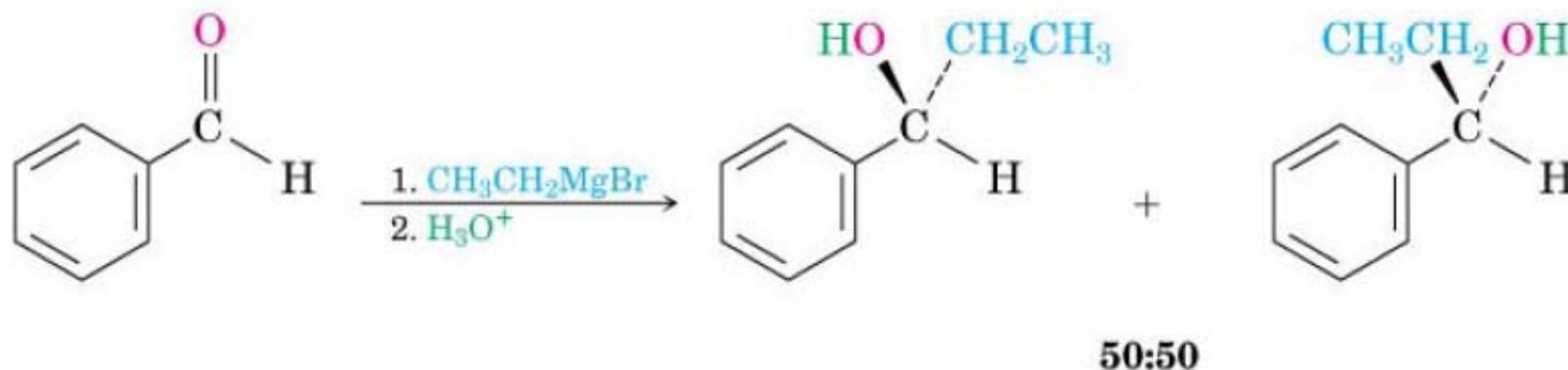
separare gli enantiomeri

Mediante formazione di sali diastereomerici



separare gli enantiomeri

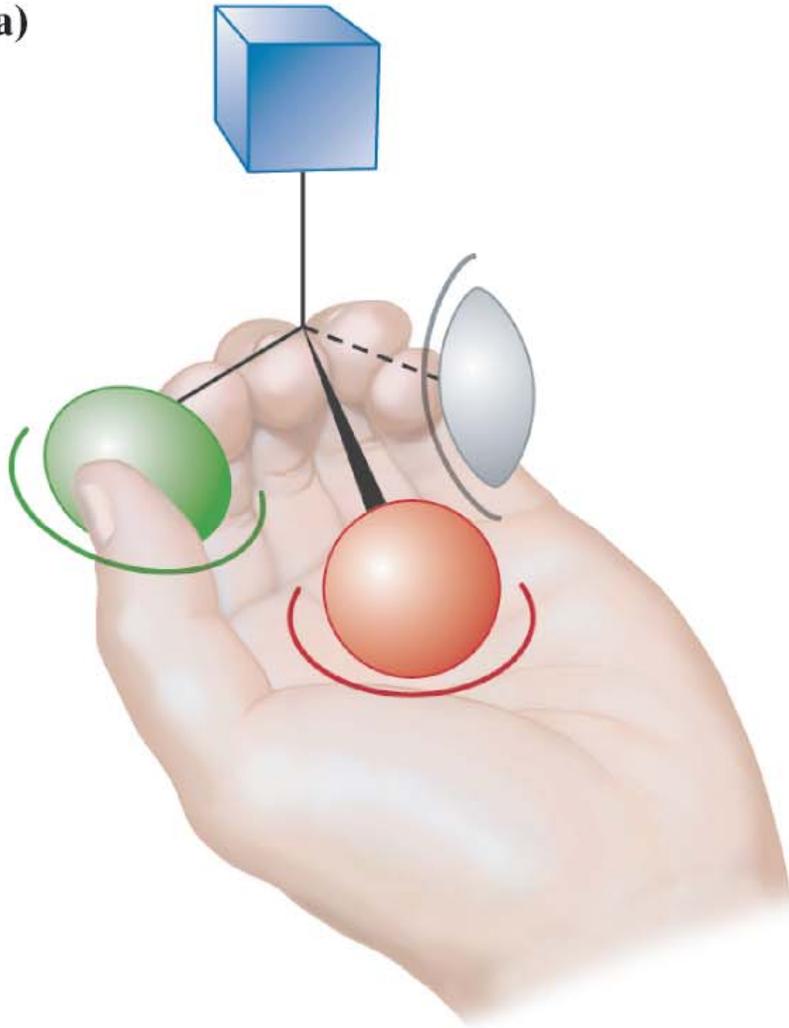
Mediante sintesi asimmetrica



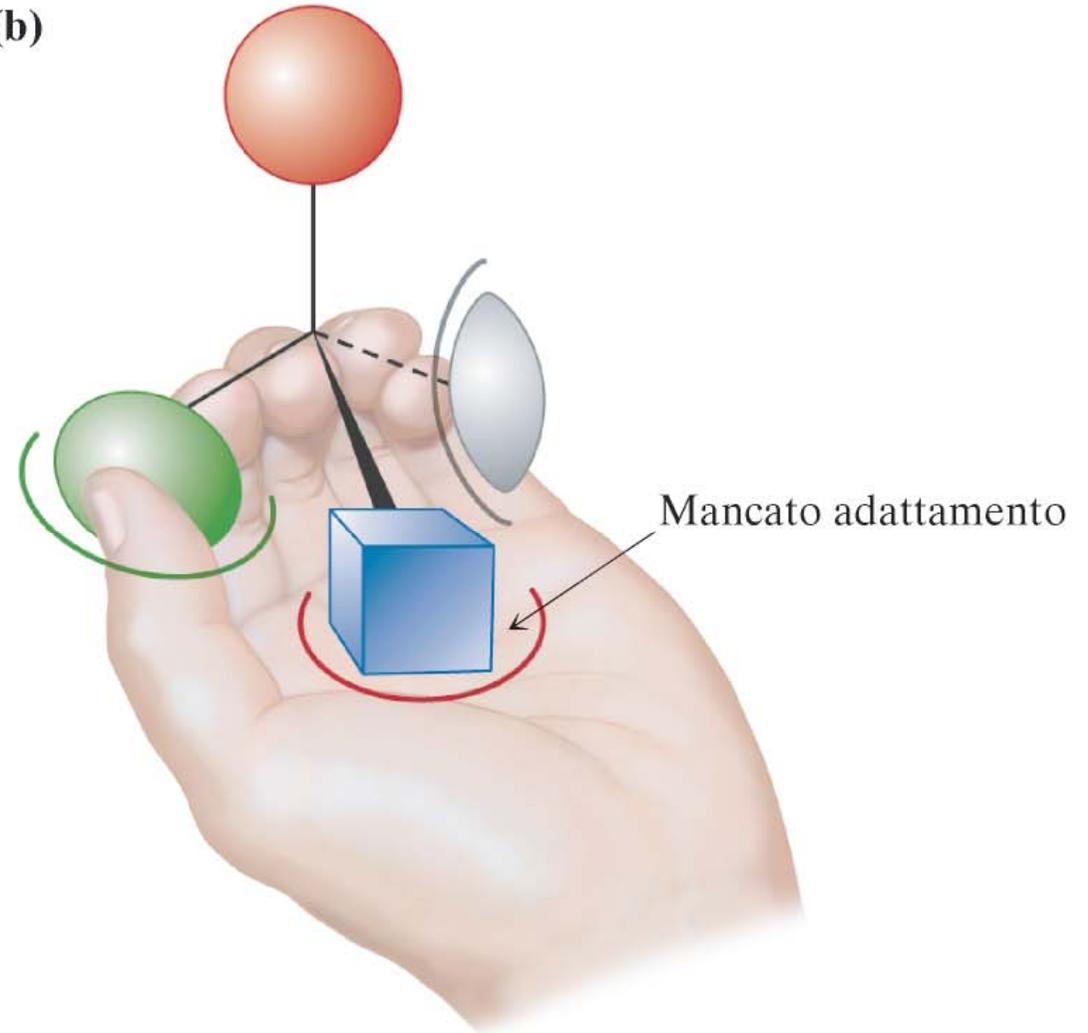
Nel 2001 il premio Nobel per la chimica è stato assegnato a tre pionieri in questo campo: Knowles, Sharpless, and Noyori

reazioni stereoselettive

(a)



(b)



la chiralità nelle reazioni biologiche

