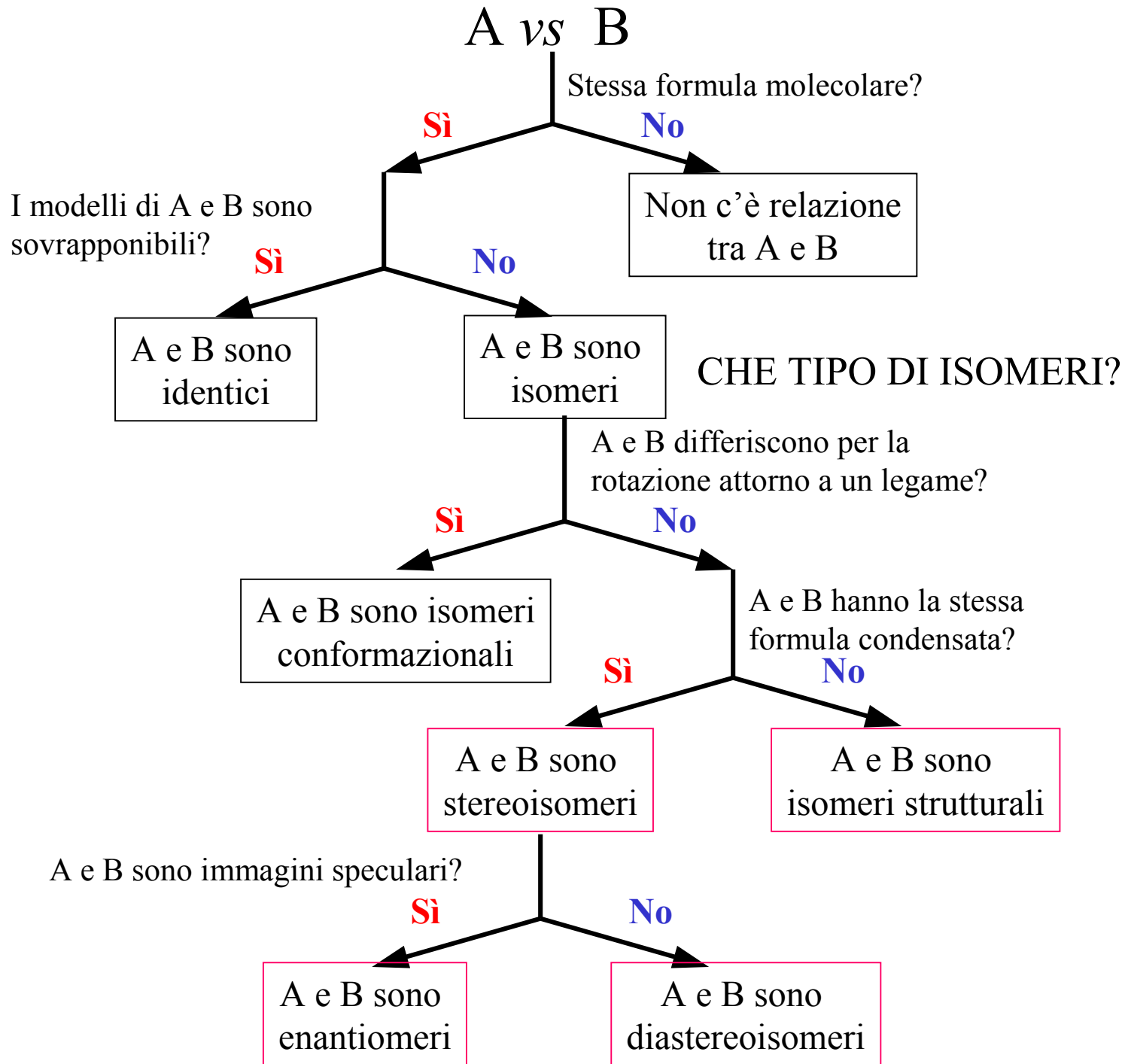


stereochemica

note integrative al capitolo 5 Bruice

Isomeri (costituiti dalle stesse parti):
stessa formula chimica ma differente struttura

- **Isomeri costituzionali (o di struttura)**
 - **Diverso scheletro carbonioso** (butano, 2-metilpropano)
 - **Diversi gruppi funzionali** (alcol etilico, dietil etere)
 - **Diversa posizione dei gruppi funzionali** (isopropilammina, propilammina)
- **Stereoisomeri**
 - **Atomi legati reciprocamente nello stesso modo ma con diversa disposizione spaziale** (enantiomeri, diastereoisomeri, isomeri cis-trans)



Chiralità

- Oggetti che *non* sono sovrapponibili alla loro immagine speculare sono detti **chirali**.
- Oggetti che sono sovrapponibili alla loro immagine speculare sono detti **achirali**.
- Un oggetto achirale ha almeno un elemento di simmetria.

Gloves, hands, and socks



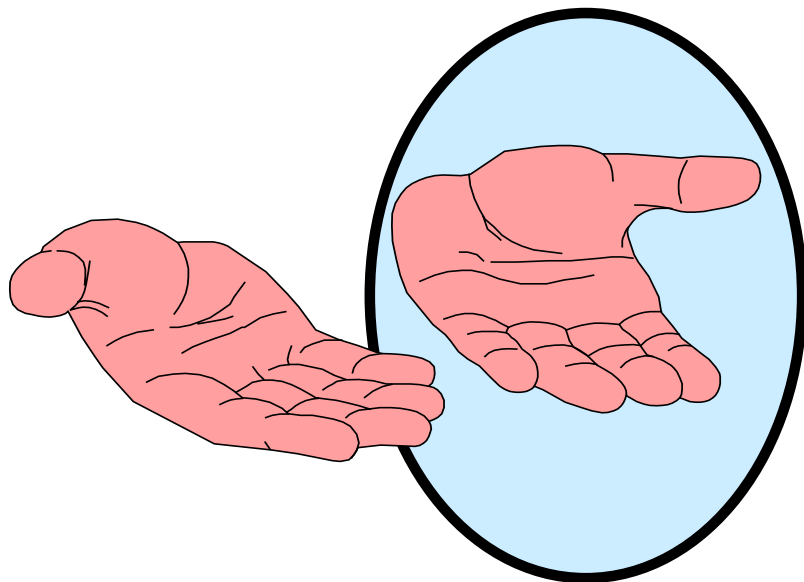


Clayden 2e - Oxford University Press



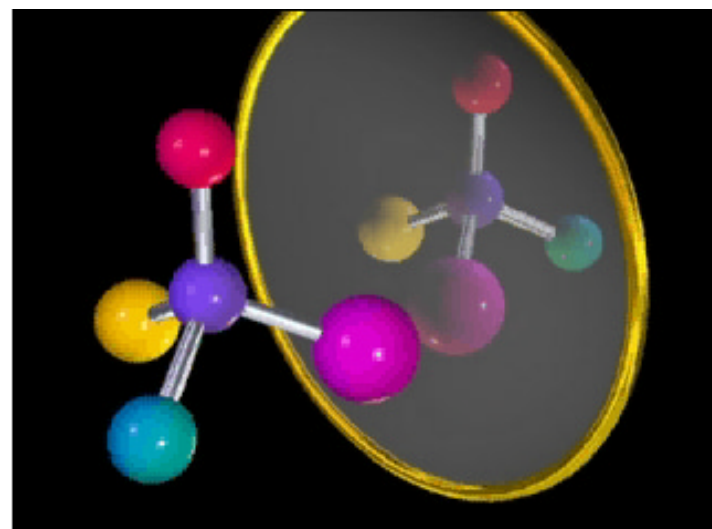
Clayden 2e - Oxford University Press

Chiralità



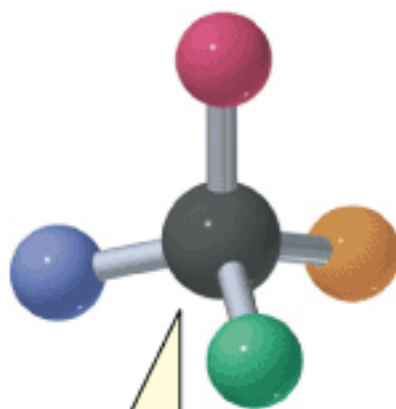
La mano destra non è sovrapponibile alla mano sinistra, che è la sua immagine speculare

La molecola non è sovrapponibile alla sua immagine speculare: è chirale

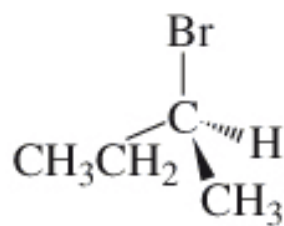


enantiomeri

- la presenza di un centro asimmetrico fa sì che una molecola sia **chirale**
- un **centro asimmetrico** (centro di asimmetria, centro chirale) è un atomo legato a 4 sostituenti diversi
- un composto con un centro asimmetrico può esistere come **due diversi stereoisomeri** (come ad esempio il 2-bromobutano) che sono immagini speculari non sovrapponibili
- molecole che sono una l'immagine speculare dell'altra e non sono sovrapponibili vengono chiamati **enantiomeri**



un centro di asimmetria



una molecola
chirale

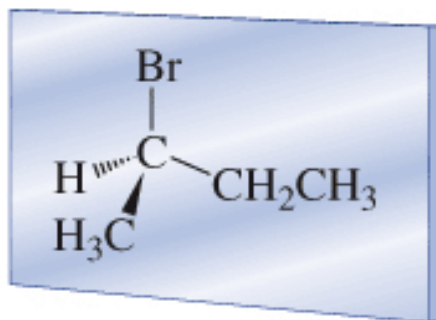
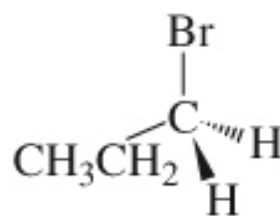


immagine speculare
non sovrapponibile

enantiomeri



una molecola
achirale

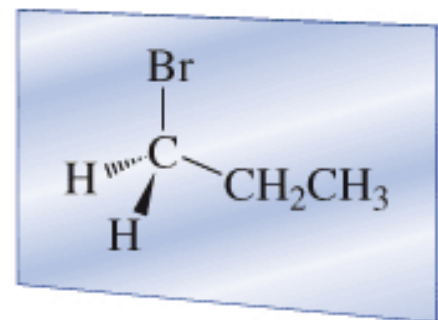
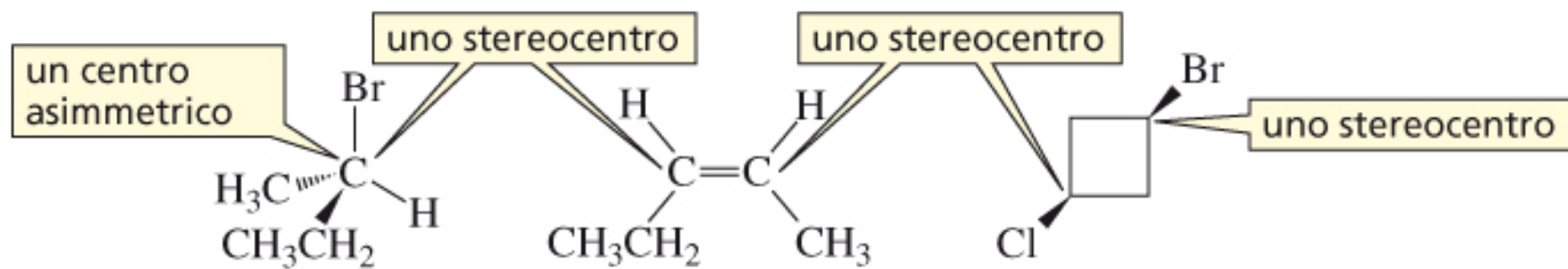


immagine speculare
sovrapponibile

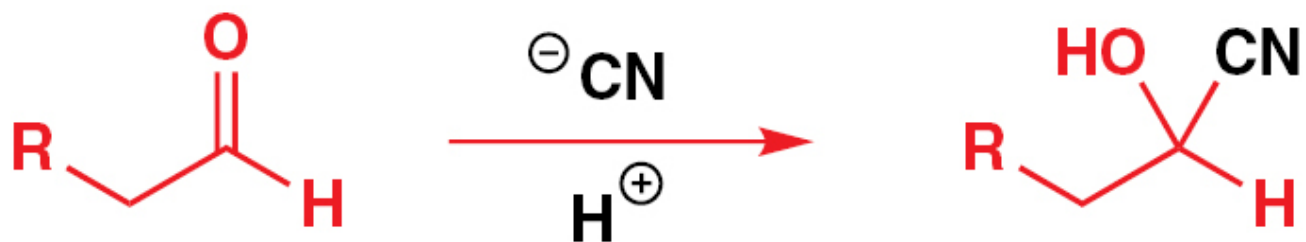
molecole identiche

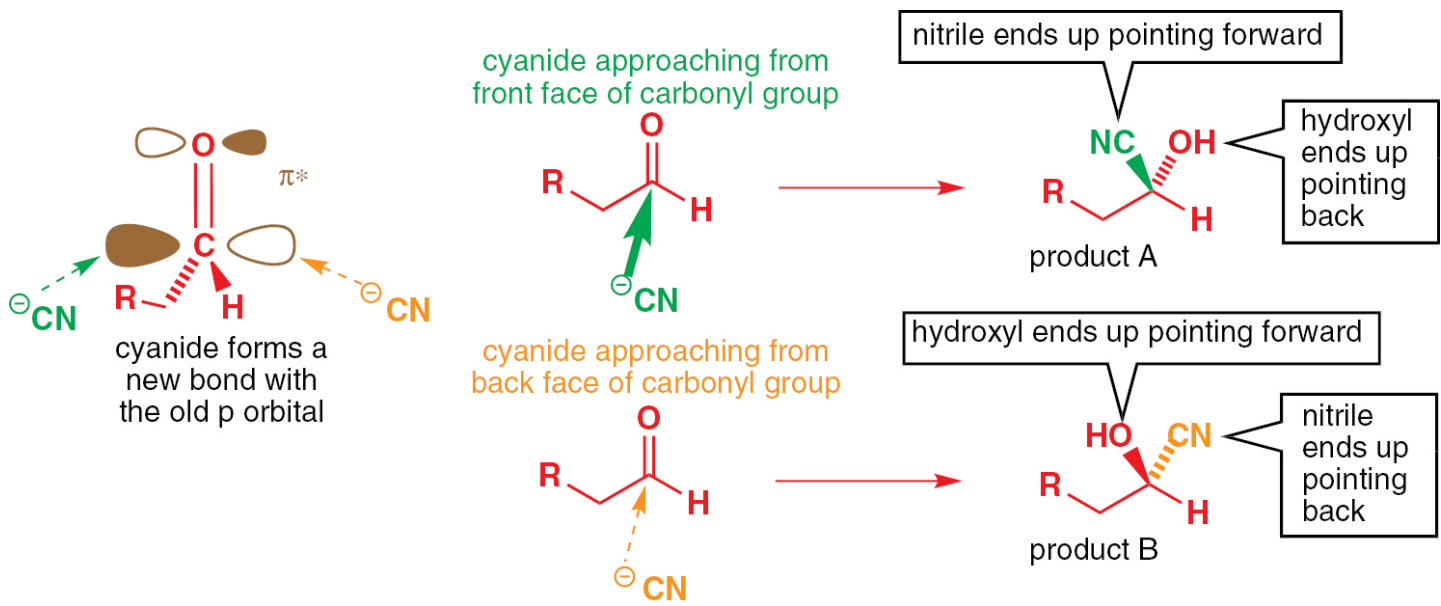
centro asimmetrico & stereocentro

- uno **stereocentro** è un atomo per il quale lo scambio di due gruppi produce uno stereoisomero
- **gli stereocentri includono i centri asimmetrici** (per i quali lo scambio di due gruppi produce un enantiomero) e i **carboni sp^2 di un alchene** o quelli **sp^3 di un composto ciclico** dove lo scambio di due gruppi produce isomeria *cis-trans* (o E/Z) e viceversa
- tutti i centri asimmetrici sono stereocentri ma non tutti gli stereocentri sono centri asimmetrici

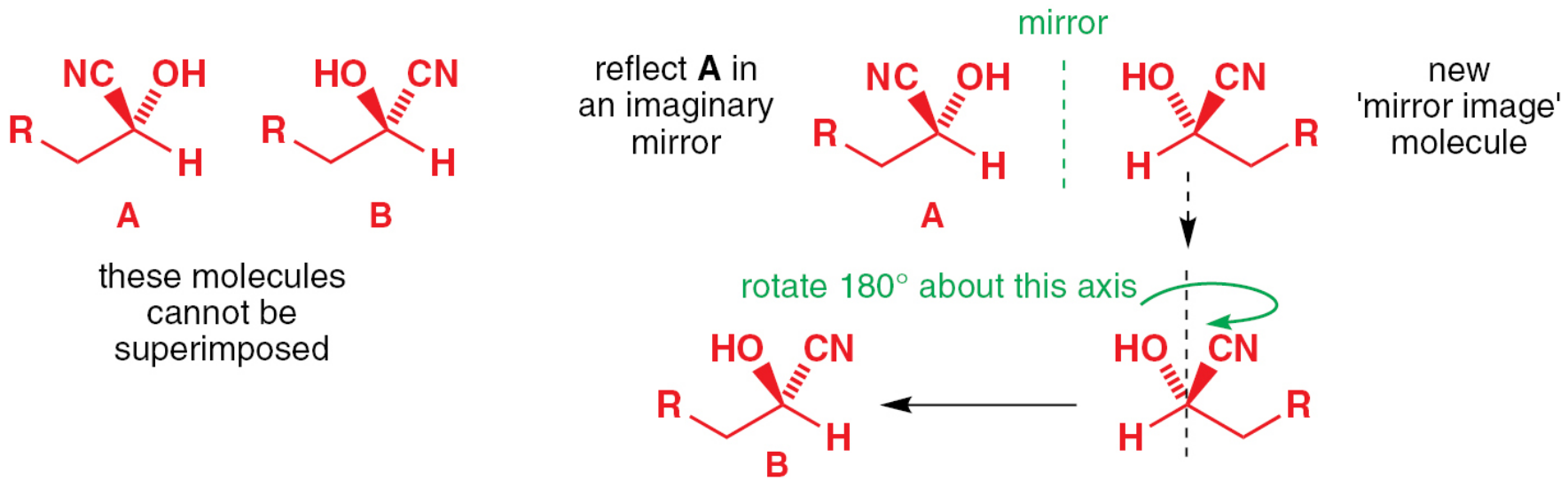


riconoscere e rappresentare gli enantiomeri

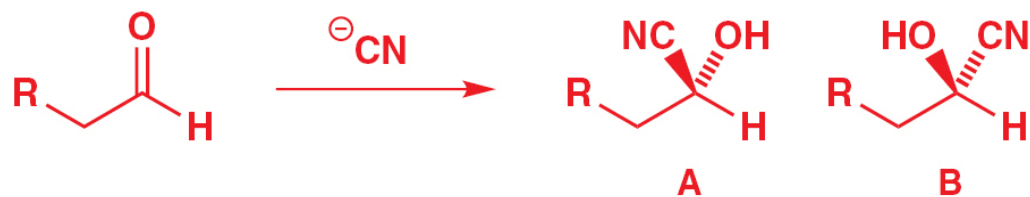




rappresentazione **prospettica** degli enantiomeri A e B

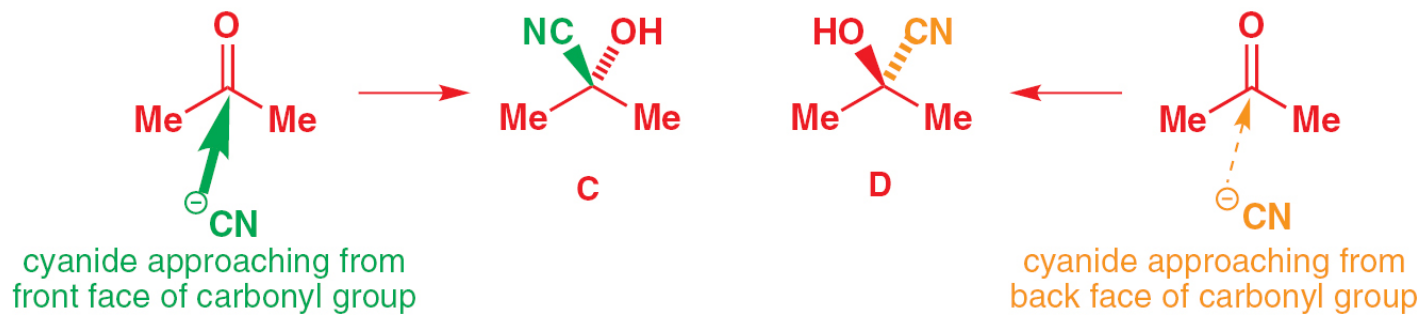


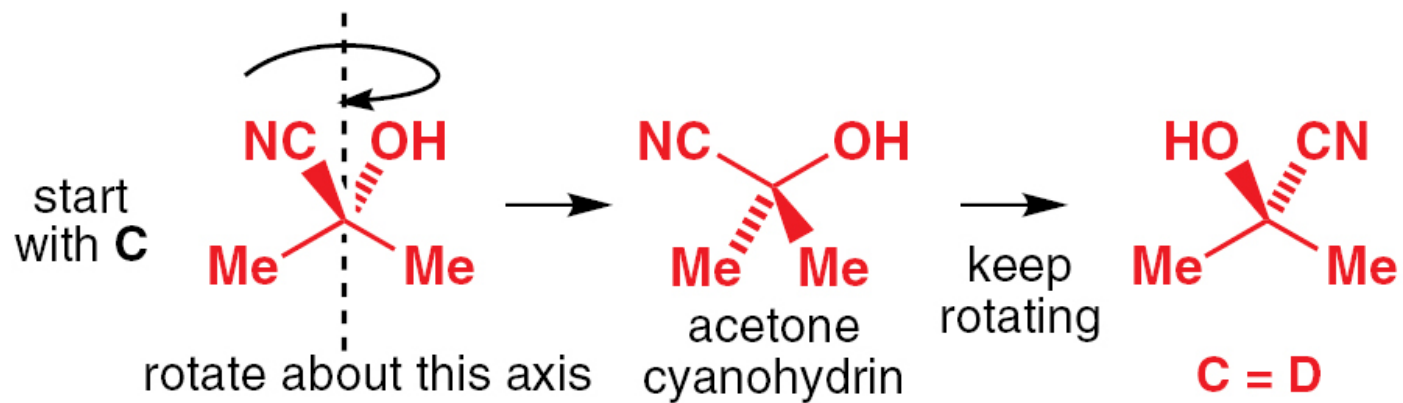
per trasformare A in B è necessario rompere legami chimici

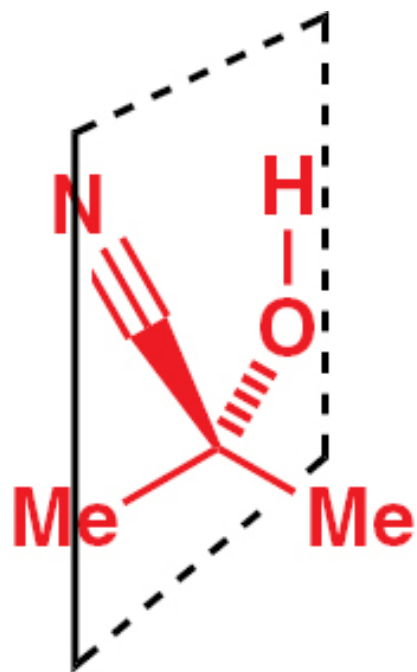


the enantiomers
A and **B** are formed
in exactly
equal amounts



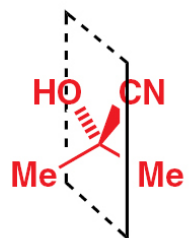




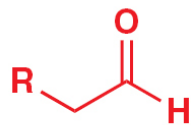


plane of
symmetry
runs through
central carbon,
OH and CN

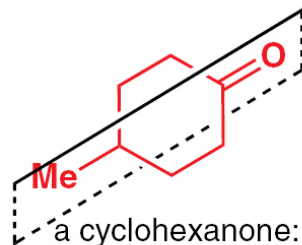
molecules with planes of symmetry



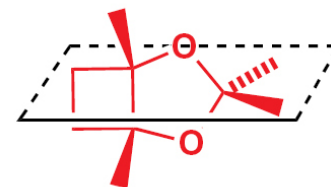
acetone
cyanohydrin



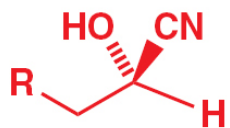
any planar
molecule:
the plane of
the paper is a
plane of symmetry



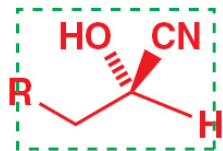
a cyclohexanone:
plane of symmetry
is orthogonal
to the paper



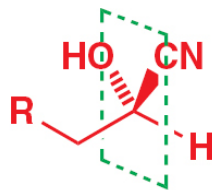
a bicyclic acetal:
plane of symmetry
is orthogonal
to the paper



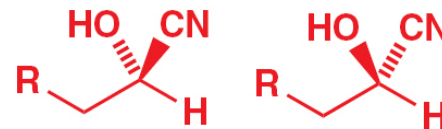
aldehyde
cyanohydrin



plane of paper not
a plane of symmetry

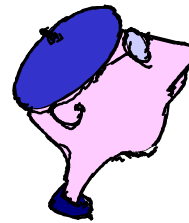
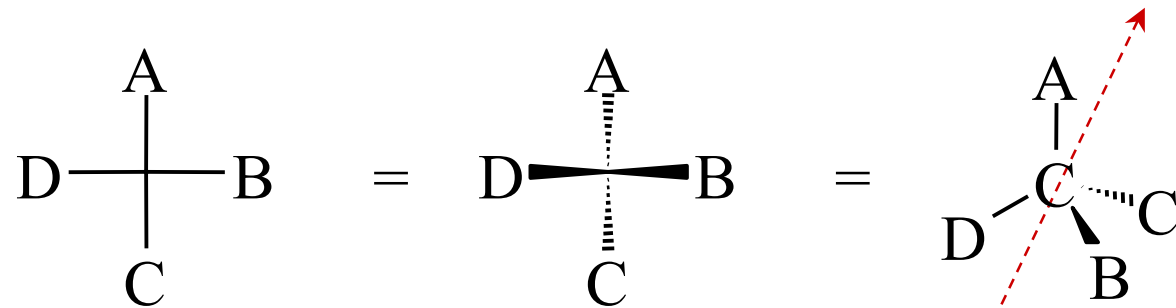


plane through OH and CN
not a plane of symmetry



so the molecule is chiral
with two enantiomers

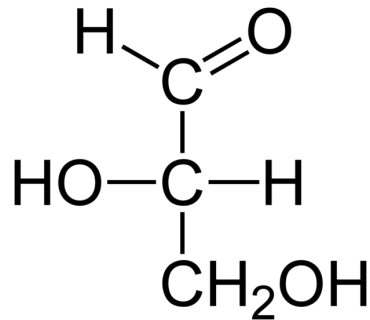
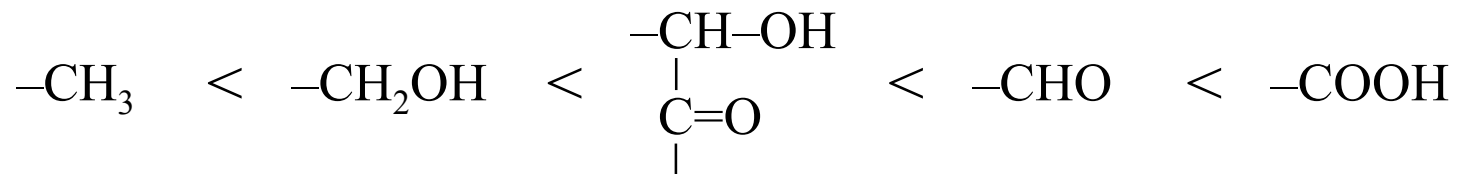
proiezioni di Fisher per rappresentare gli enantiomeri



lo scambio di due atomi o gruppi
nella rappresentazione di un
composto contenente un centro
asimmetrico porta al suo
enantiomero

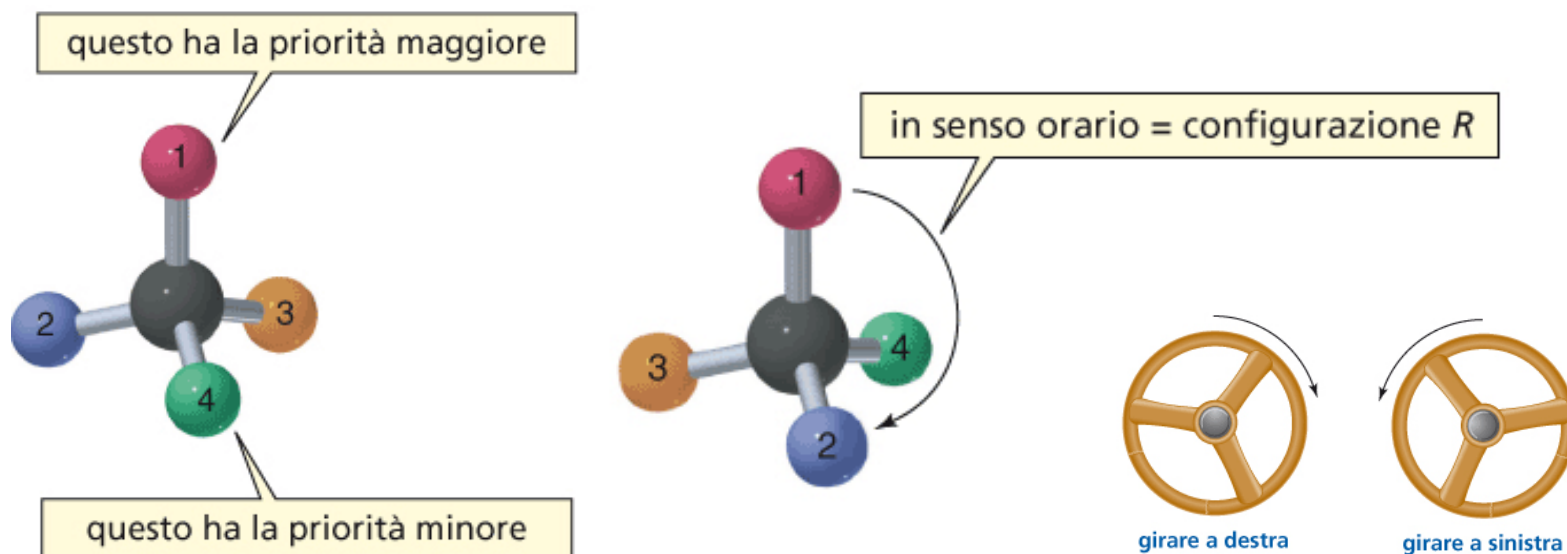
proiezioni di Fisher

- La catena carboniosa sta sulla linea verticale.
- Il carbonio più ossidato sta in alto.



il sistema di nomenclatura *R, S* degli enantiomeri

- *R* e *S* sono due descrittori che definiscono la configurazione di uno stereocentro attraverso un set di regole cosiddette di **priorità** (Cahn, Ingold, Prelog)



convenzione *R*, *S*

- Assegnare la priorità ai quattro sostituenti secondo le Regole di Priorità.
- Orientare la molecola in modo che il gruppo a priorità più bassa sia lontano dall'osservatore.
- Determinare la direzione di precessione degli altri tre gruppi cominciando da quello con la massima priorità:
 - senso orario = *R* (rectus)
 - senso antiorario = *S* (sinister)

convenzione *R, S*

- Ad ogni *atomo* legato direttamente allo stereocentro viene assegnata una priorità, sulla base del **numero atomico**. Più alto è il numero atomico, più alta la priorità.

1	6	7	8	16	17	35	53
–H	–CH ₃	–NH ₂	–OH	–SH	–Cl	–Br	–I



Priorità crescente

convenzione *R, S*

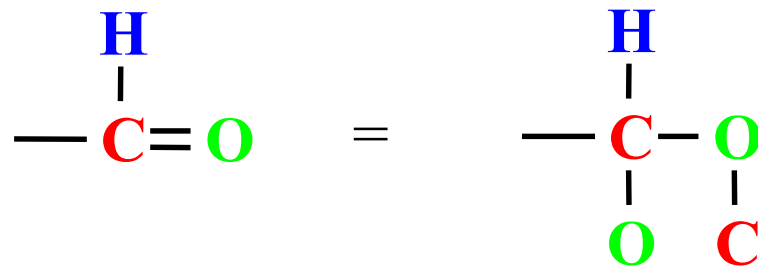
- Se non si può assegnare una priorità sulla base del numero atomico dell'atomo legato allo stereocentro, si va al set di atomi successivi.
- La priorità viene assegnata alla prima differenza.



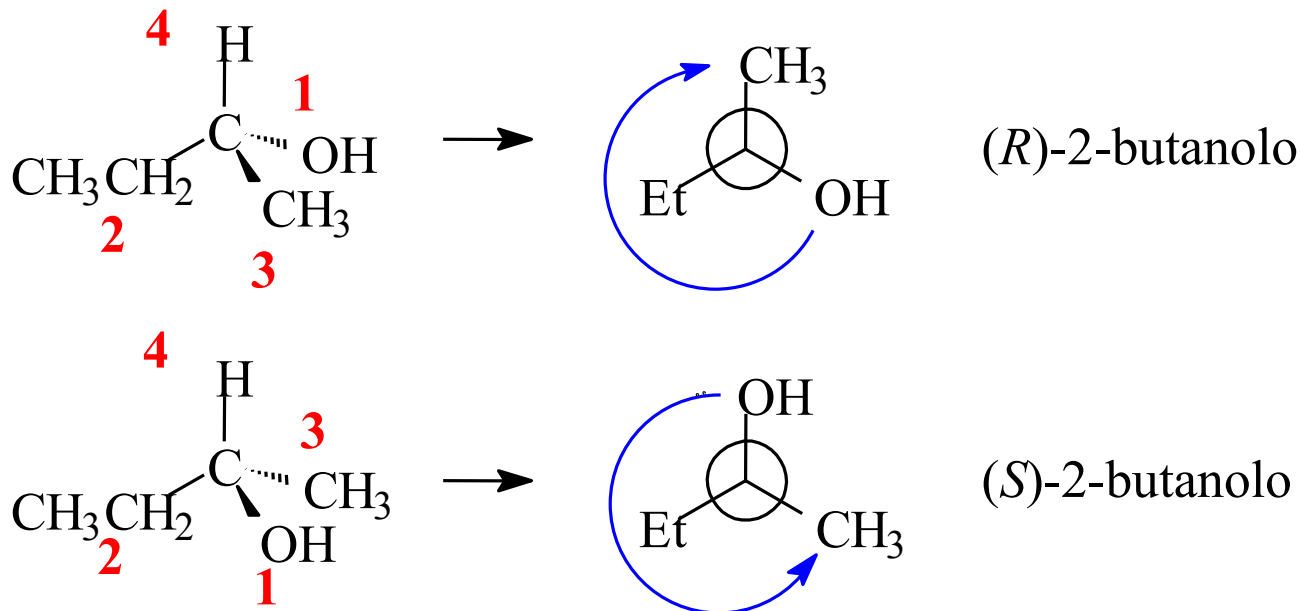
Priorità crescente

convenzione *R, S*

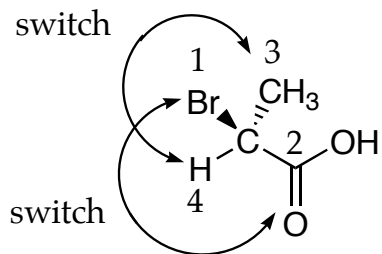
- Gli atomi che possiedono doppi o tripli legami sono considerati legati ad un numero equivalente di atomi simili con legami singoli.



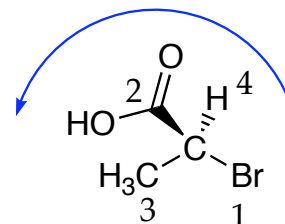
convenzione *R, S*



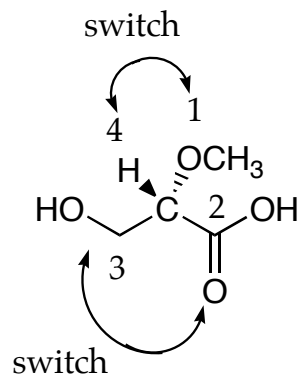
se il gruppo a priorità minore non si trova lontano dall'osservatore (cuneo tratteggiato) si può operare uno scambio tra il gruppo a priorità minore e quello legato al cuneo tratteggiato. Dato che abbiamo scambiato due gruppi ricorda che stiamo determinando la configurazione **dell'enantiomero del composto originale**



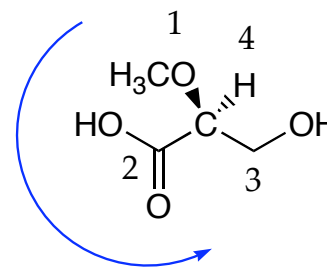
Br	atomic # 35	priority 1
H	1	4
C-OH O-C	6-8	2
CH ₃	6-1	3



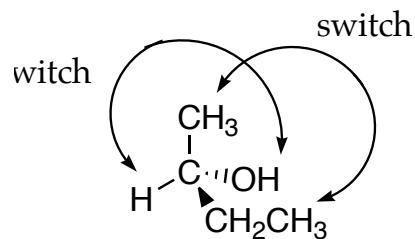
Counterclockwise = S



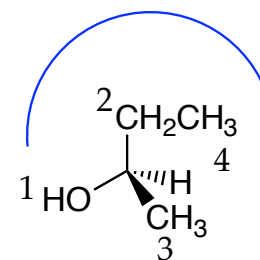
H	atomic # 1	priority 4
OCH ₃	8-6-1	1
C-OH O-C	6-8-6	2
CH ₂ OH	6-8-1	3



Counterclockwise = S



H	atomic # 1	priority 4
OH	8	1
CH ₂ CH ₃	6-6	2
CH ₃	6-1	3

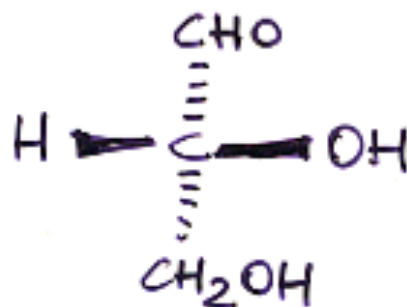
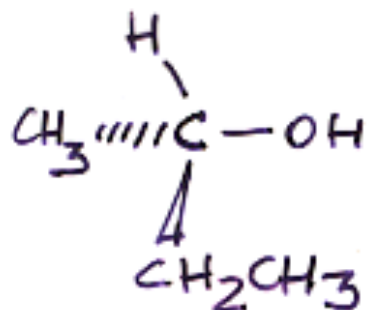
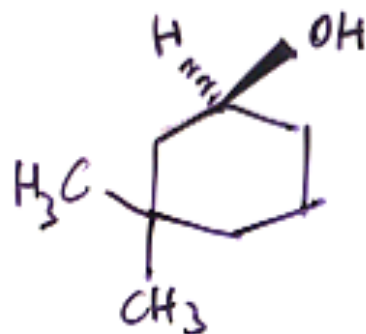
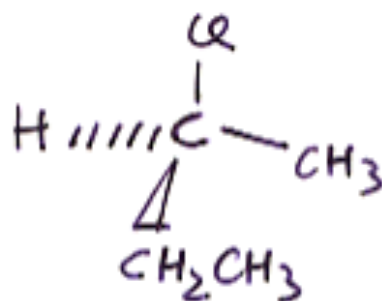


Clockwise = R

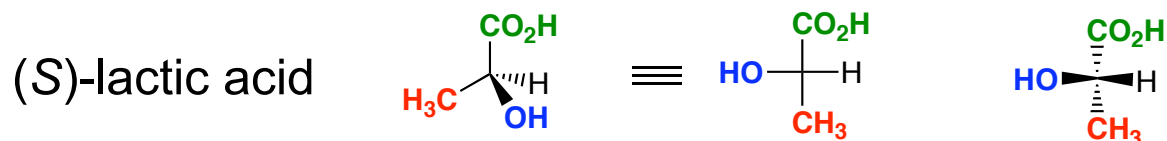
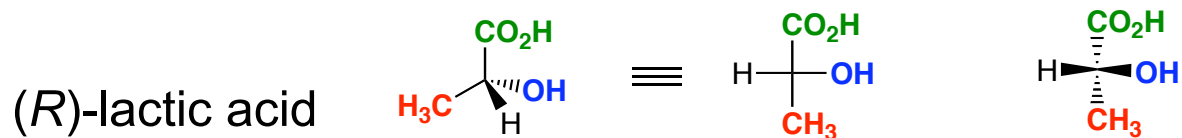
Esercizio : R o S ?

2-clorobutano

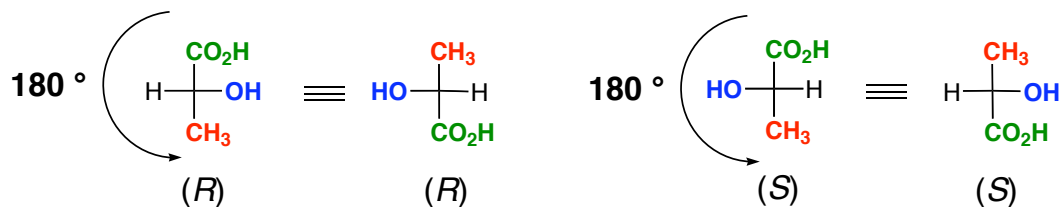
3-clorocicloesene



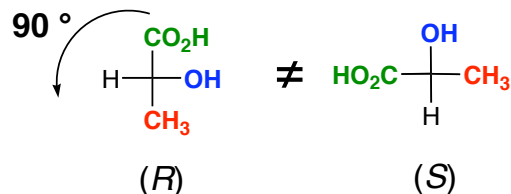
utilizzo delle proiezioni di Fisher



la rotazione sul piano di 180° non cambia la stereochimica

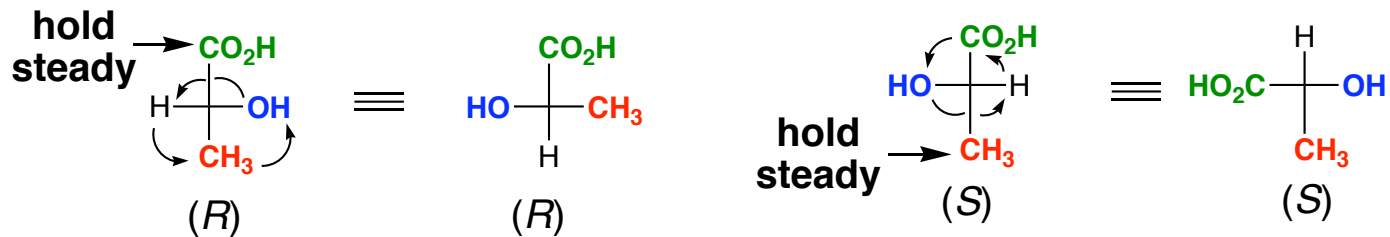


la rotazione sul piano di 90° inverte la stereochimica

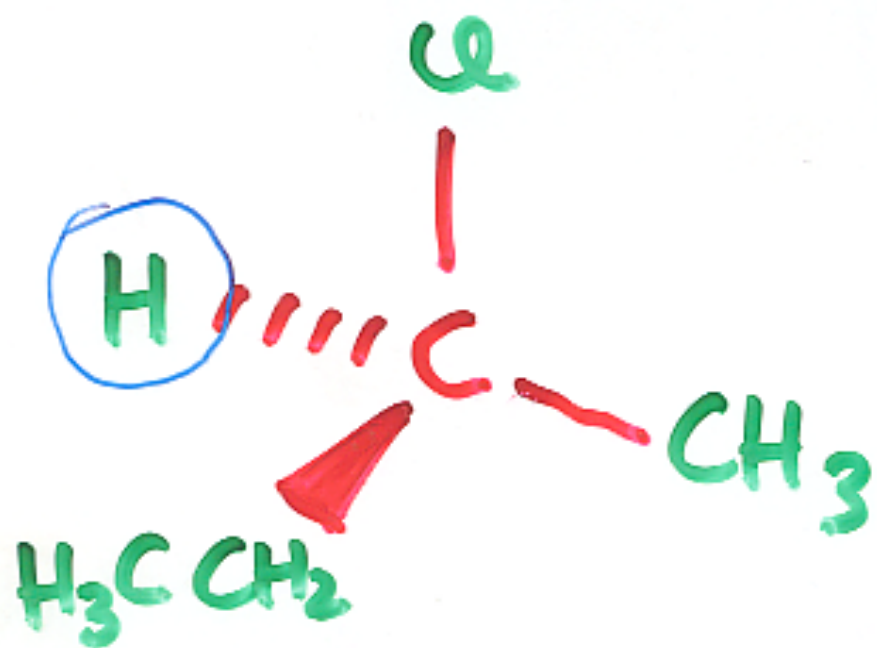


le rotazioni fuori dal piano invertono la stereochimica

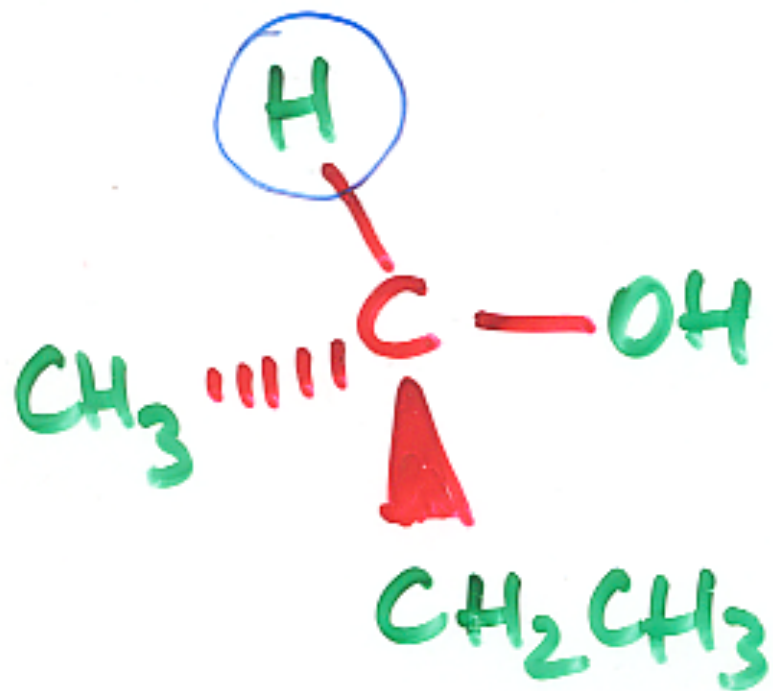
se un gruppo viene mantenuto fisso gli altri tre posso essere intercambiati ruotando in senso orario o antiorario (**numero pari di permutazioni**)



un **numero dispari di permutazioni** inverte la stereochimica



(S)-2-clorobutano



(S)-2-butanol