

STEREOCHIMICA

Argomenti trattati:

- ✓ Proprietà ottiche dei composti chirali: potere ottico rotatorio e rotazione specifica
- ✓ Isomeri con più di un centro asimmetrico
- ✓ Composti meso
- ✓ Miscele racemiche e risoluzione di un racemato

Bruice: cap. 4 (paragrafi 8-14)

ISOMERI

stessa formula molecolare
diversa struttura

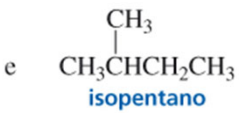
isomeri

isomeri costituzionali

stereoisomeri

diversa disposizione degli atomi nello spazio

diversa connessione tra gli atomi



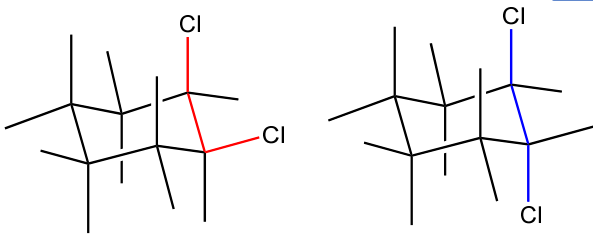
isomeri
cis-trans

isomeri che contengono
centri asimmetrici

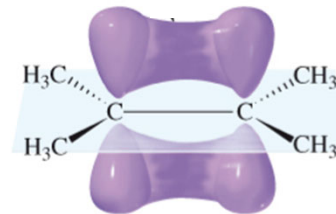
rotazione impedita

struttura ciclica

doppio legame

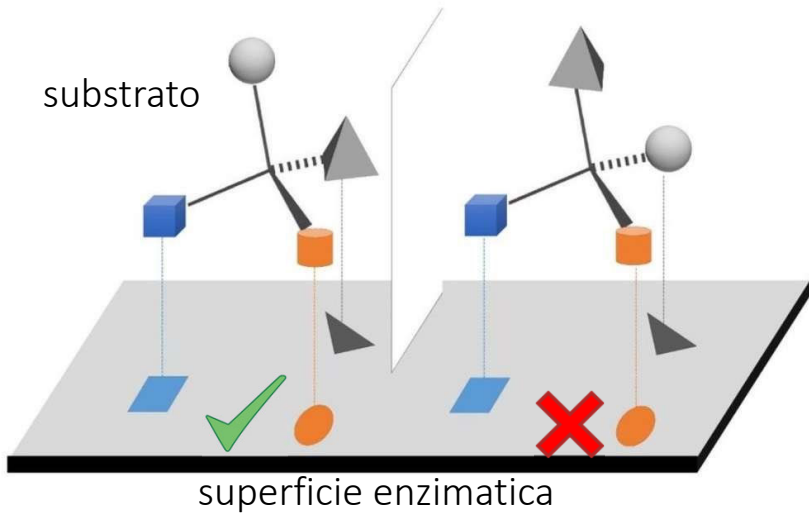


isomeri geometrici

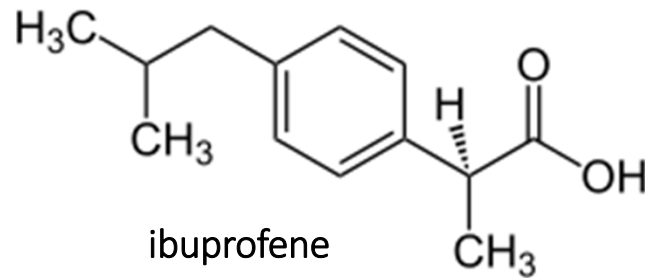
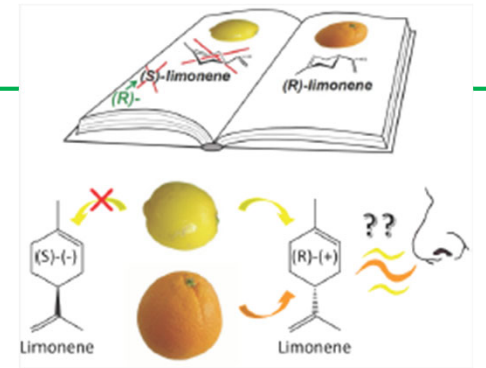
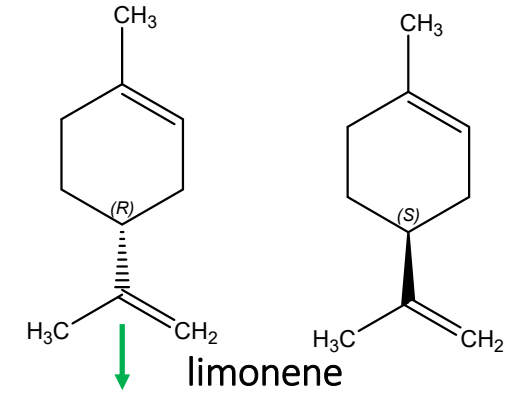


ENANTIOMETRI in NATURA

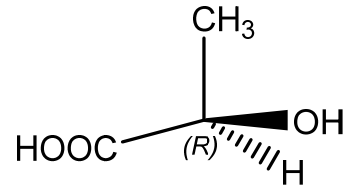
La forma delle molecole è fondamentale nei fenomeni di riconoscimento !



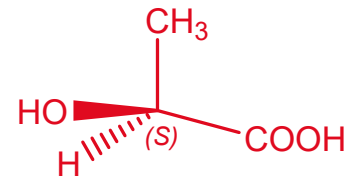
2 enantiomeri possono avere proprietà fisiologiche differenti perchè il recettore riconosce solo uno dei due enantiomeri



Due enantiomeri hanno proprietà chimico-fisiche diverse?



R-acido lattico

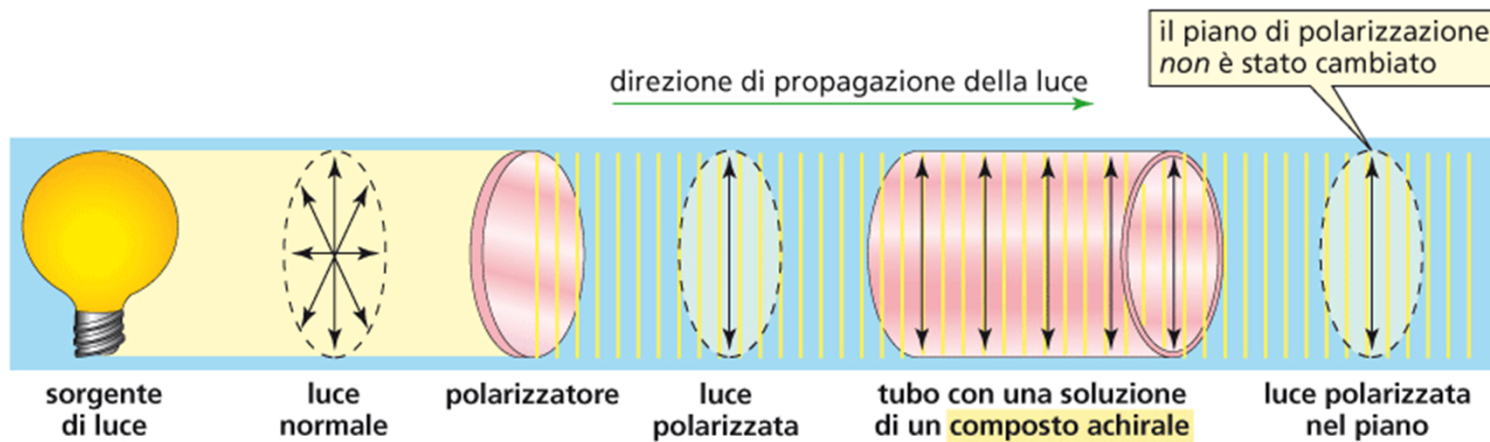


S-acido lattico

p.f.	53°C	53 °C
SOLUBILITA'	Molto solubile: Acqua, alcol Poco solubile: acetone	Molto solubile: Acqua, alcol Poco solubile: acetone

IDENTICHE PROPRIETÀ CHIMICO-FISICHE

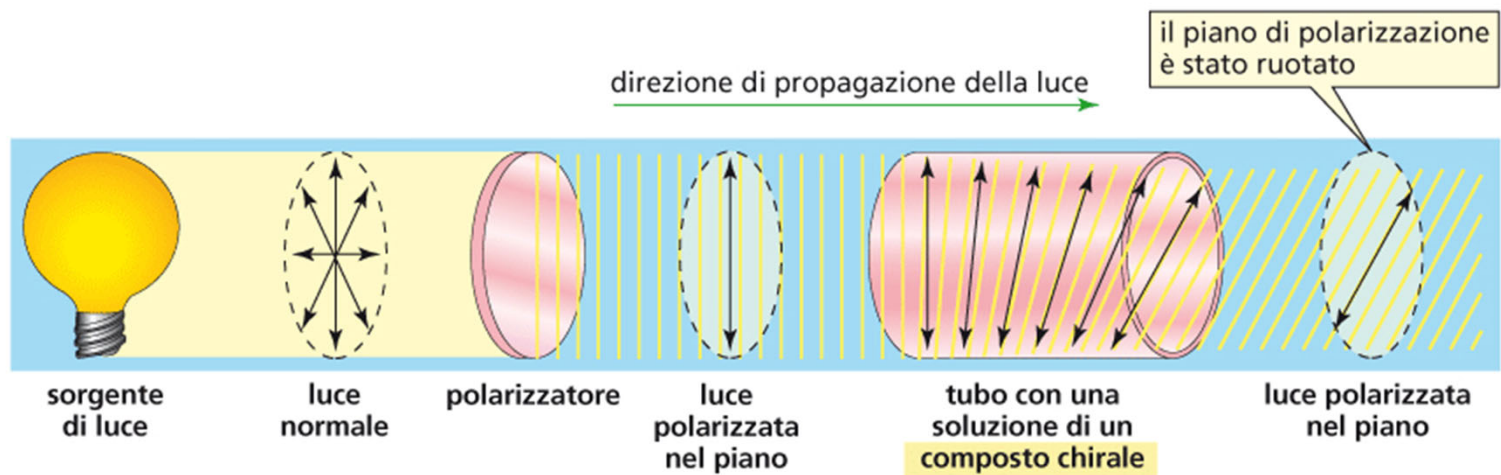
Differiscono quando interagiscono con luce POLARIZZATA:
si può misurare la loro ATTIVITA' OTTICA



Quando la luce polarizzata passa attraverso una soluzione di un composto ACHIRALE il suo PIANO di POLARIZZAZIONE NON viene ruotato

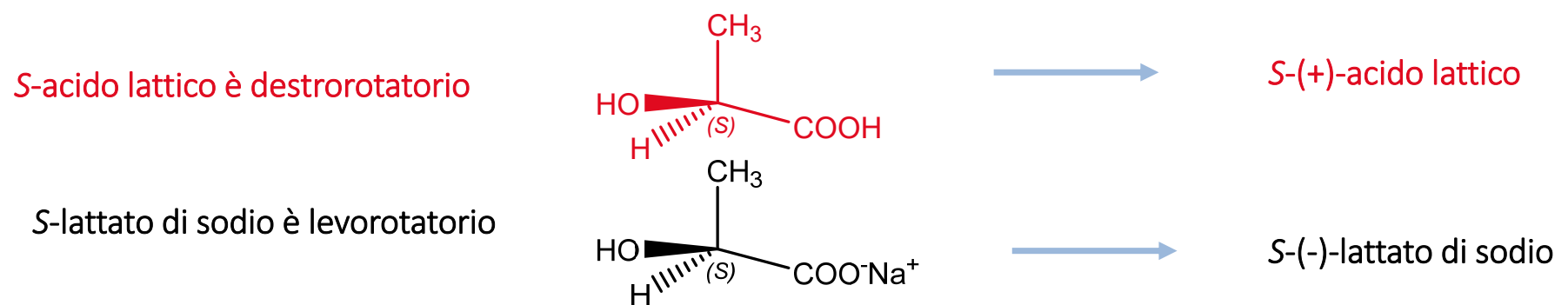


Nessuna luce può emergere

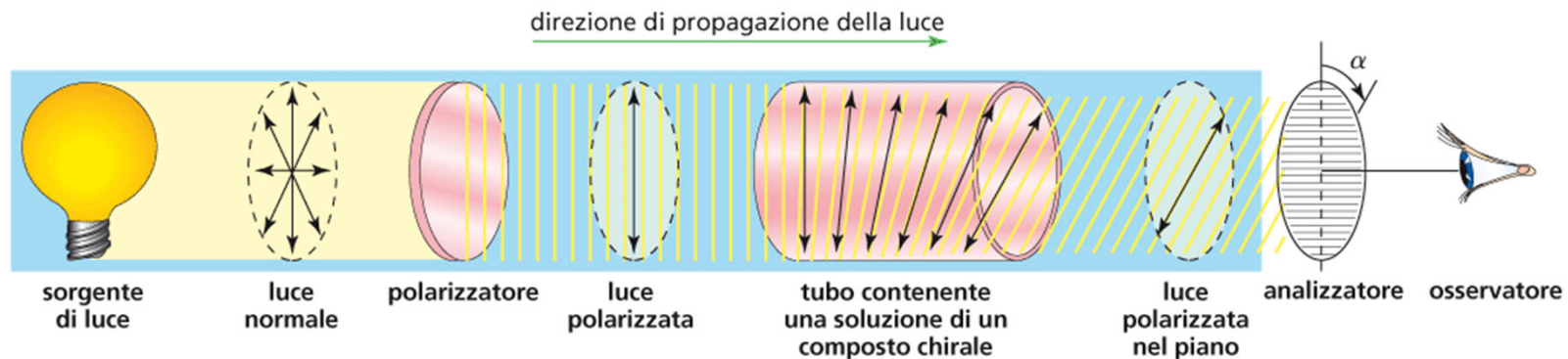


Quando la luce polarizzata passa attraverso una soluzione di un composto CHIRALE può emergere con il suo PIANO di POLARIZZAZIONE ruotato.

Se un composto otticamente attivo **ruota** il piano di polarizzazione della luce in **senso orario** viene detto **DESTOROTATORIO (+)**. Il suo enantiomero sarà **LEVOROTATORIO (-)**.



POLARIMETRO



La misura al polarimetro fornisce un numero (α) che corrisponde ai gradi di cui è ruotato il piano della luce polarizzata passando attraverso il campione chirale.

Il potere ottico rotatorio (α) dipende dalla temperatura T , dalla luce monocromatica usata λ , dalla lunghezza della cella l e dalla concentrazione del campione C .

Per confrontare l'attività ottica di composti diversi occorre uniformare la misura:

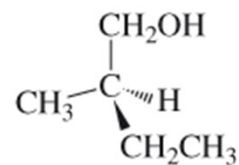
$$[\alpha]_{\lambda}^T = \frac{\alpha}{l \times c}$$

POTERE OTTICO ROTATORIO SPECIFICO

l : cammino ottico in dm

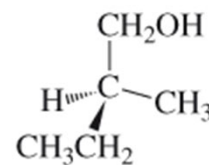
c : conc. g/mL

$T=20^{\circ}\text{C}$



(R)-2-metil-1-butanolo

$$[\alpha]_{\text{D}}^{20\text{ }^{\circ}\text{C}} = +5.75$$



(S)-2-metil-1-butanolo

$$[\alpha]_{\text{D}}^{20\text{ }^{\circ}\text{C}} = -5.75$$

Una soluzione che contiene uguali quantità dei 2 enantiomeri è detta **MISCELA RACEMICA**

MISCELE RACEMICHE sono OTTICAMENTE INATTIVE

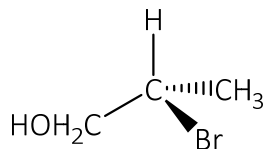
Se uno dei 2 enantiomeri è in eccesso, la misura al polarimetro darà $\alpha \neq 0$ (segno dell'enantiomero in eccesso)

Esercizi

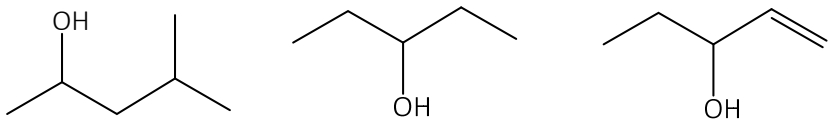
1. Tra i seguenti composti individuare quelli che presentano centri chirali, disegnare gli enantiomeri e assegnare la configurazione assoluta:

- 2-bromo-4-metilpentano
- 3,3-dimetilpentano
- 2-clorobutano

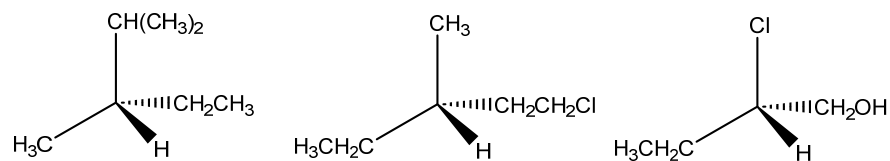
3. Assegnare la configurazione assoluta al composto rappresentato e disegnare il suo enantiomero:



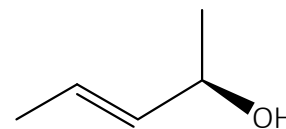
5. Individua i centri asimmetrici nelle seguenti molecole:



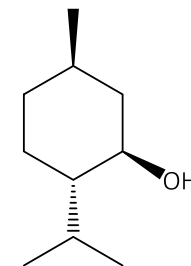
2. Assegnare la configurazione assoluta ai composti rappresentati nelle seguenti formule di struttura:



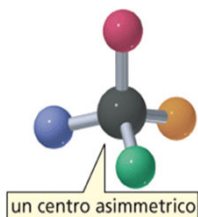
4. Disegna tutti i possibili stereoisomeri della seguente molecola:



6. Individua i centri asimmetrici nel mentolo:

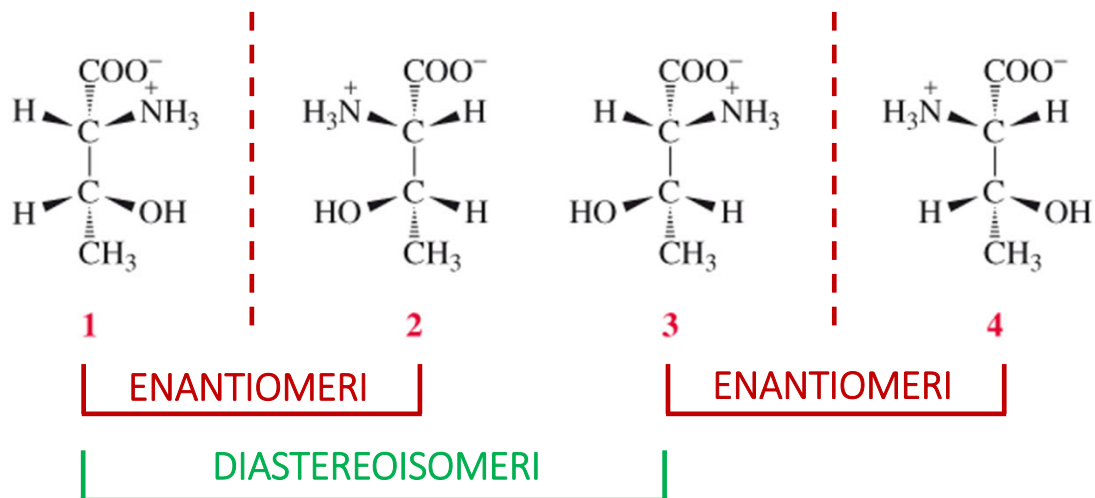
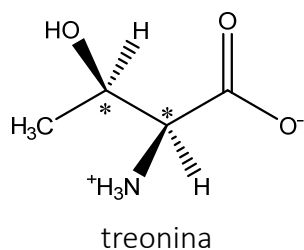


COMPOSTI CON PIÙ DI UN CENTRO ASIMMETRICO



2^1 STEREOISOMERI

Se la molecola contiene PIÙ DI un centro asimmetrico
Al MASSIMO 2^n STEREOISOMERI n = numero di centri chirali

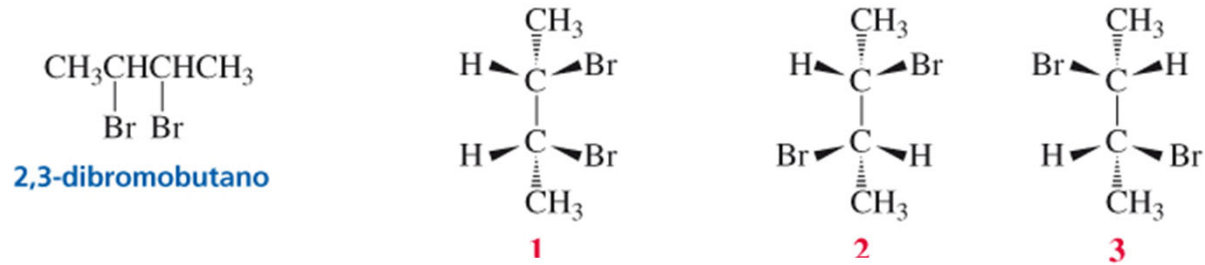


ENANTIOMERI stesse proprietà chimico-fisiche (eccezione potere rotatorio)

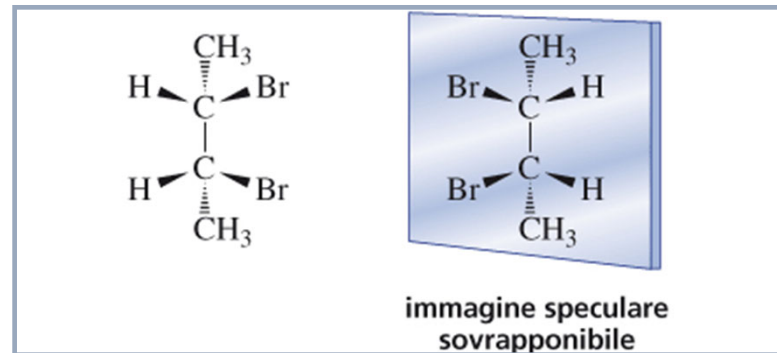
DIASTEREOISOMERI proprietà chimico-fisiche diverse (stereoisomeri NON enantiomeri)

COMPOSTI MESO

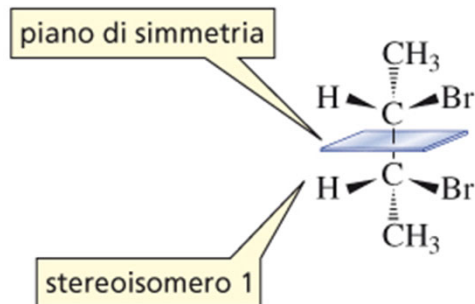
Alcuni composti con 2 centri chirali hanno solo 3 stereoisomeri



Qual è l'isomero "perduto"?



Ruotando l'immagine speculare di 180° si
ottiene la stessa molecola



COMPOSTO MESO
2 (o più) centri chirali
1 piano di simmetria

ACIDO TARTARICO

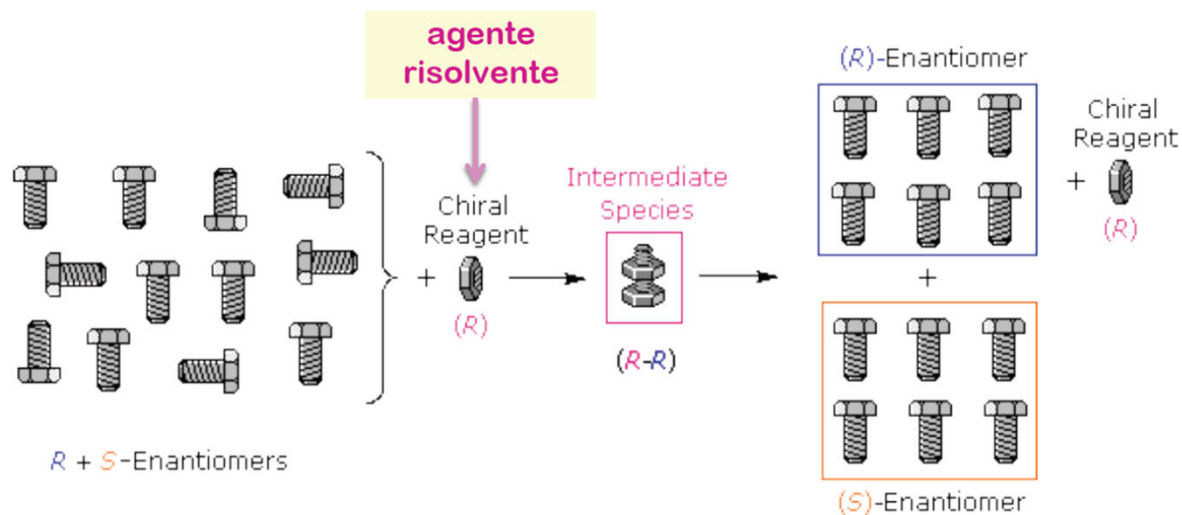


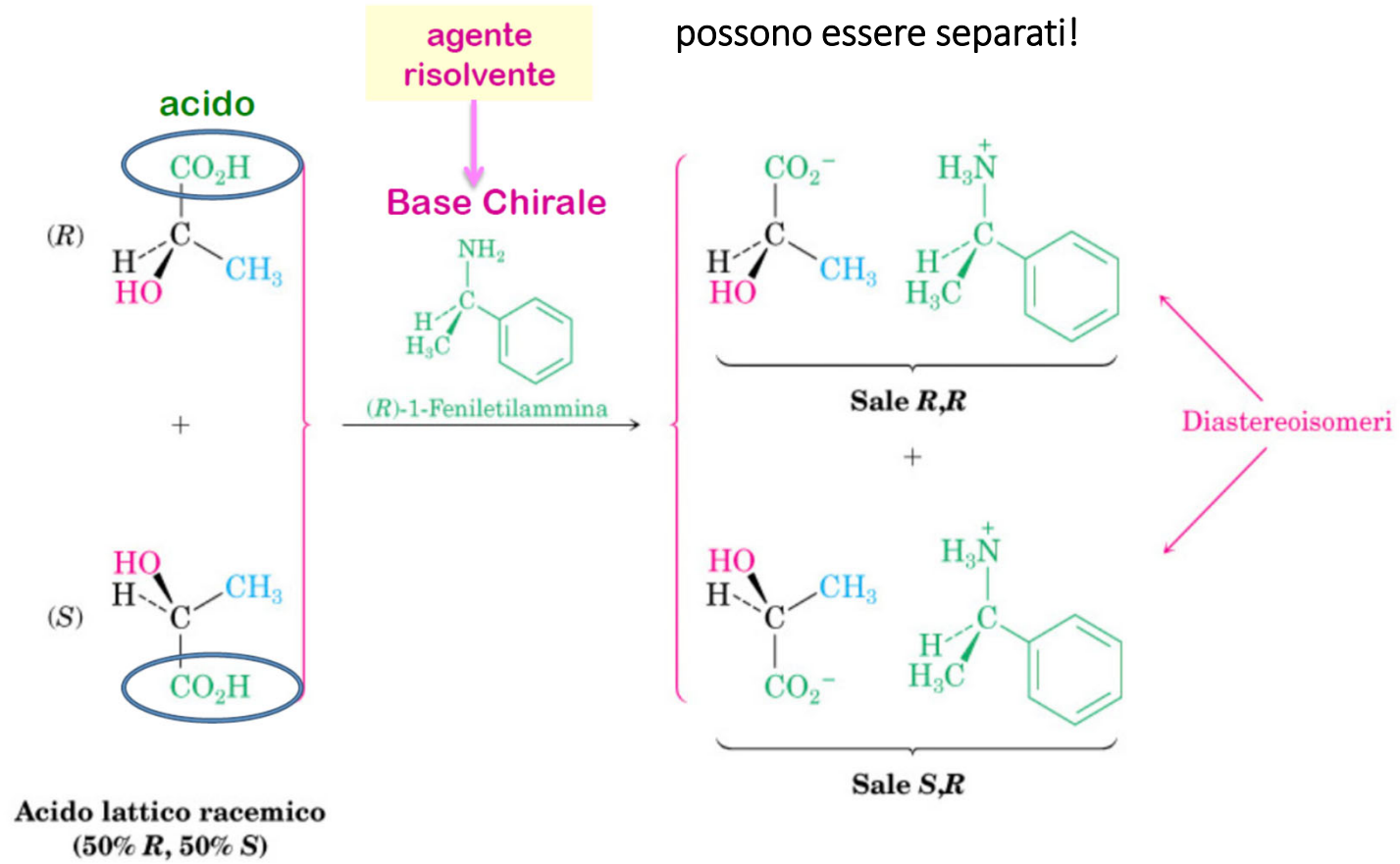
	Punto di fusione, °C	Rotazione specifica	Solubilità, g/100 g H ₂ O a 15 °C
(2 <i>R</i> ,3 <i>R</i>)-(+)-acido tartarico	171	+11.98	139
(2 <i>S</i> ,3 <i>S</i>)-(-)-acido tartarico	171	-11.98	139
(2 <i>R</i> ,3 <i>S</i>)-acido tartarico (meso)	146	0	125
(±)-acido tartarico	206	0	139

Come posso separare gli enantiomeri in un miscuglio racemico?

Per separare un miscuglio racemico di solito si usa un AGENTE “RISOLVENTE” e la separazione dei 2 enantiomeri viene detta RISOLUZIONE

Per separare viti destrorse da viti sinistrorse potrei usare un bullone capace di riconoscere solo viti destrorse

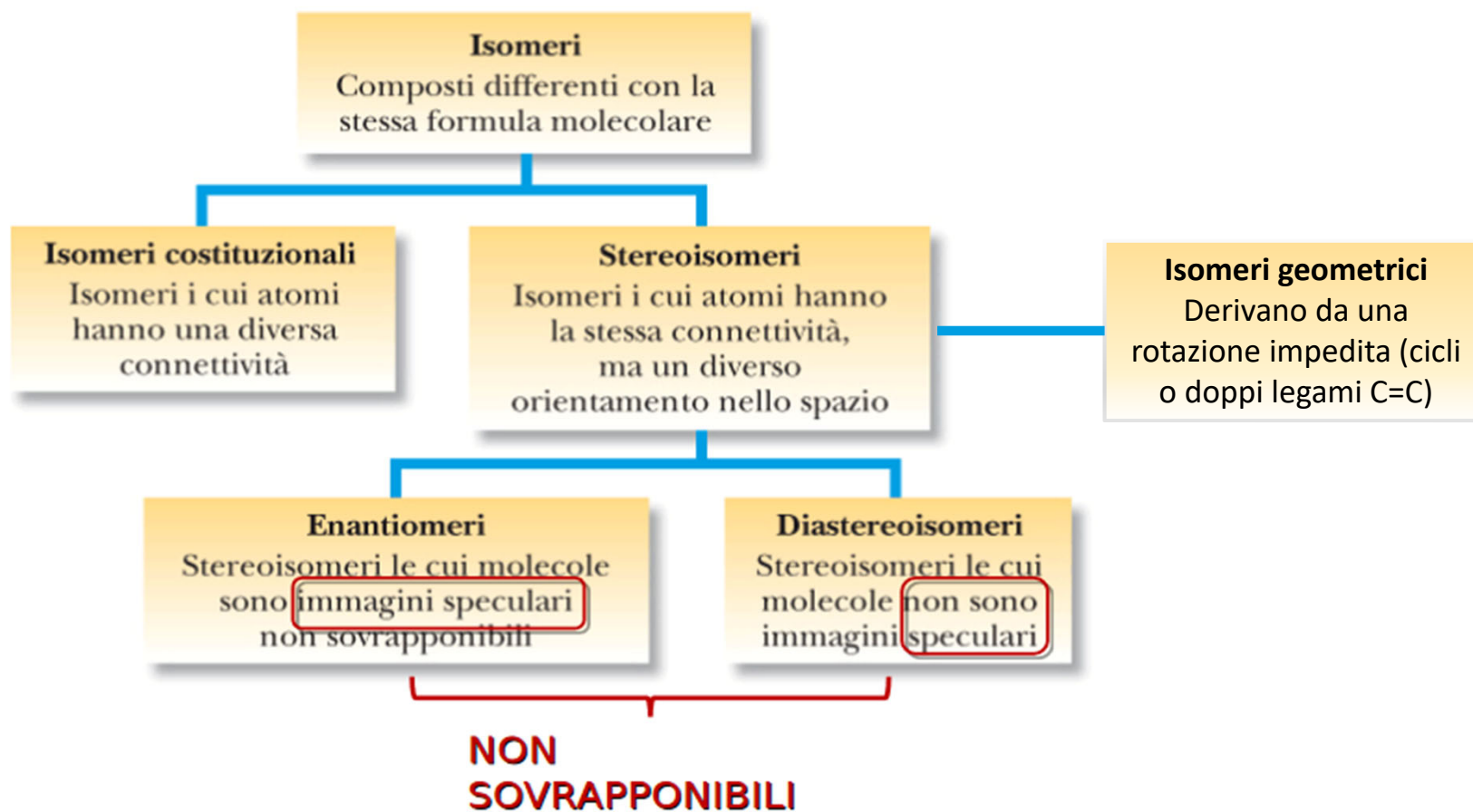




I due sali sono diastereoisomeri, hanno **solubilità diverse** in un certo solvente e possono essere separati!

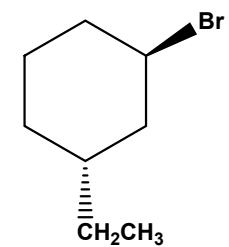
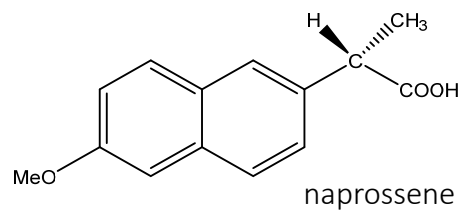
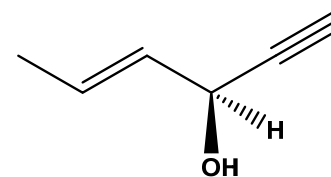
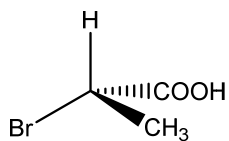
Se avessi usato una base NON chirale avrei ottenuto 2 sali enantiomeri, quindi NON separabili!

Riassumendo.....



Esercizi

Determinare la configurazione assoluta (*R/S*) dei centri asimmetrici nelle molecole seguenti:



I composti delle seguenti coppie sono identici o enantiomeri?



Il seguente composto ha 2 centri chirali, disegnare gli stereoisomeri e dire se esiste forma meso?

