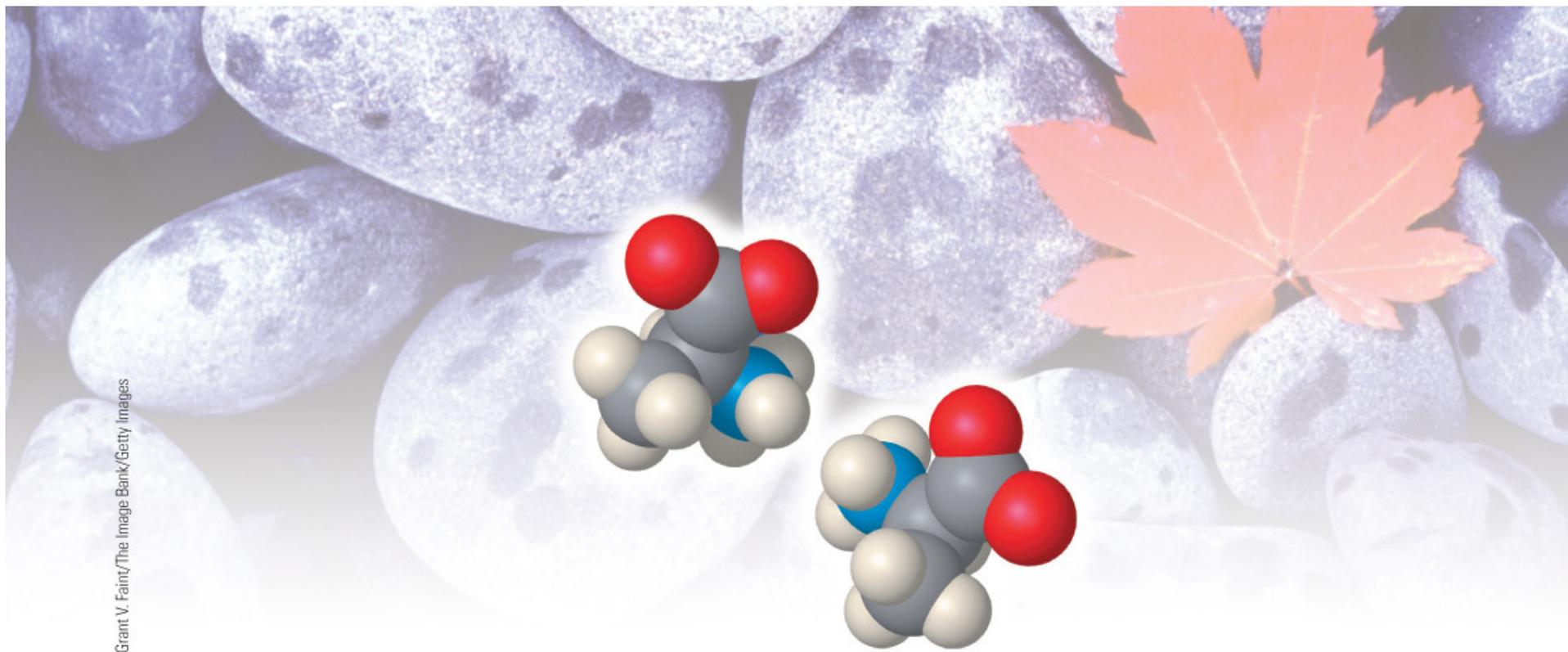
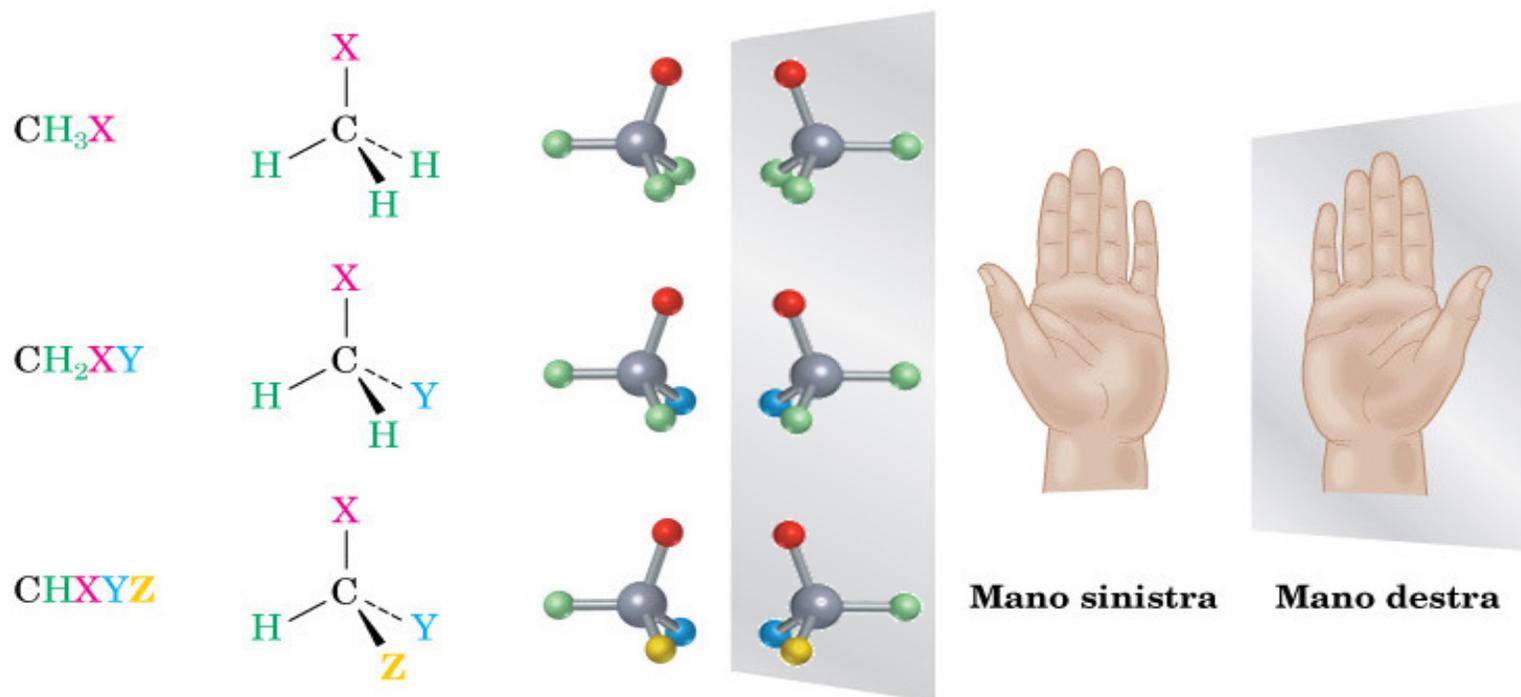


Stereochimica

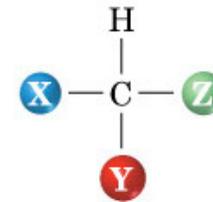
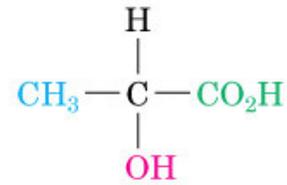


Stereochimica: enantiomeri

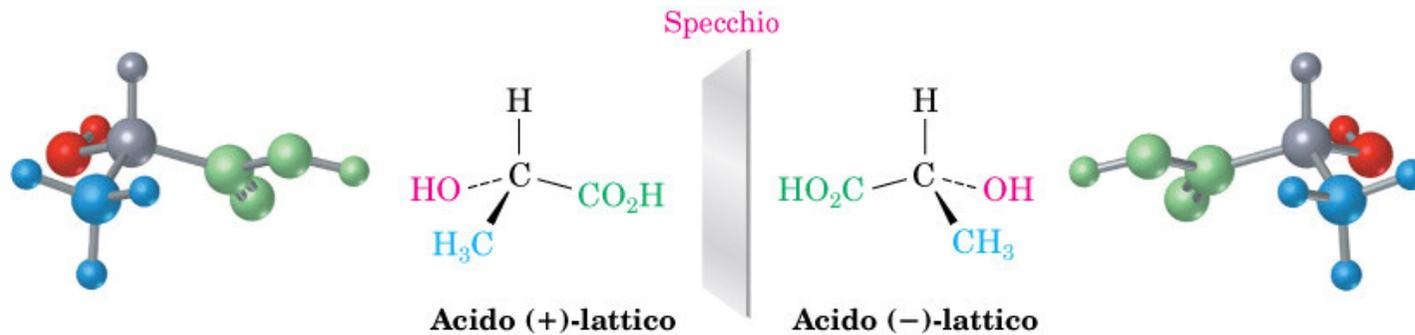
Atomi di carbonio tetraedrici e loro immagini speculari. Le molecole del tipo CH_3X e CH_2XY sono identiche alle loro immagini speculari, ma una molecola del tipo CHXYZ non lo è. Una molecola CHXYZ ha con la sua immagine speculare la stessa relazione che c'è tra una mano destra e una mano sinistra.



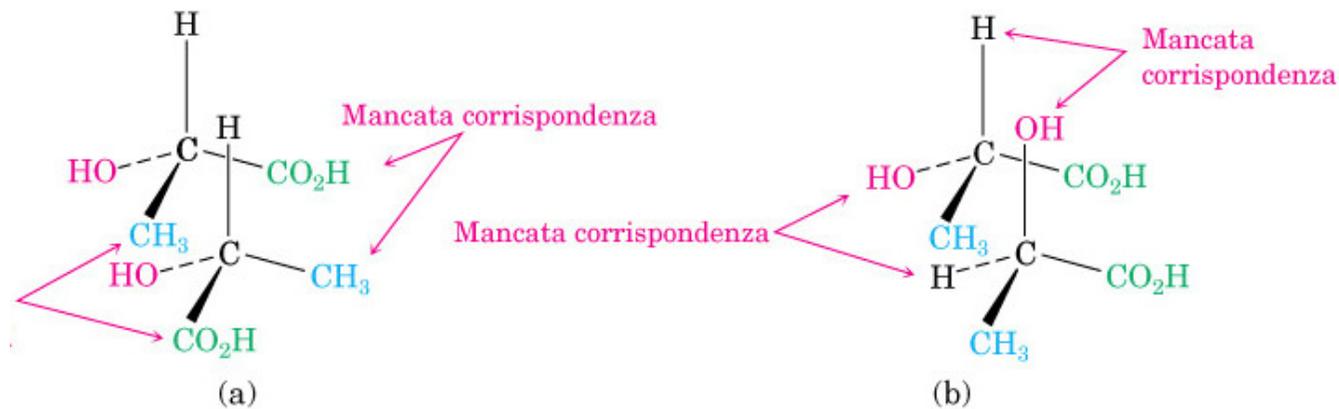
Enantiomeri: molecole che risultano immagini speculari l'una dell'altra e non sono sovrapponibili



L'acido lattico: una molecola di formula generale CHXYZ

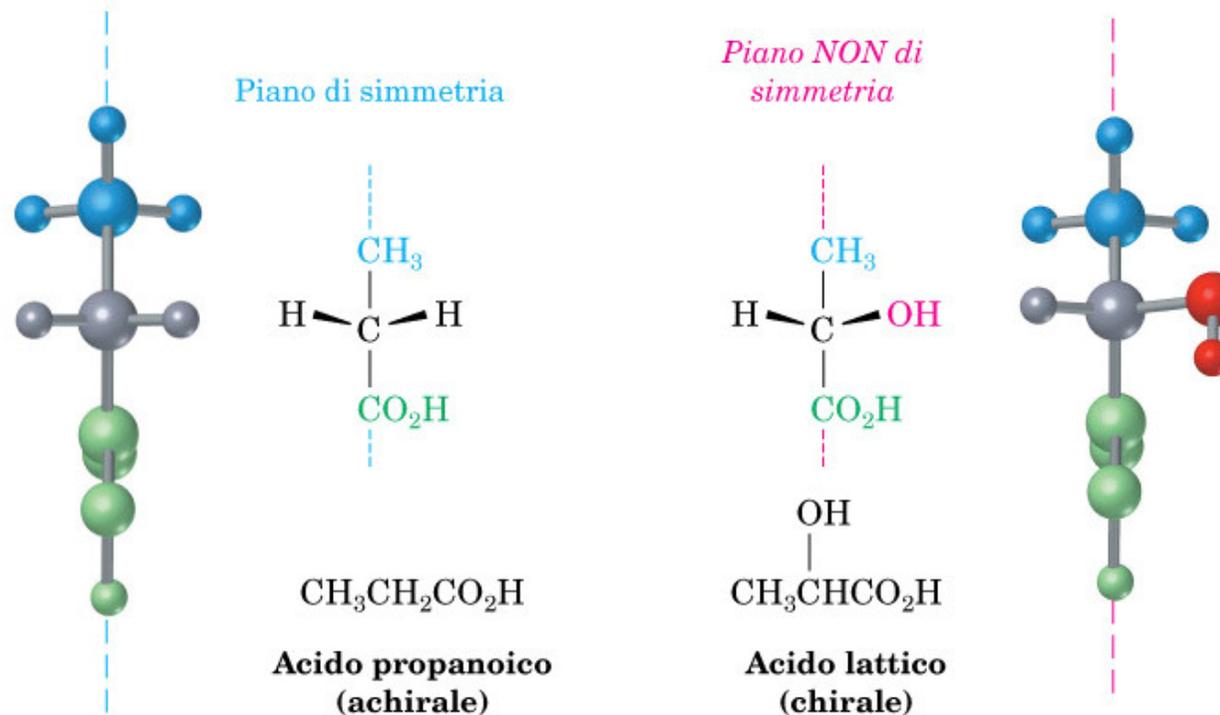


Sostanza chirale: non sovrapponibile alla sua immagine speculare



Stereochimica: chiralità

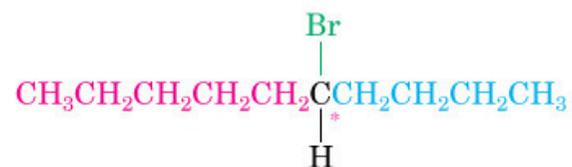
La molecola achirale dell'acido propanoico a confronto con la molecola chirale dell'acido lattico. L'acido propanoico possiede un piano di simmetria che rende una parte della molecola l'immagine speculare dell'altra parte. L'acido lattico non possiede un analogo piano di simmetria.



Molecole con piano di simmetria sono achirali

Un carbonio legato a 4 gruppi diversi è un centro chirale

Stereochimica: chiralità



5-Bromodecano (chirale)

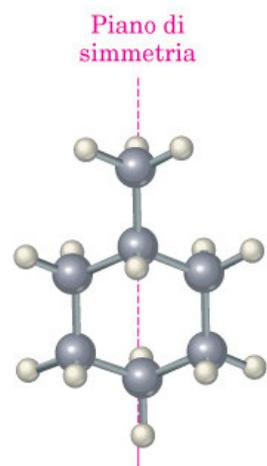
Sostituenti del carbonio 5

—H

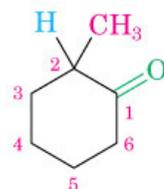
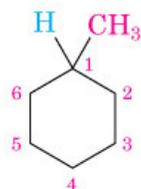
—Br

—CH₂CH₂CH₂CH₃ (butile)

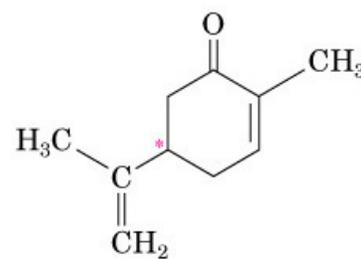
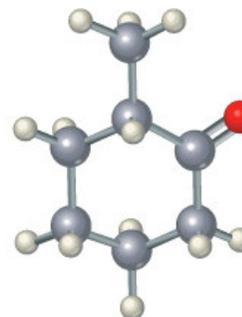
—CH₂CH₂CH₂CH₂CH₃ (pentile)



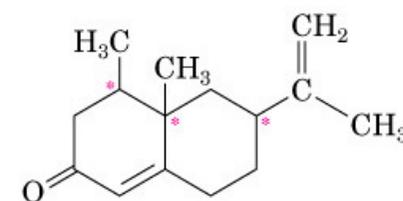
Metilcicloesano (achirale)



2-Metilcicloesanone (chirale)

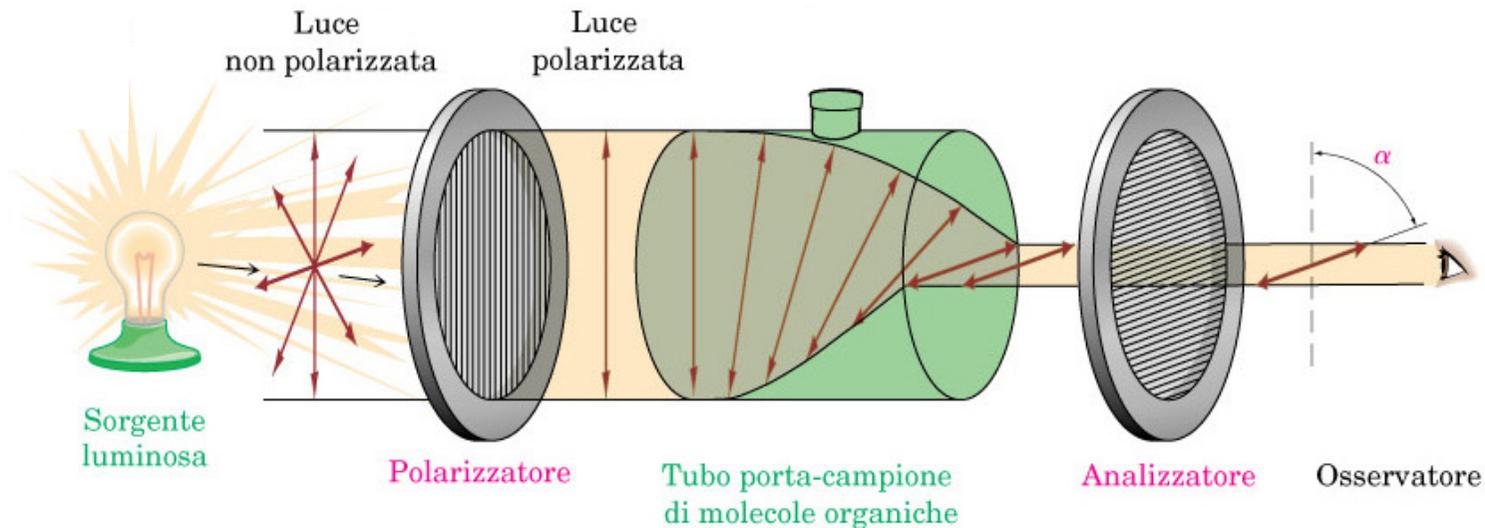


Carvone (olio essenziale di menta)



Nootkatone (olio essenziale di pompelmo)

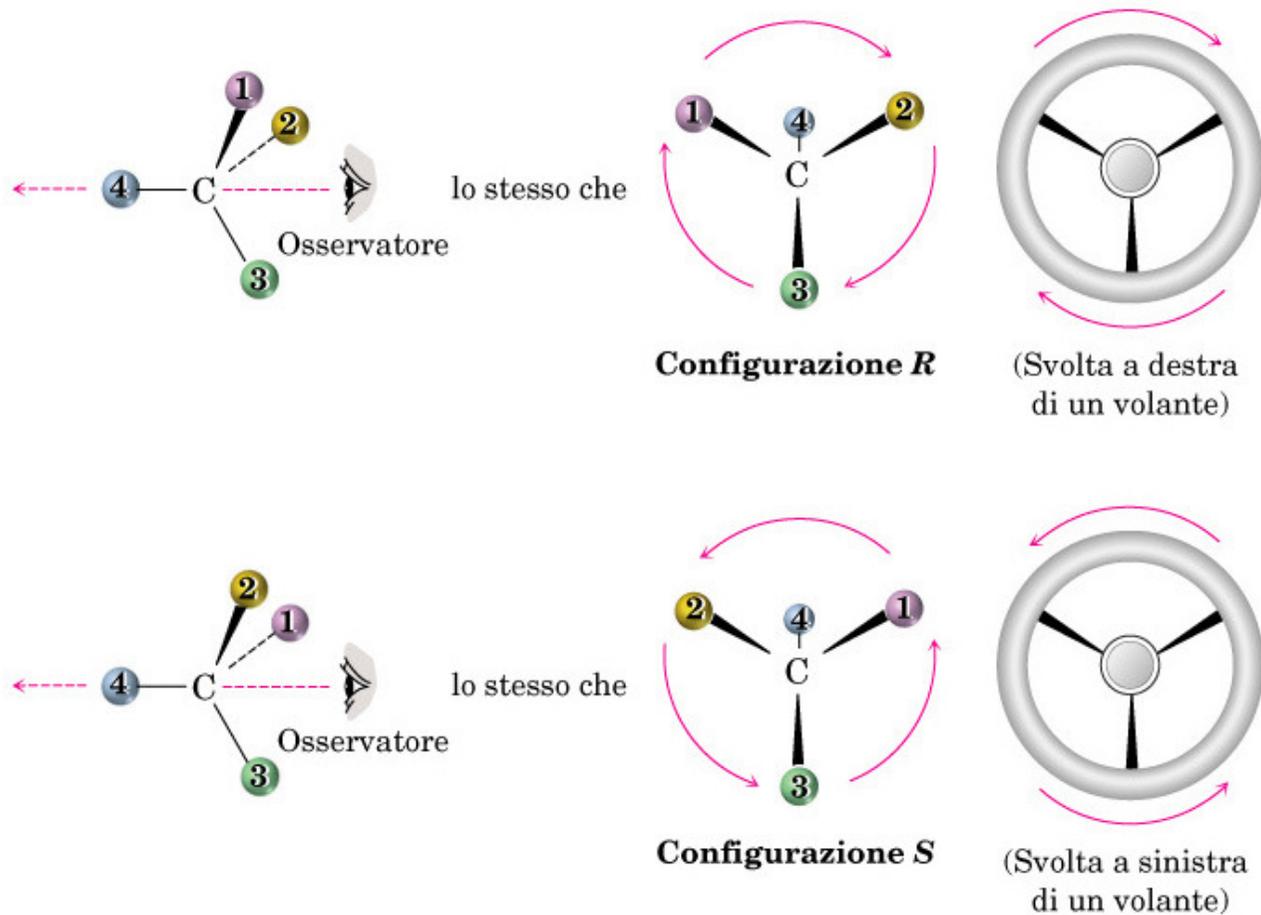
Rappresentazione schematica di un polarimetro. La luce piano-polarizzata passa attraverso una soluzione di molecole otticamente attive, che ruotano il piano di polarizzazione.



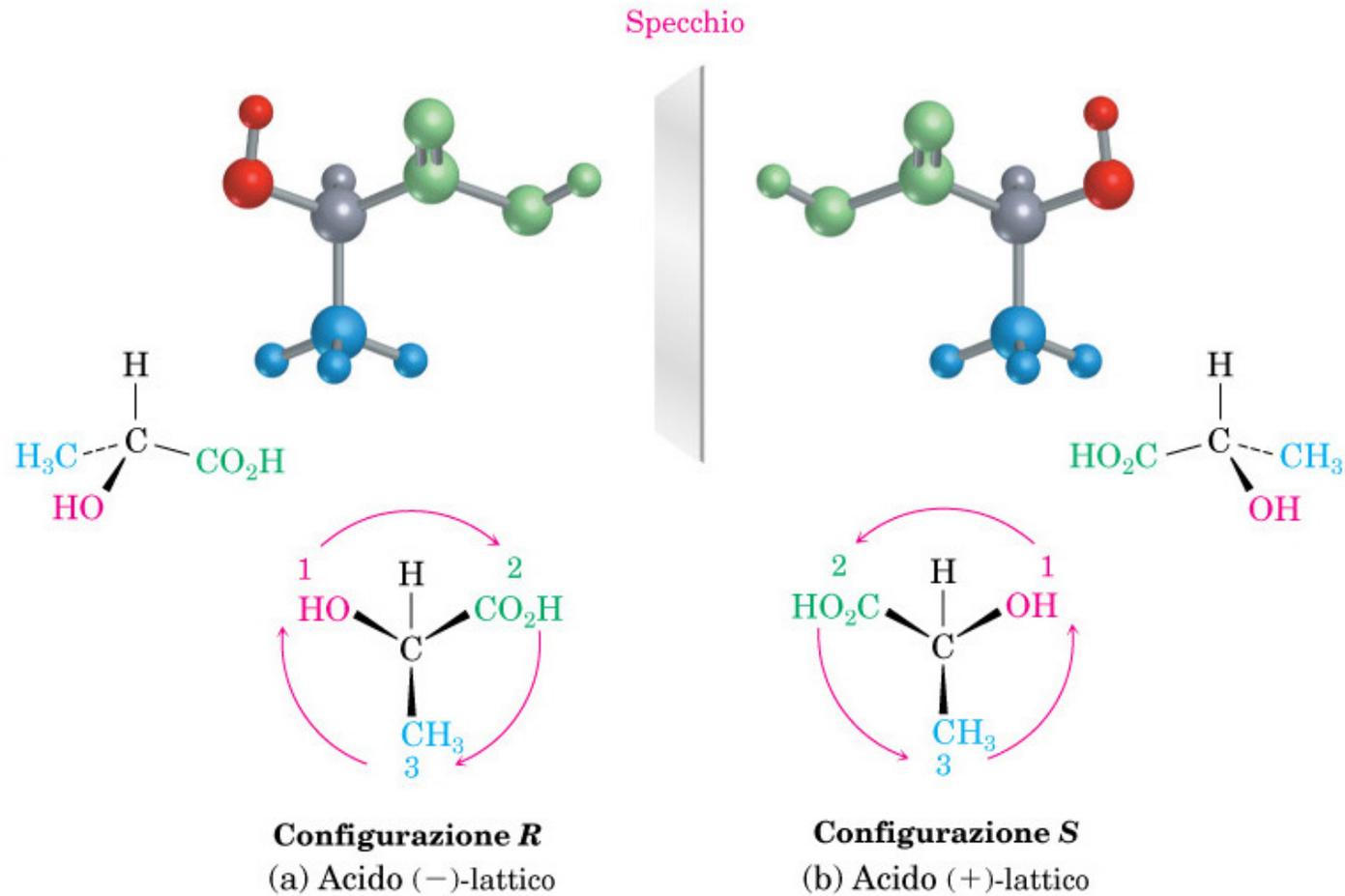
Levogiro e destrogiro

Stereochimica: configurazione

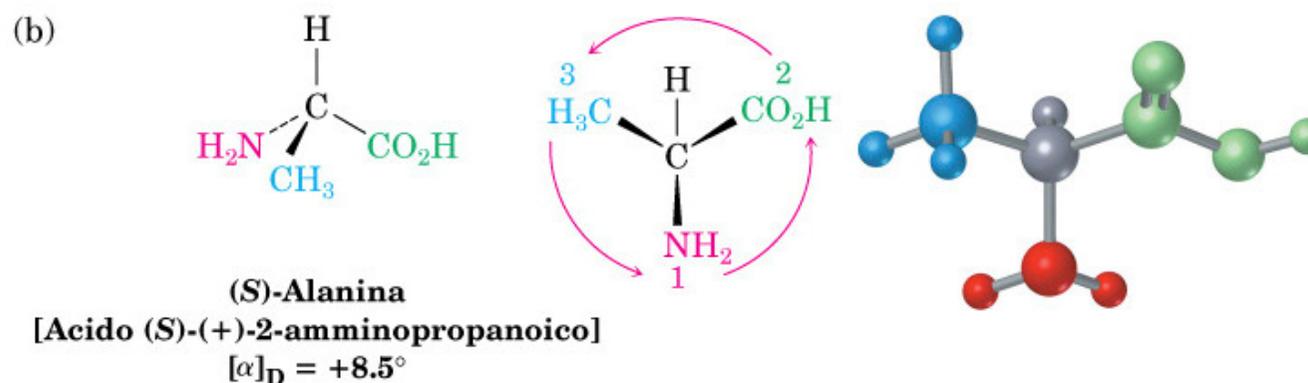
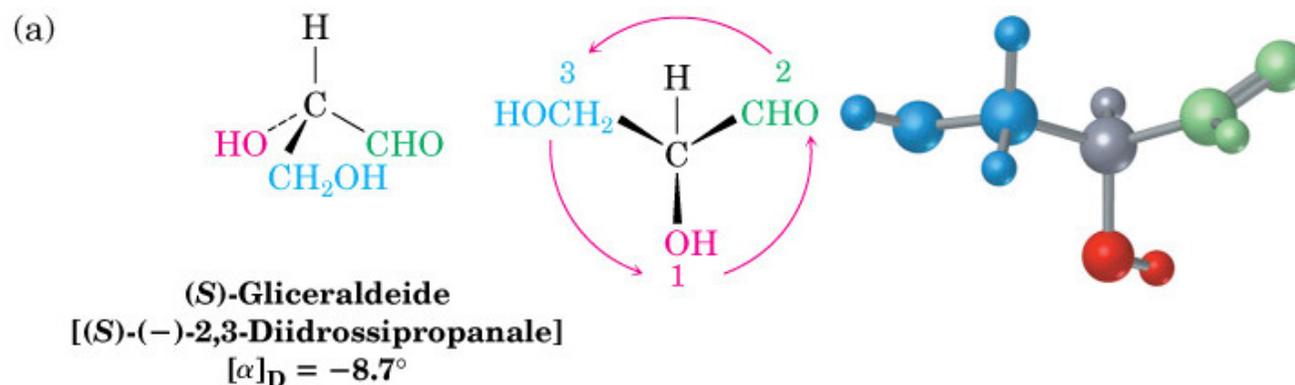
Assegnazione della configurazione a un centro chirale. Quando la molecola è orientata in modo tale che il gruppo a più bassa priorità (4) sia rivolto verso il retro, i tre gruppi restanti sono diretti verso l'osservatore come le razze di un volante. Se il verso del percorso $1 \rightarrow 2 \rightarrow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



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

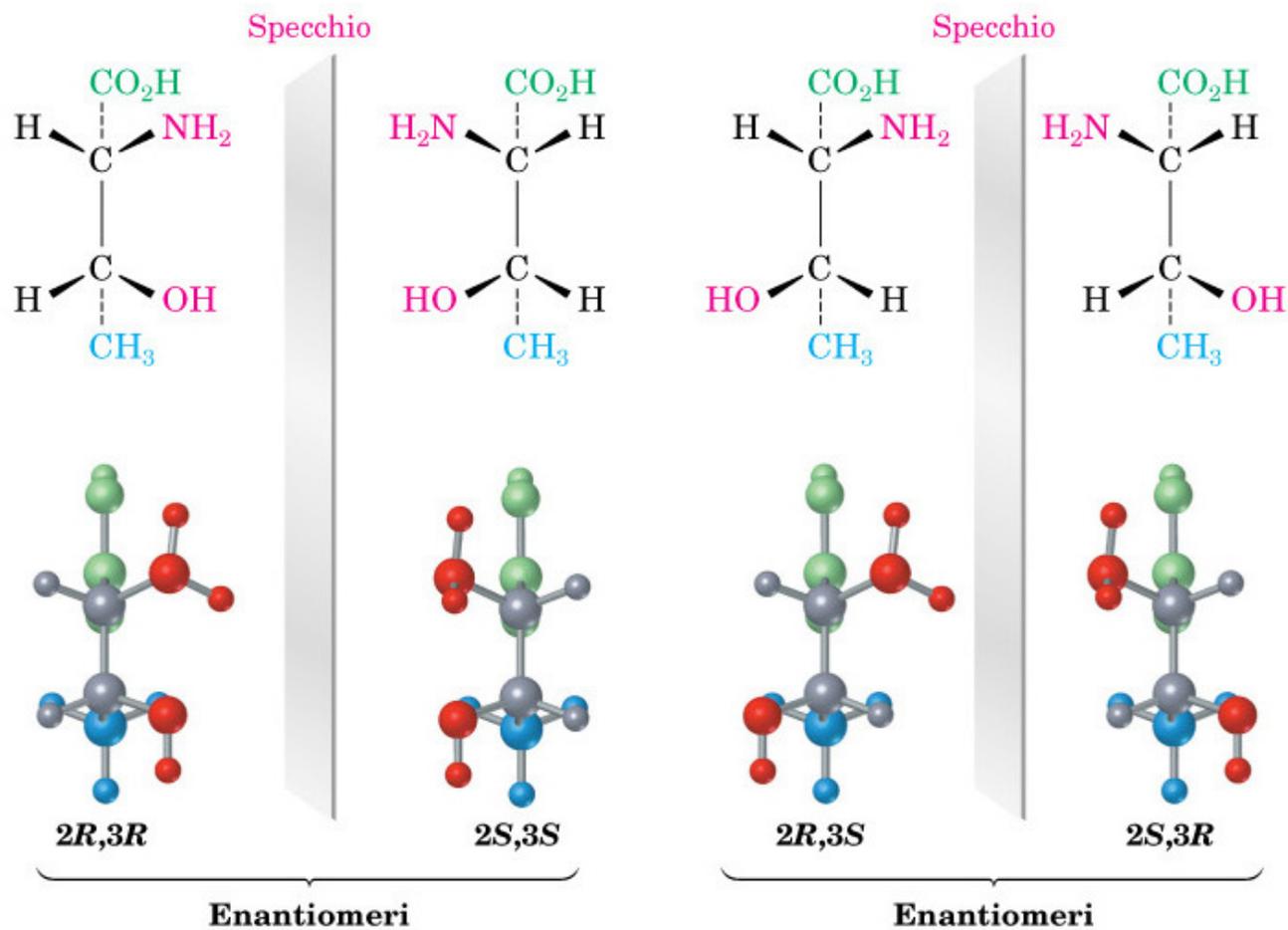


Assegnazione della configurazione alla (-)-gliceraldeide (a) e alla (+)-alanina (b). Entrambe hanno configurazione S, nonostante una sia levogira e l'altra destrogira.



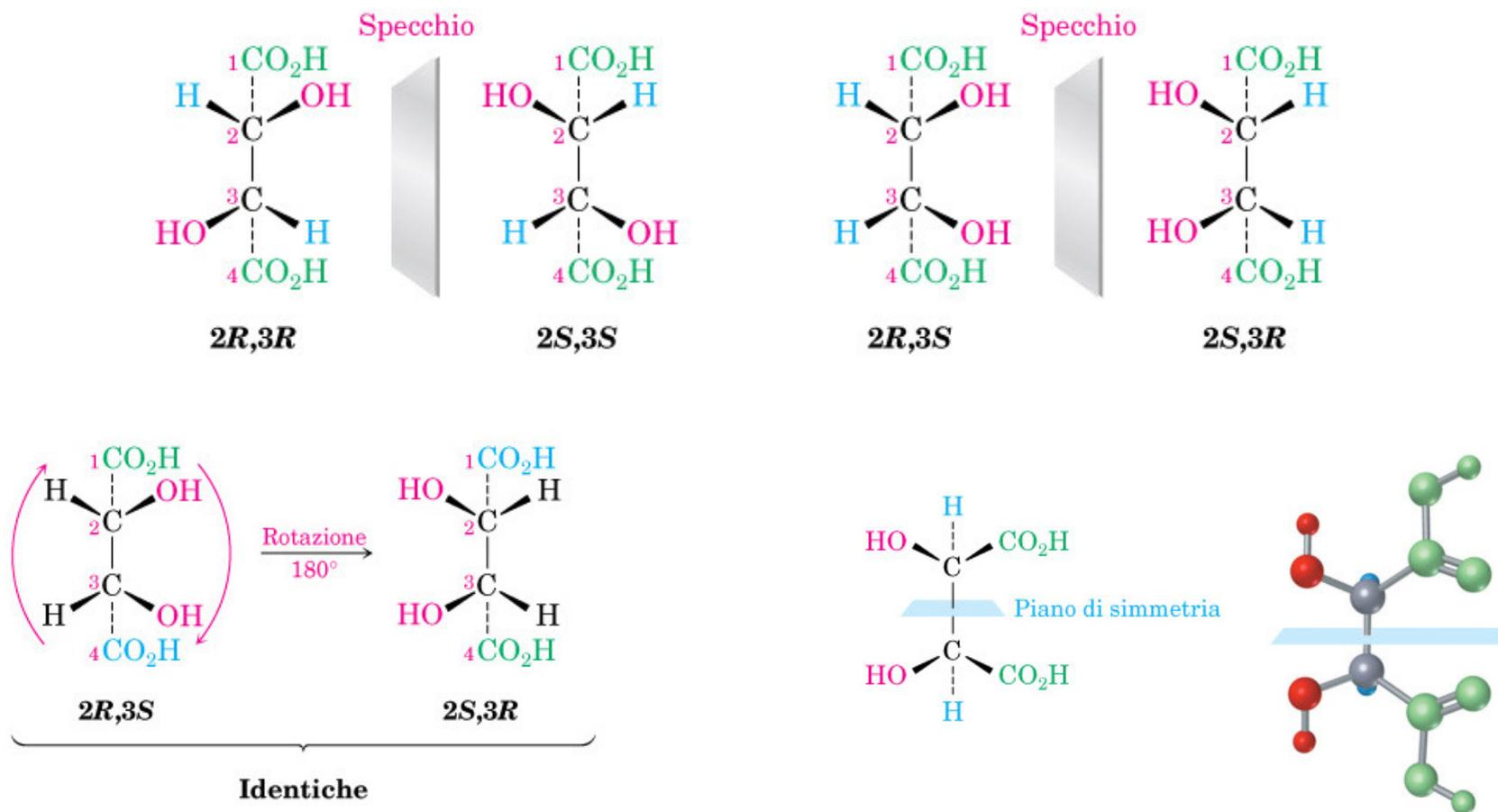
Stereochimica: diastereoisomeri

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



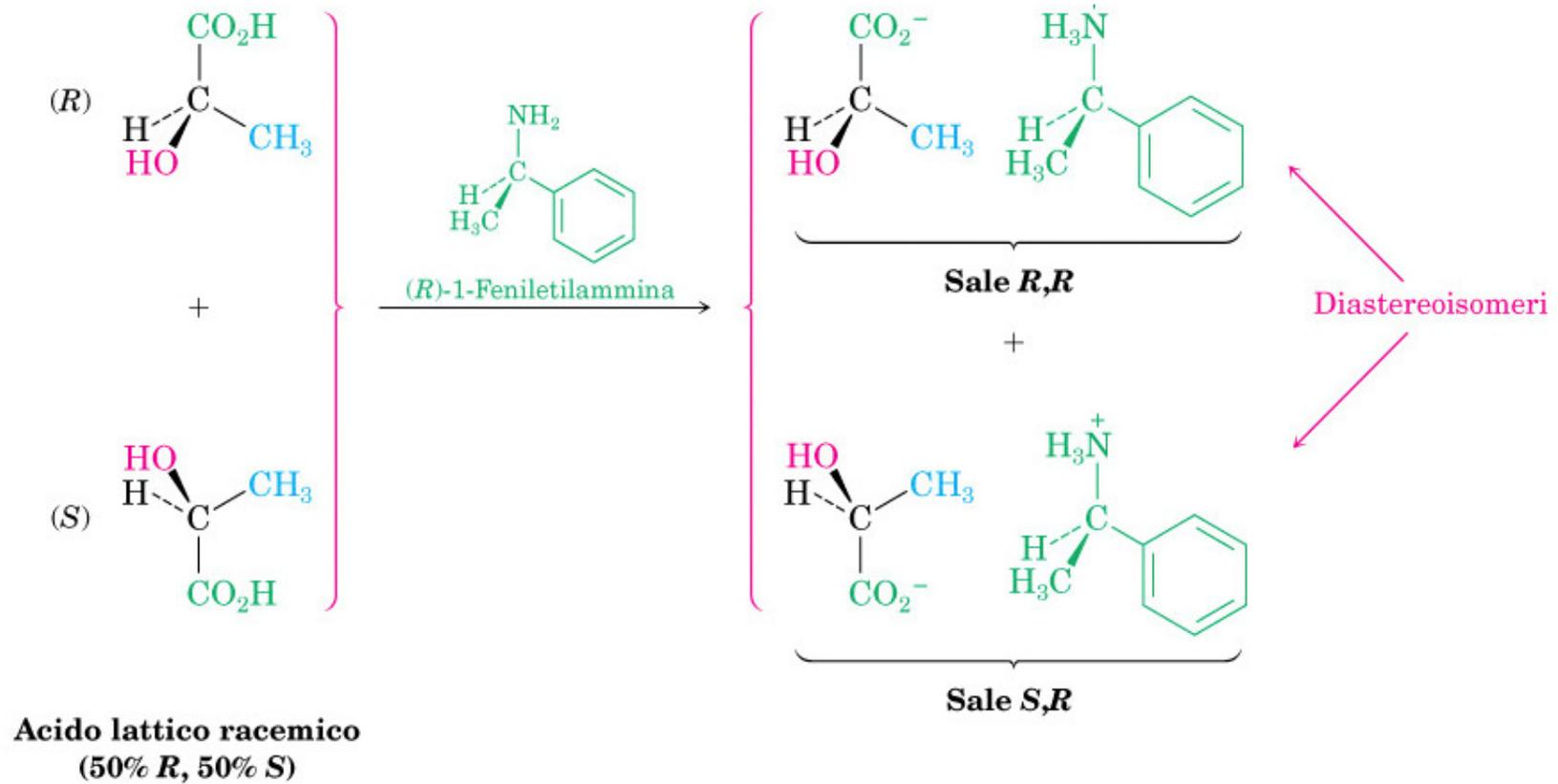
Diastereoisomeri: stereoisomeri non speculari

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

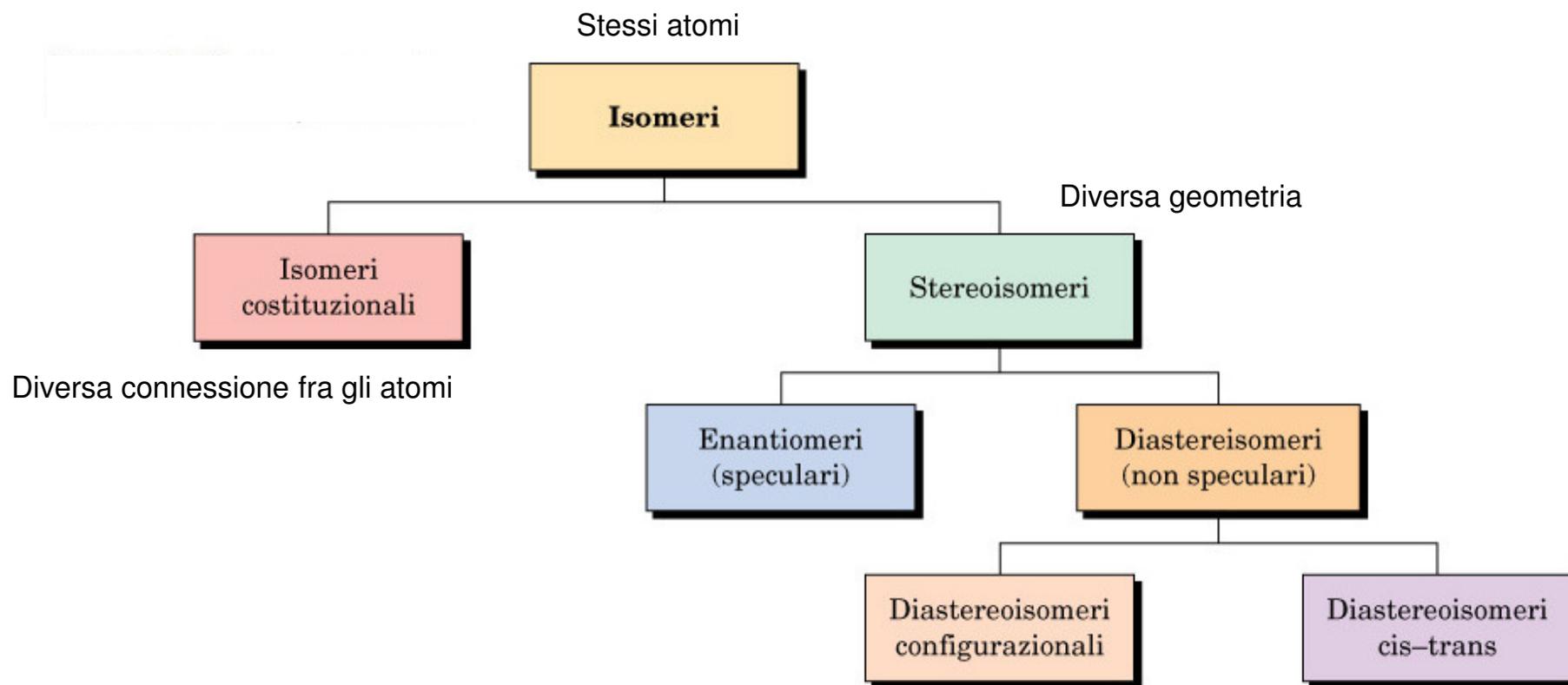


Un piano di simmetria attraverso il legame C2-C3 dell'acido meso-tartarico rende la molecola achirale.

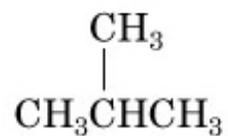
La reazione dell'acido lattico racemico con (R)-1-feniletilammina porta a una miscela di sali d'ammonio diastereoisomerici.



Miscela racemica: 50%-50% dei due enantiomeri

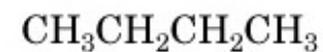


Scheletro diverso



Isobutano

e



Butano

Gruppi funzionali diversi



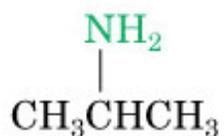
Alcol etilico

e



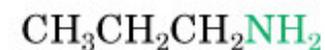
Dimetil etere

Posizioni dei gruppi funzionali diverse



Isopropilammina

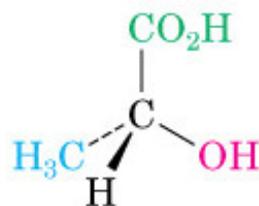
e



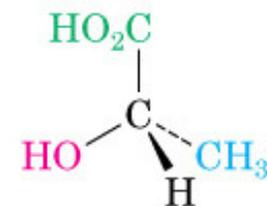
Propilammina

Enantiomeri

(stereoisomeri speculari non sovrapponibili)



Acido (R)-lattico

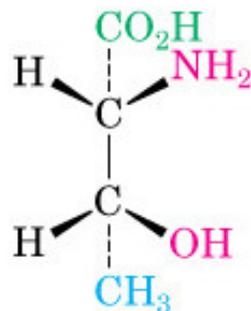


Acido (S)-lattico

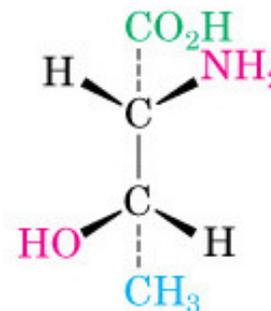
Diastereoisomeri

(stereoisomeri non speculari,
non sovrapponibili)

Diastereoisomeri
configurazionali



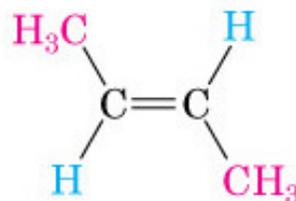
Acido *2R,3R*-2-Ammino-
3-idrossibutanoico



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

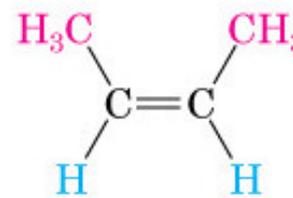
Diastereoisomeri *cis-trans*

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



trans-2-Butene

e

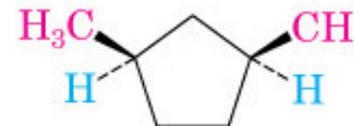


cis-2-Butene

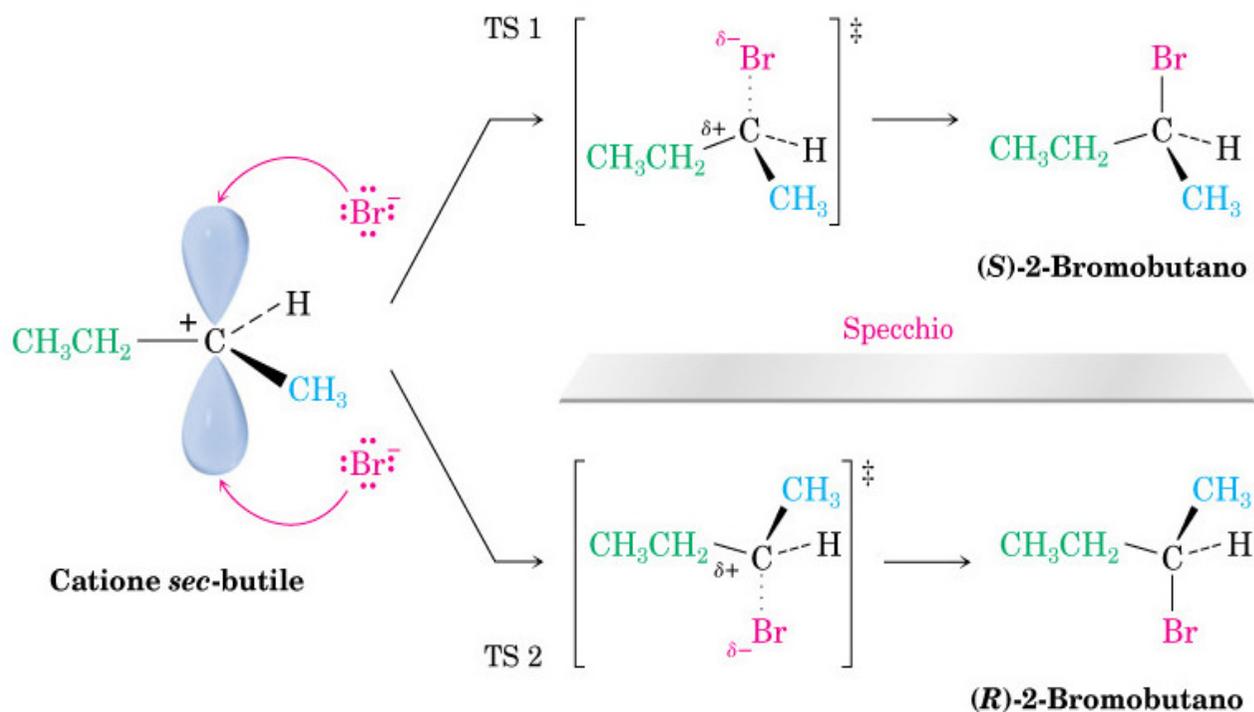
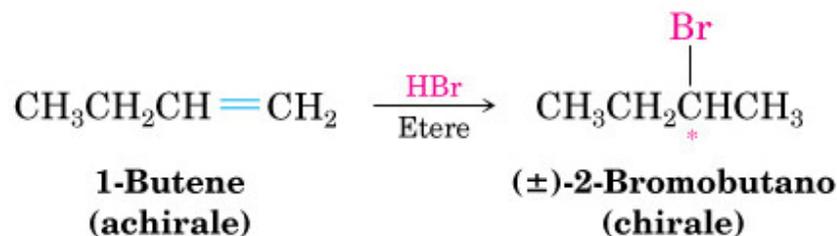


trans-1,3-Dimetil-
ciclopentano

e



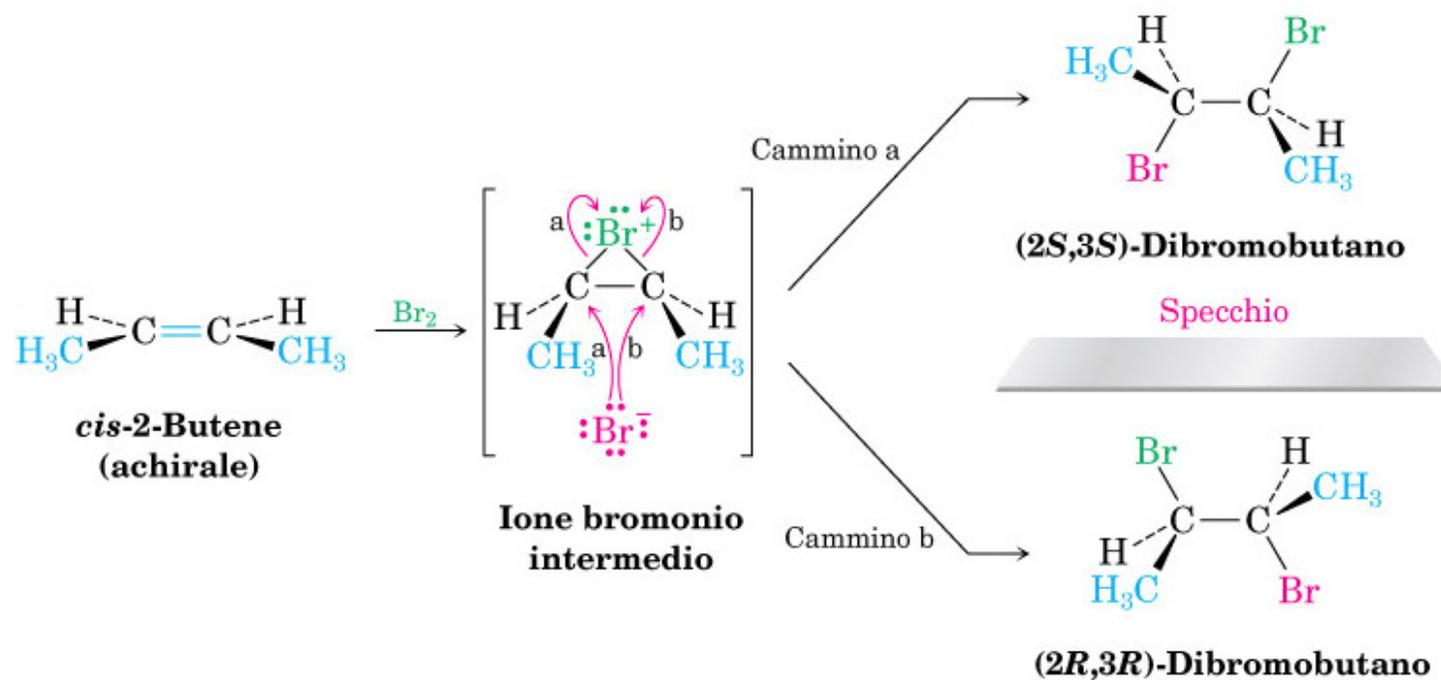
cis-1,3-Dimetil-
ciclopentano



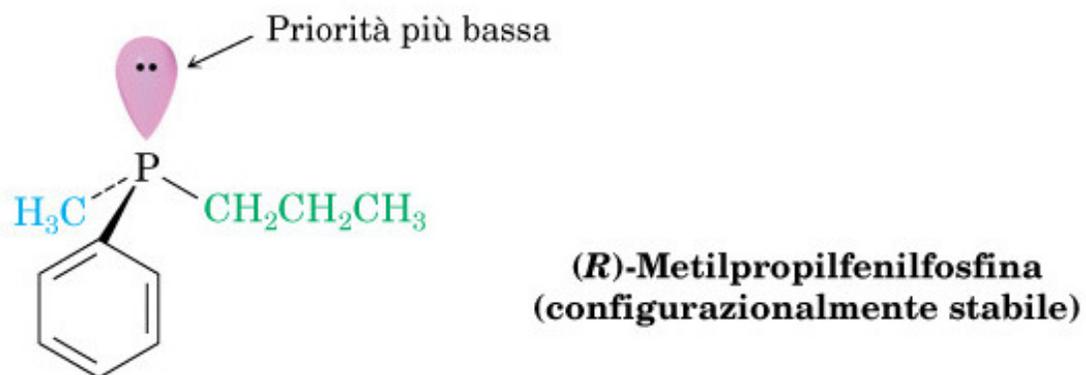
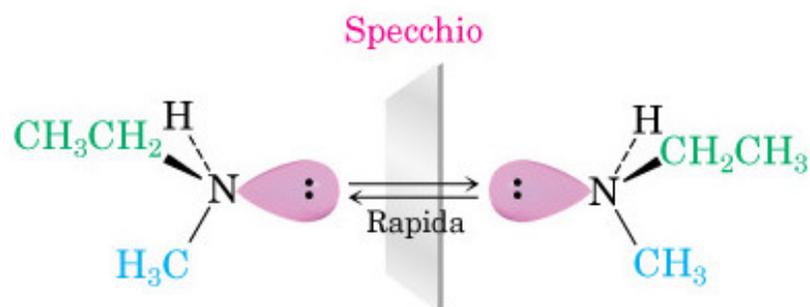
Reazione dello ione Br⁻ con il carbocatione sec-butile. La reazione “da sopra” porta al prodotto S ed è l’immagine speculare della reazione “da sotto”, che porta al prodotto R. Dato che entrambe sono ugualmente probabili, si forma il prodotto racemico. Nello stato di transizione il legame C···Br punteggiato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

Stereochimica: chiralità nelle reazioni

Stereochimica dell'addizione di Br_2 al *cis*-2-butene. Si forma una miscela racemica dei prodotti $2S,3S$ e $2R,3R$ perché la reazione di Br_2 con entrambi gli atomi di carbonio dello ione bromonio è ugualmente probabile.

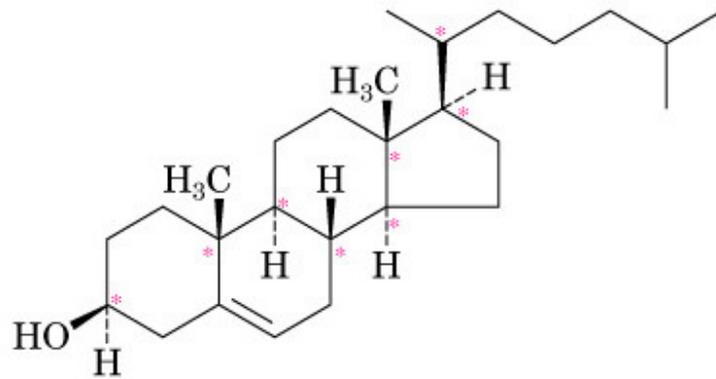


I composti dell'azoto trivalente possono essere chirali in principio ma non in pratica a causa della rapida interconversione tra i due enantiomeri



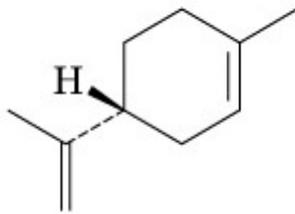
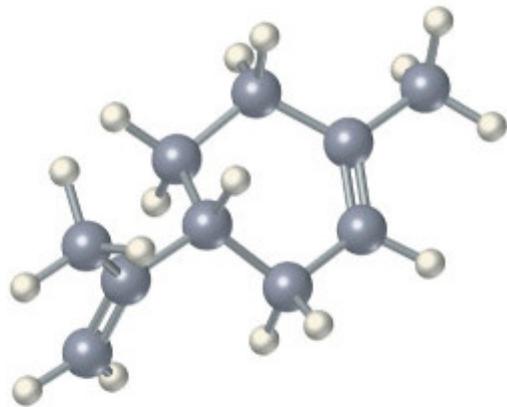
Nel caso del fosforo l'interconversione è lenta e possono essere isolati composti chirali

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

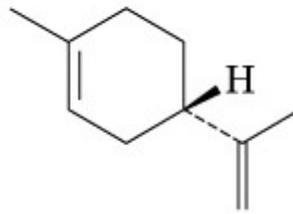


Colesterolo
(otto centri chirali)

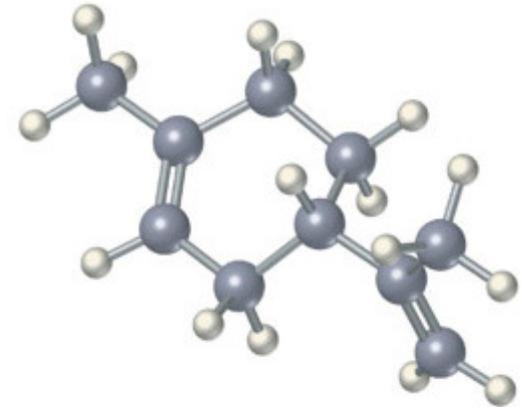
Il colesterolo può avere in principio 256 stereoisomeri, ma in natura ne esiste uno solo!

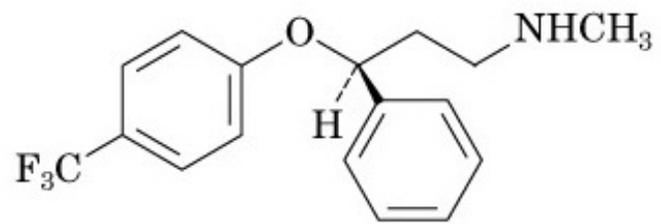


(+)-Limonene
(nelle arance)

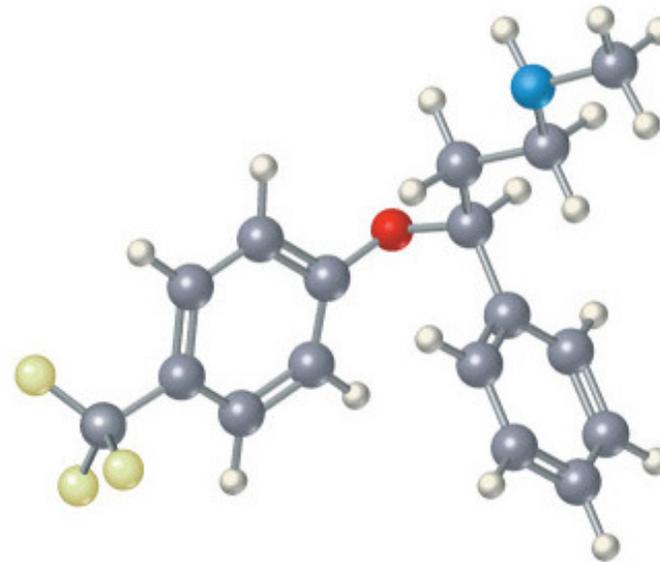


(-)-Limonene
(nei limoni)





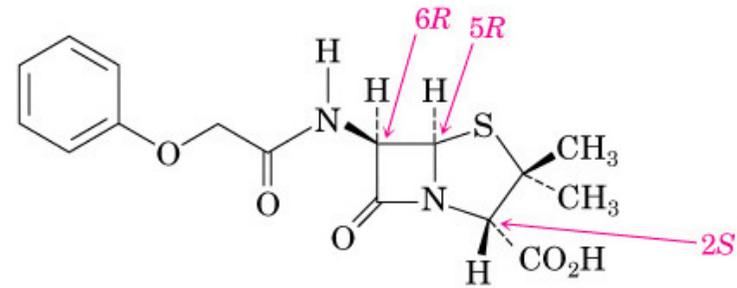
(S)-Fluoxetina
(proviene l'emicrania)



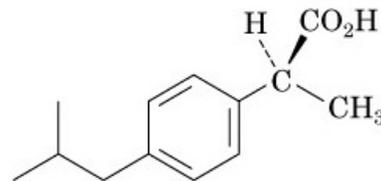
I farmaci derivati da fonti naturali sono di solito chirali e reperibili come singoli enantiomeri



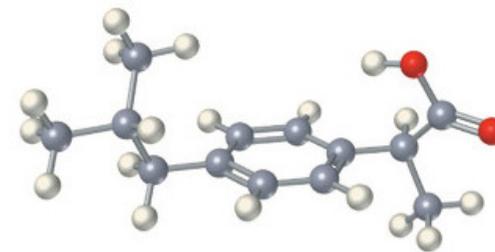
L'enantiomero *S* dell'ibuprofene allevia molto più efficacemente dell'enantiomero *R* i dolori e le sofferenze derivanti da lesioni contratte nella pratica atletica.



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



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



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

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.

