

STEREOCHIMICA

Argomenti trattati:

- ✓ Stereoisomeri geometrici (notazione cis-trans e E-/Z-)
- ✓ Chiralità: oggetti chirali e non chirali
- ✓ Molecole con un solo centro asimmetrico: gli enantiomeri e la nomenclatura *R,S*

Bruice: cap. 4 (paragrafi 1-7)

ISOMERI

stessa formula molecolare
diversa struttura

isomeri

isomeri costituzionali

stereoisomeri

diversa disposizione degli atomi nello spazio

diversa connessione tra gli atomi



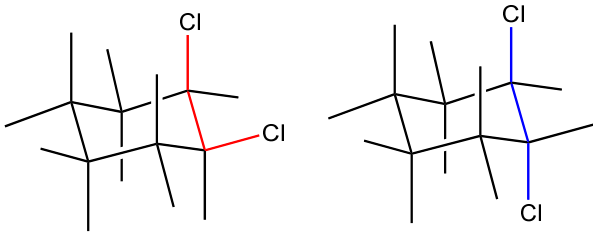
isomeri
cis-trans

isomeri che contengono
centri asimmetrici

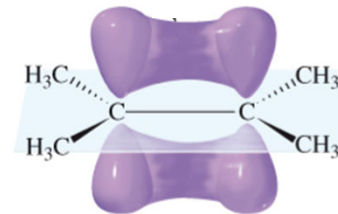
rotazione impedita

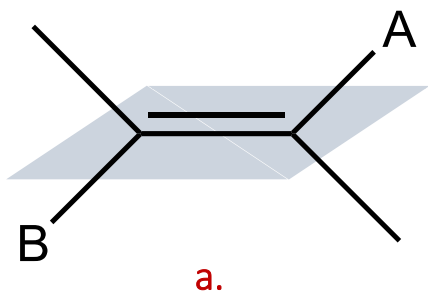
struttura ciclica

doppio legame

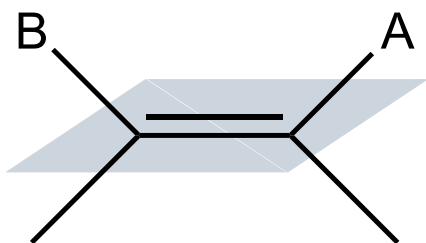


isomeri geometrici

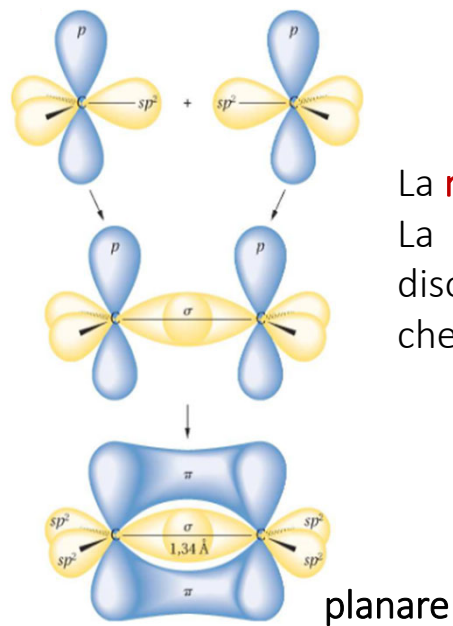




trans



cis

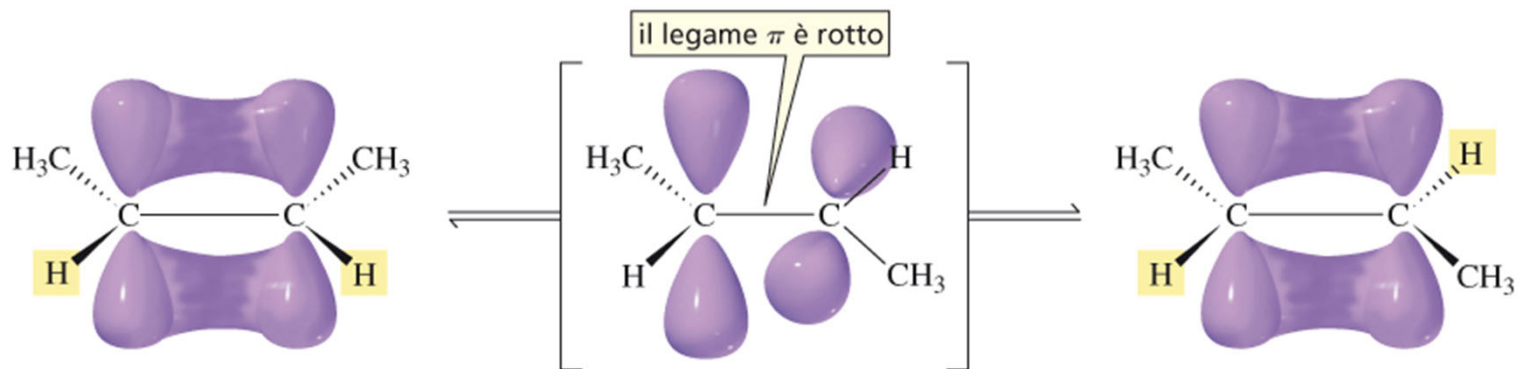


La **rotazione** rispetto al **doppio legame C-C** è **impedita**.

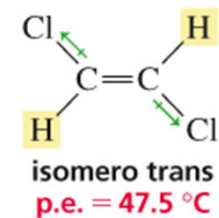
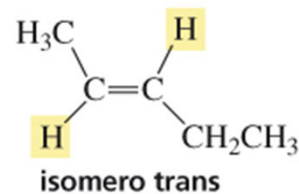
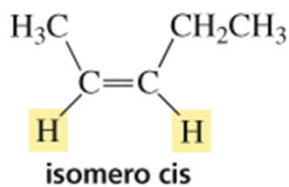
La situazione per **a.** e **b.** è simile a quella dei cicloalcani disostituiti, immaginando un piano perpendicolare a quello che contiene i C del doppio legame e i suoi sostituenti.

a. e **b.** sono STEREOISOMERI

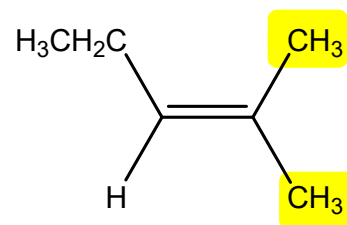
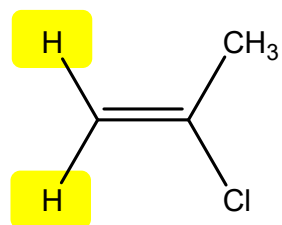
isomeri geometrici



LA ROTAZIONE INTORNO AL DOPPIO LEGAME PORTA ALLA ROTTURA DEL LEGAME π
 (i 2 orbitali p non sono più tra loro paralleli)



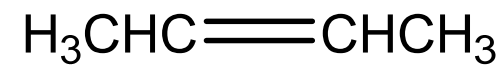
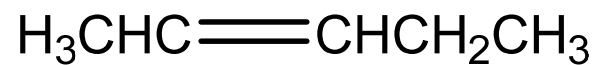
cis e *trans* differiscono per il modo in cui gli atomi sono orientati nello spazio
 Sono composti differenti con differenti proprietà fisiche



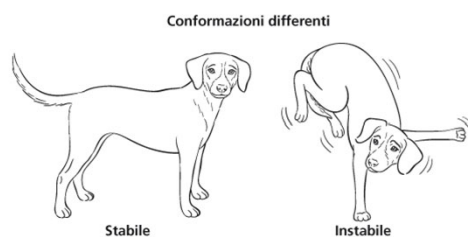
Sono possibili isomeri cis-trans?

Se un C sp^2 ha due sostituenti uguali non possono esistere isomeri cis/trans

Le due molecole possono avere isomeri cis-trans? In caso affermativo disegnarli



CONFORMERI

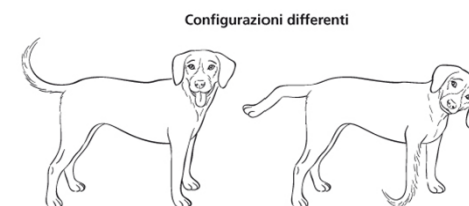


libera rotazione intorno a C-C

NON POSSONO ESSERE SEPARATI
(sono lo stesso composto)

VS.

STEREoisomeri



rotazione impedita

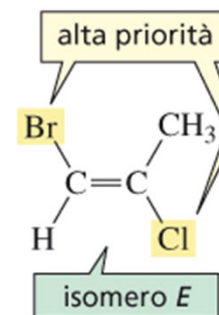
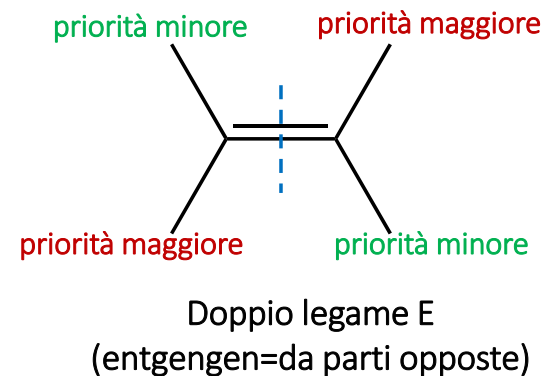
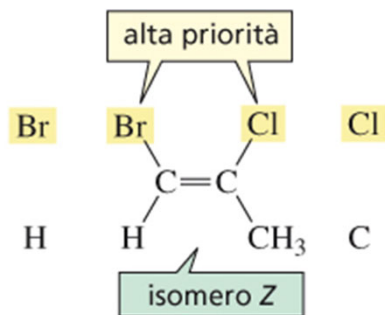
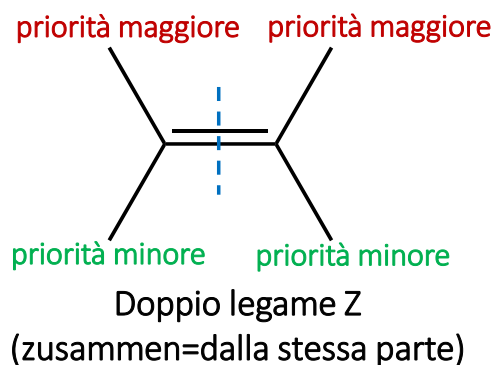
POSSONO ESSERE SEPARATI
hanno proprietà differenti



NOMENCLATURA ISOMERI GEOMETRICI

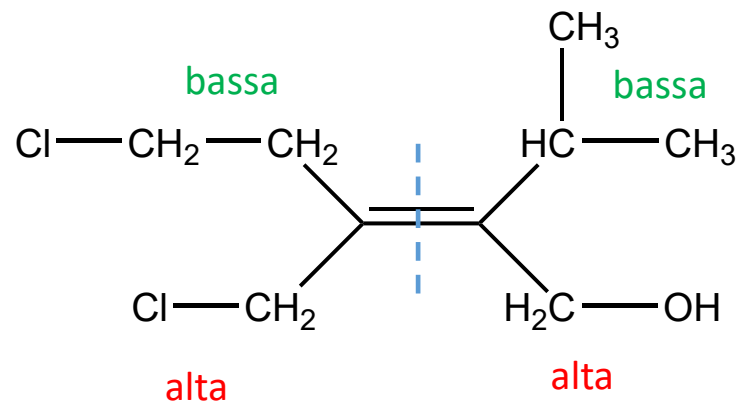
Esiste una nomenclatura più recente rispetto a cis/trans per distinguere isomeri geometrici. Attribuisce la configurazione rispetto al doppio legame basandosi su **REGOLE di PRIORITA'** (isomeri E/Z)

1. Si determina la priorità relativa dei gruppi legati ad un C sp^2
2. La priorità si assegna in base al numero atomico dell'atomo direttamente legato a C sp^2
3. Se i due atomi legati al C sp^2 sono uguali, occorre considerare il numero atomico degli atomi successive
4. Se un atomo è legato con un doppio legame a un altro atomo, le regole considerano l'atomo come se fosse legato con 2 legami semplici a 2 di questi atomi

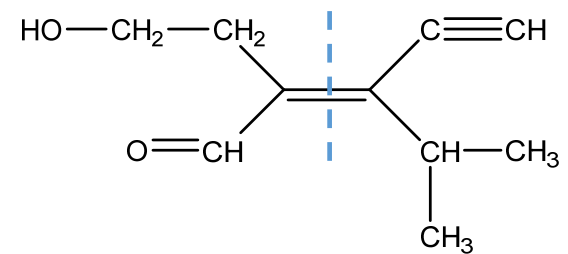
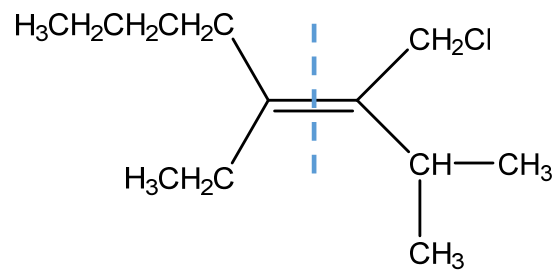


Esempi

E o Z?

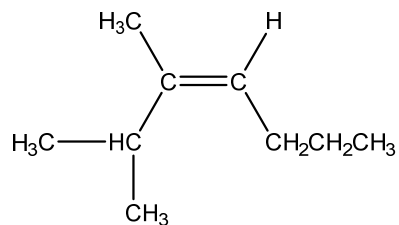


Z-

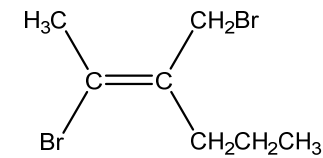
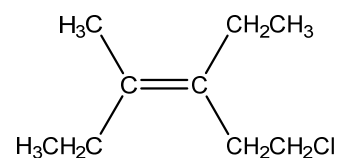


Esercizi

La struttura seguente corrisponde all'isomero E- o Z-?



Dire se i seguenti composti hanno configurazione E- o Z-?



Assegnare le priorità relative dei seguenti sostituenti su un doppio legame

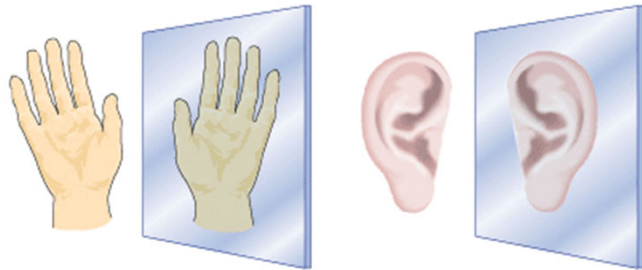
- a. -CH₂CH₂CH₃ -CH(CH₃)₂ -CH=CH₂ -CH₃
b. -CH₂NH₂ -NH₂ -OH -CH₂OH

Tra i seguenti composti quali non hanno isomeri cis/trans?

- a. CH₃CH=C(CH₃)₂
b. ClCH=CHCl
c. CH₂=C(CH₃)(CH₂CH₃)

CHIRALITA'

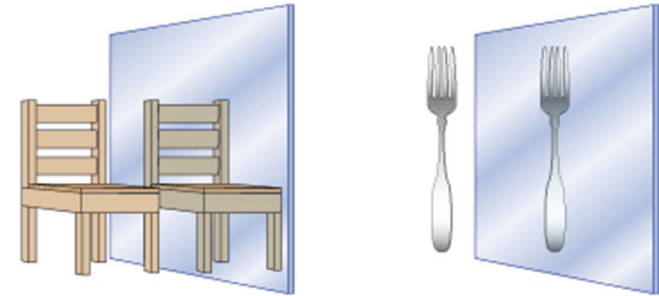
oggetti chirali



mano destra mano sinistra

NON sovrapponibile alla propria imagine speculare

oggetti achirali

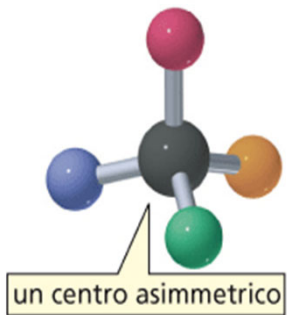


sovrapponibile alla propria imagine speculare

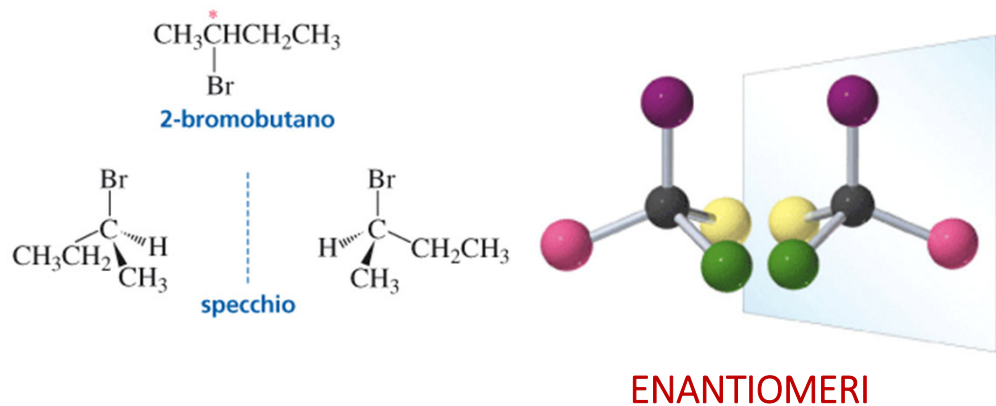


PIANO DI SIMMETRIA

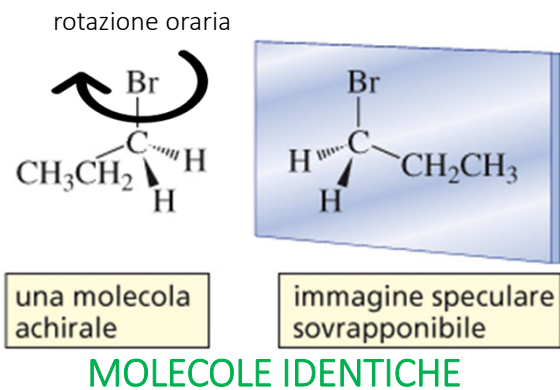
...e nelle molecole?



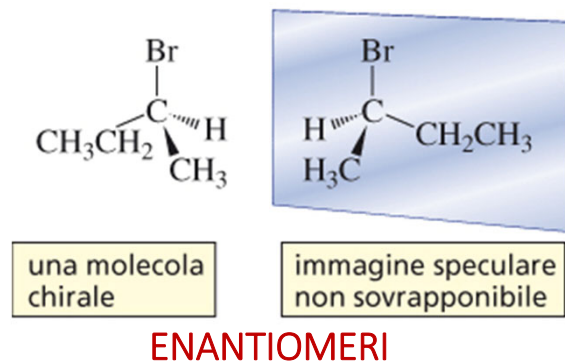
Una molecola con un solo C* può esistere in 2 STEREOISOMERI



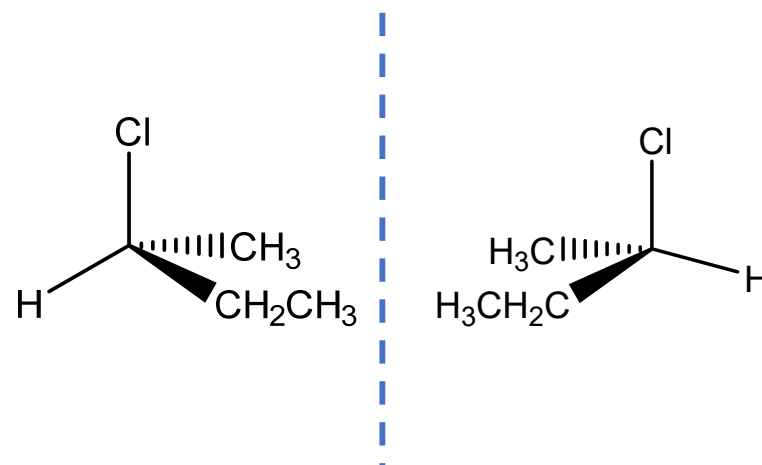
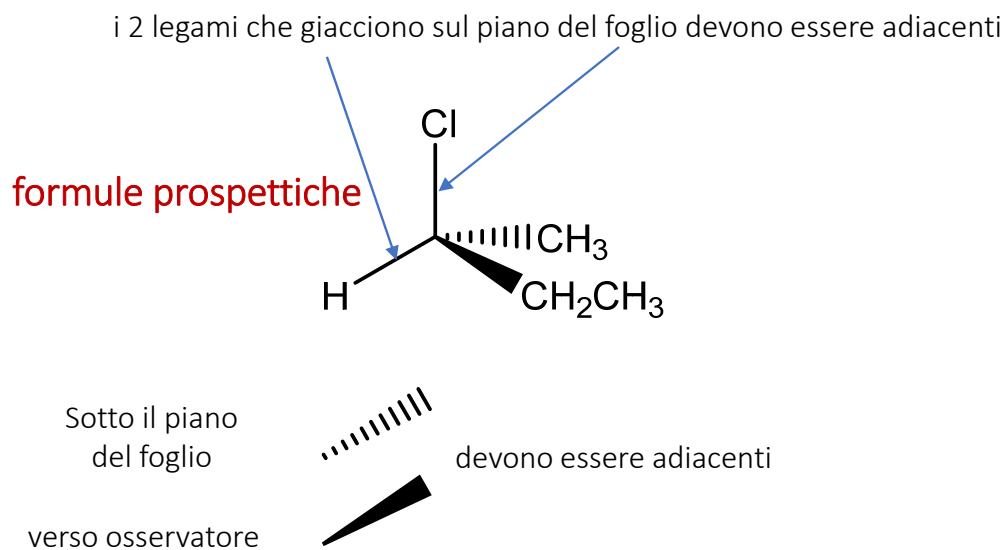
atomo di C legato a 4 sostituenti diversi (C*)



CIASCUNO DEGLI ENANTIOMERI È CHIRALE



Come si disegna una coppia di enantiomeri

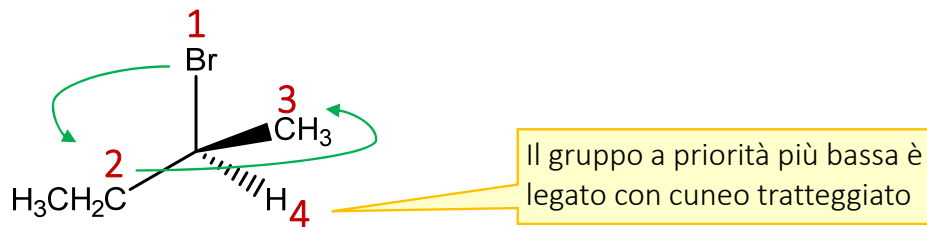


Come possiamo indicare la disposizione di atomi o gruppi di atomi intorno al centro asimmetrico ?

Un enantiomero avrà configurazione *R*, l'altro *S*

Come attribuire la configurazione *R/S* a un centro asimmetrico

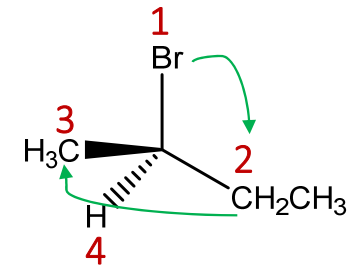
1. Si determina la priorità relativa dei gruppi legati al centro asimmetrico
2. La priorità si assegna in base al numero atomico dell'atomo direttamente legato
3. Se due atomi legati al C* sono uguali, occorre considerare il numero atomico degli atomi successive legati a questi



freccia in senso antiorario
S-2-bromobutano



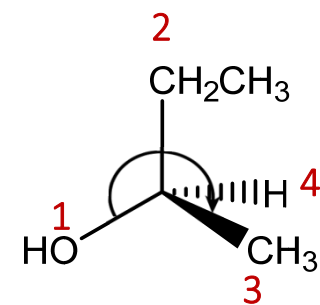
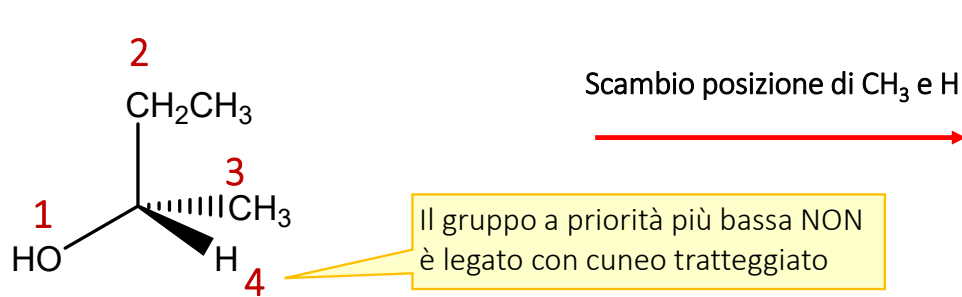
curvare a sinistra



freccia in senso orario
R-2-bromobutano



curvare a destra



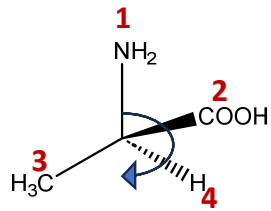
La molecola originale ha configurazione *S*
***S*-2-idrossibutano**

freccia in senso orario
 (nell' enantiomero con i gruppi scambiati)
***R*-2-idrossibutano**



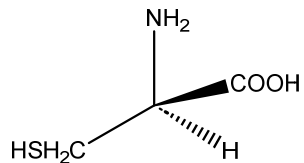
Esempi

Assegnare la configurazione assoluta all' amminoacido rappresentato in figura (alanina):



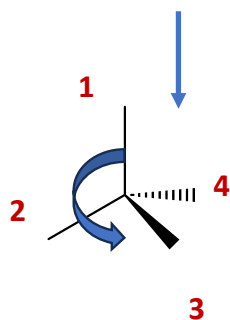
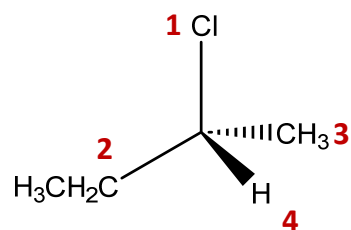
- I. Attribuire la priorità ai gruppi legati al centro asimmetrico
- II. Il gruppo a priorità più bassa è legato con cuneo tratteggiato?
- III. Individuare il verso di rotazione per andare da 1 a 3
- IV. Rotazione oraria, configurazione *R*

Assegnare la configurazione assoluta all' amminoacido rappresentato in figura (cisteina):



Esempi

Assegna la configurazione assoluta al 2-clorobutano rappresentato in figura:



- I. Attribuire la priorità ai gruppi legati al centro asimmetrico
- II. Il gruppo a priorità più bassa è legato con cuneo tratteggiato? Scambiare di posizione 3 e 4
- III. Individuare il verso di rotazione per andare da 1 a 3
- IV. Rotazione anti-oraria (S), MA ho effettuato uno scambio, quindi la configurazione è R