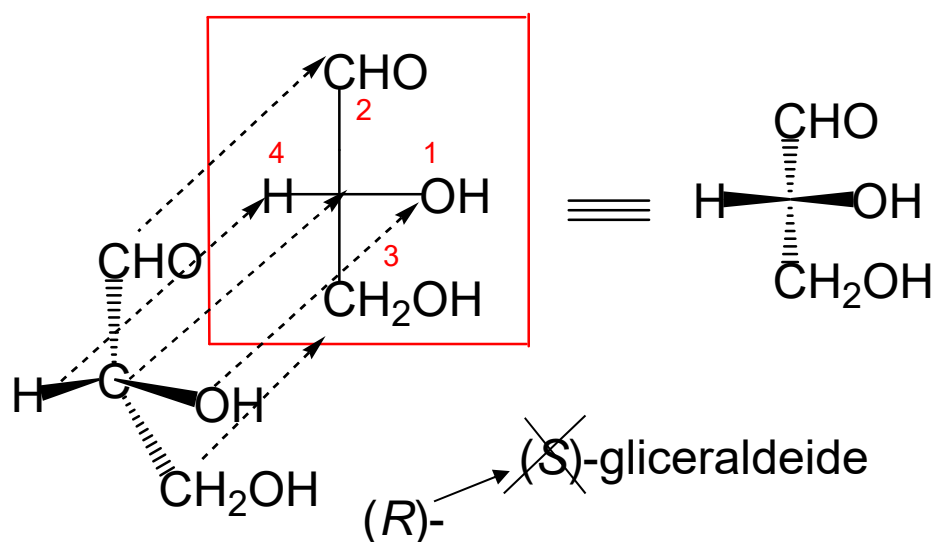


Proiezioni di Fisher

Formule di Fisher. Ideate per i carboidrati che sono composti contenenti sempre gruppi -OH su centri chirali. Sono proiezioni delle formule prospettiche



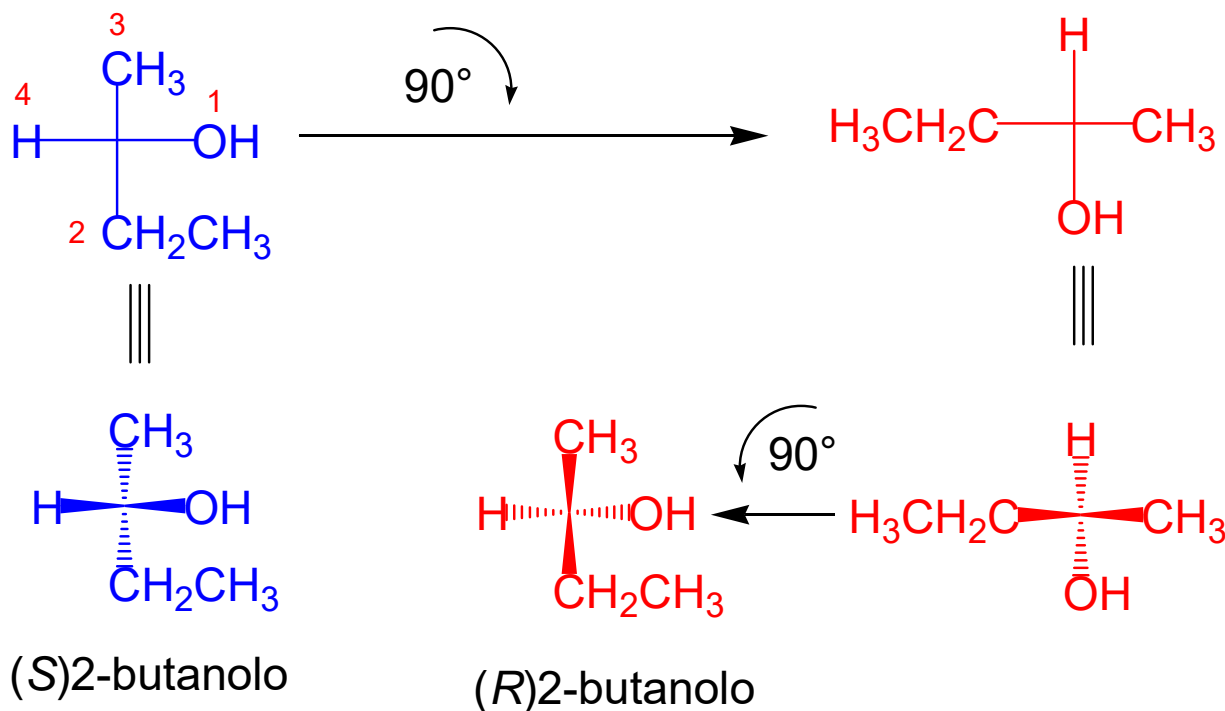
Il carbonio chirale è il centro della croce e non si indica

I sostituenti sulle linee orizzontali si intendono rivolti verso l'osservatore

I sostituenti sulle linee verticali si intendono rivolti lontano dall'osservatore

Limiti delle formule di Fisher

Le formule di Fisher permettono di indicare le configurazioni nel piano, cioè senza utilizzare le formule prospettiche, ma esse non possono essere ruotate di 90° nel piano in quanto questo comporterebbe la trasformazione di un enantiomero nell'altro



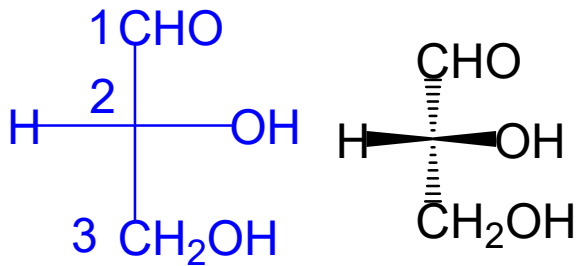
il piano del lucido è lo specchio e le immagini non sono sovrapponibili

Anche lo scambio di due sostituenti causa l'inversione della configurazione

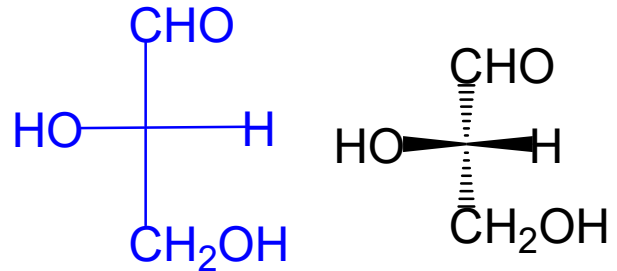
Le formule di Fisher non possono essere sollevate dal piano, possono invece essere ruotate di 180° nel piano perchè questa rotazione porta allo stesso enantiomero di partenza

Descrittori (D,L) per la configurazione di uno stereocentro

Si dispongono i sostituenti in modo che la catena carboniosa più lunga sia sempre verticale, mettendo in alto il sostituito con il carbonio più ossidato



(D)-gliceraldeide

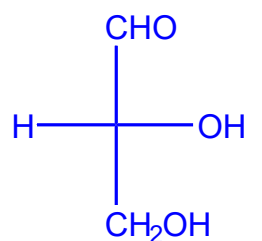


(L)-gliceraldeide

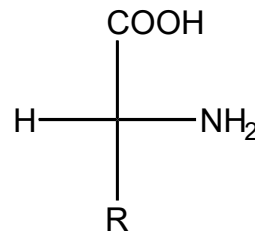
Quindi se l'OH è a destra e l'H a sinistra la configurazione è D, se è l'inverso la configurazione è L

Configurazione relativa

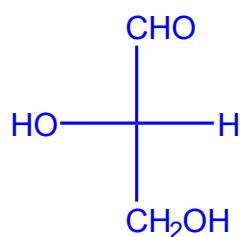
La nomenclatura dei centri chirali dei carboidrati e degli amminoacidi fa ancora uso del sistema (D,L)



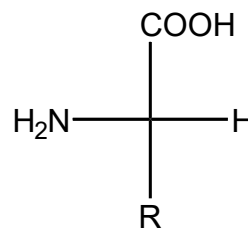
D-gliceraldeide



D-amminoacido



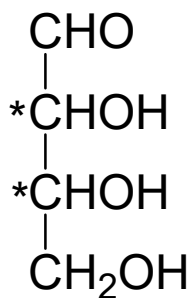
L-gliceraldeide



L-amminoacido

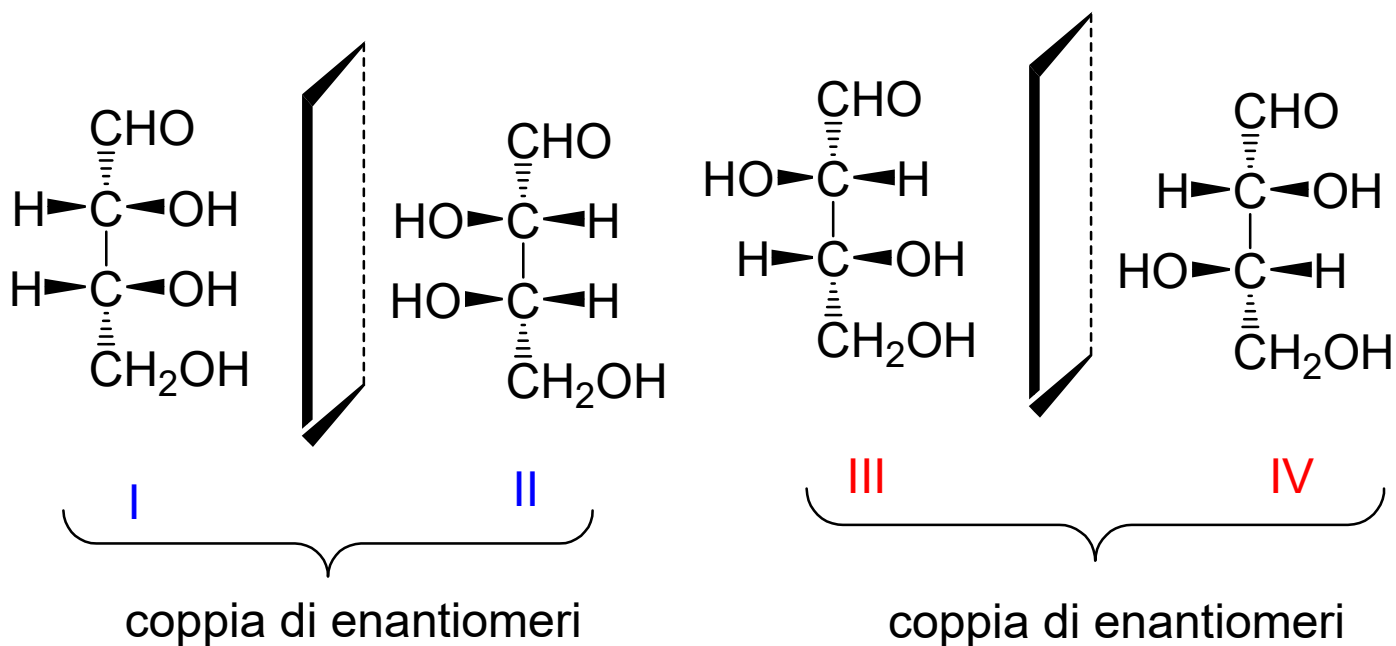
Molecole a catena aperta con più di uno stereocentro

Numero massimo di stereoisomeri con n stereocentri = 2^n



2 stereocentri (quelli asteriscati)
determinano al massimo $2^2 = 4$
stereoisomeri

2,3,4-triidrossibutanale



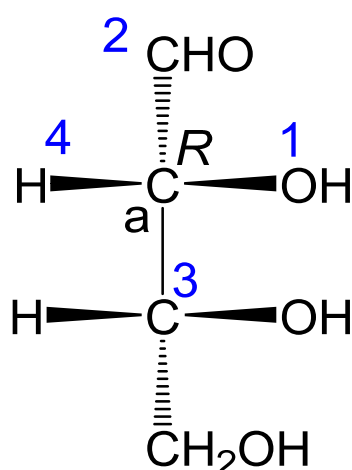
I e II (enantiomeri tra loro) sono diastereoisomeri di III e IV

III e IV (enantiomeri tra loro) sono diastereoisomeri di I e II

Descrizione delle configurazioni in una molecola a più stereocentri

Le priorità per il centro a sono

- 1 -OH;
- 2 -CHO (gruppo formilico)
- 3 -CHOH-CH₂OH;
- 4 -H

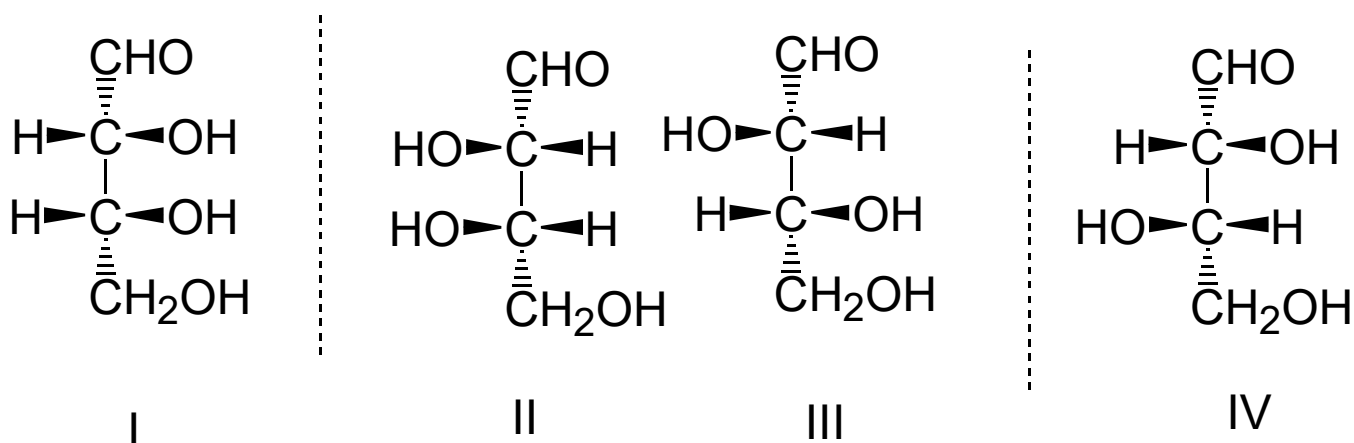


2,3,4-triidrossibutanale

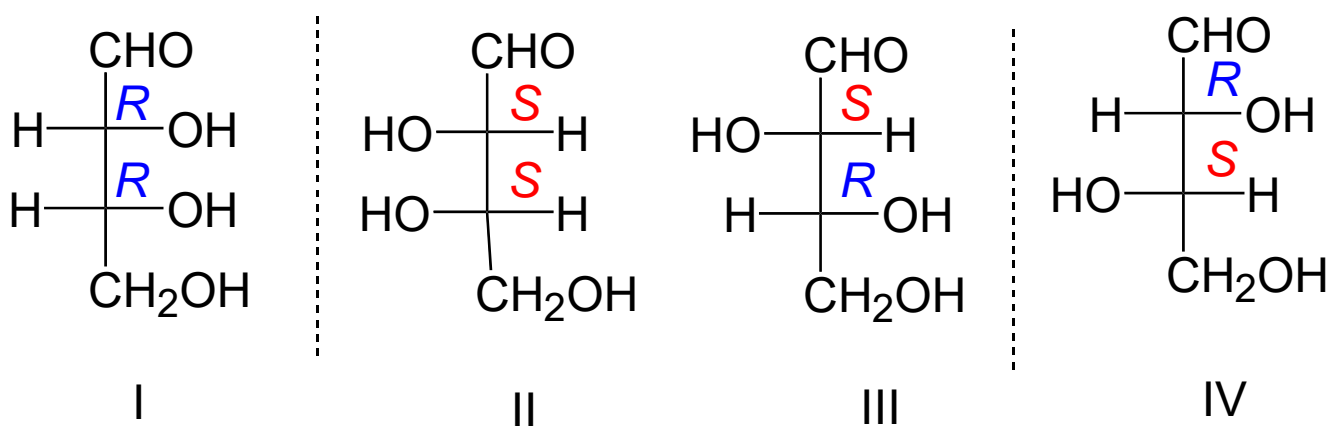
il verso di rotazione da 1 a 3 è antiorario ma poichè dobbiamo leggere il verso mettendoci dal lato opposto del sostituito a priorità più bassa (4) e invece tale sostituito (H) è nella struttura orientato verso di noi, il verso corretto è l'opposto cioè l'orario e quindi la configurazione è *R*

Molecole acicliche con più di uno stereocentro-formule di Fisher

2,3,4-triidrossibutanale



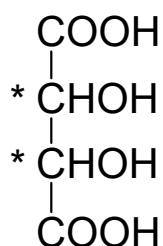
Si possono utilizzare anche le formule piane di Fisher.



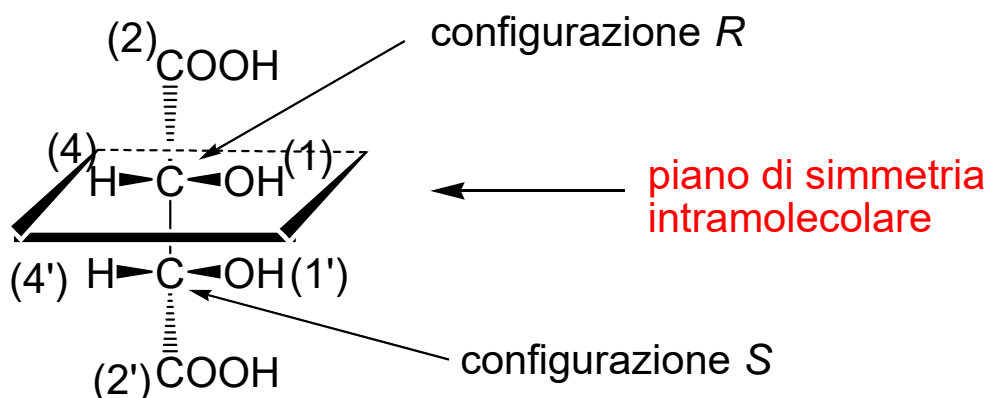
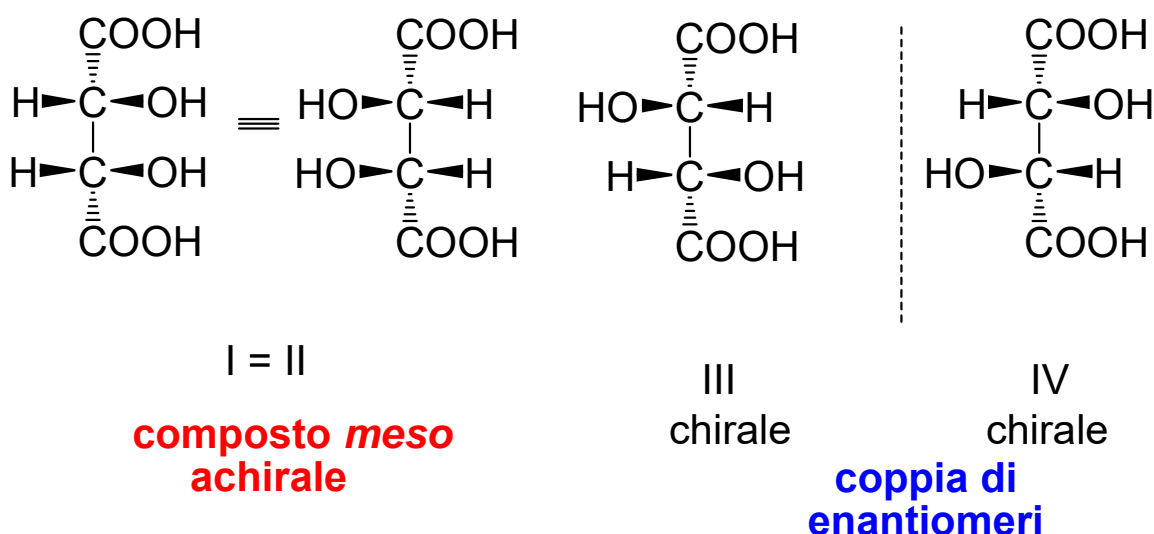
Ovviamente se lo stereocentro di una molecola chirale è R quello del suo enantiomero è S

Composti *Meso*

Composto *meso* = molecola achirale che possiede due o più stereocentri

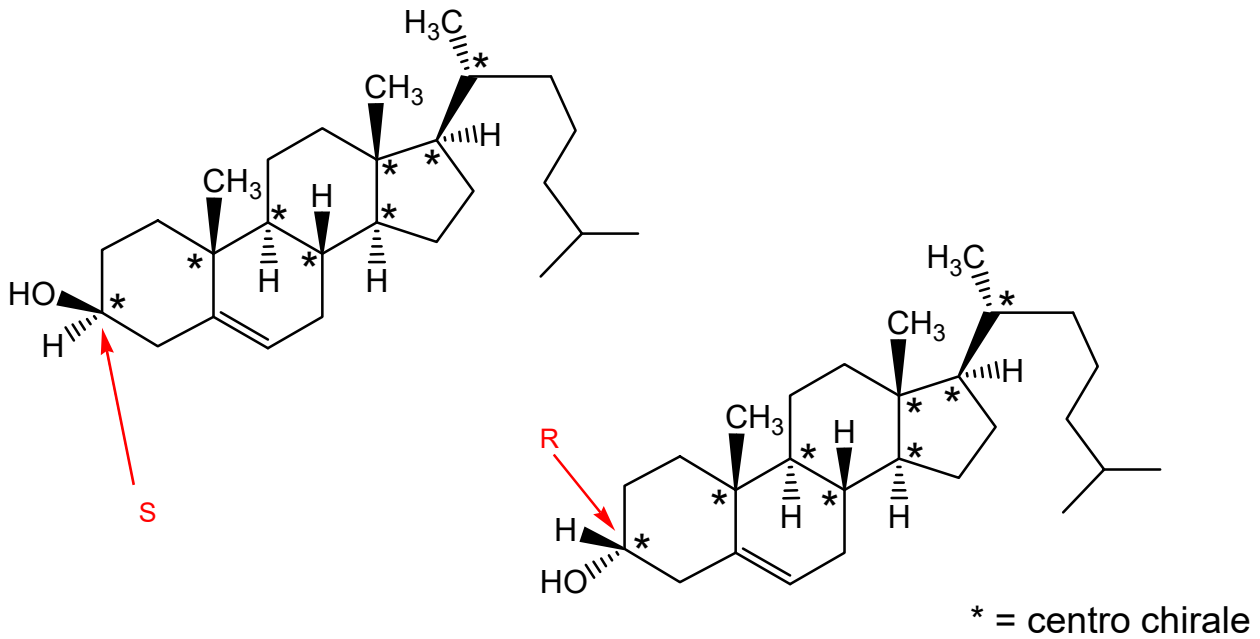


acido tartarico



L'acido tartarico, invece di avere 4 stereoisomeri cioè 2^2 , ne ha solo 3, una coppia di enantiomeri più una forma *meso*

EPIMERI



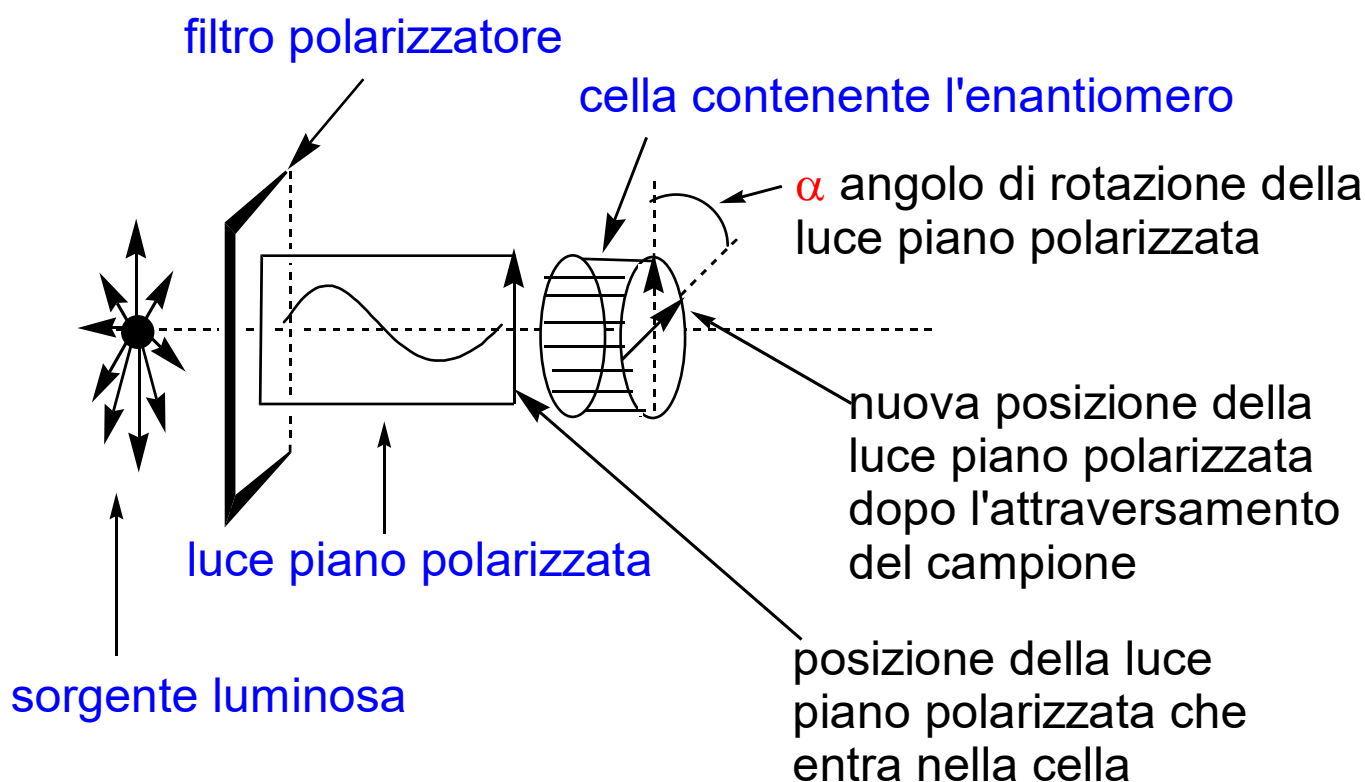
Due diastereoisomeri che differiscono per la configurazione di un solo centro chirale mentre mantengono la stessa configurazione degli altri sono detti **EPIMERI**

Proprietà degli stereoisomeri

Gli enantiomeri hanno proprietà chimiche e fisiche **identiche**

I diastereoisomeri hanno proprietà chimiche e fisiche **diverse**

Gli enantiomeri si possono distinguere **solo** quando reagiscono con altre molecole chirali o con un mezzo chirale come la luce polarizzata



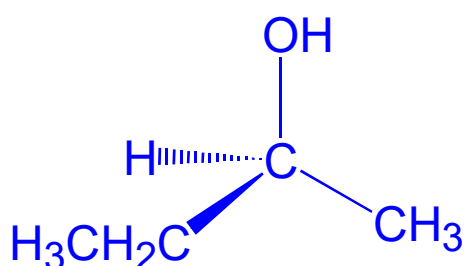
Gli **enantiomeri** sono **otticamente attivi**, cioè ruotano il piano della luce polarizzata

Potere rotatorio specifico

Un enantiomero è caratterizzato da una costante fisica che misura la sua capacità a ruotare il piano della luce polarizzata, detta **potere rotatorio specifico** $[\alpha]_D^{25}$

$$[\alpha]_D^{25} = \frac{\alpha \text{ rotazione osservata in gradi}}{\text{lunghezza della cella [dm]} \times \text{Conc. [g/ml]}}$$

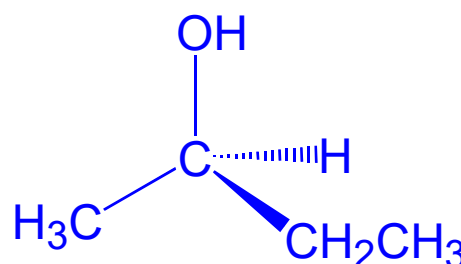
Poiché ciascun enantiomero ha un potere rotatorio specifico uguale in valore assoluto ma di segno apposto, gli enantiomeri sono anche indicati come **antipodi ottici**



(S)-(+)-2-butanolo

$$[\alpha]_D^{25} = +13,5$$

destrogiro



(R)-(-)-2-butanolo

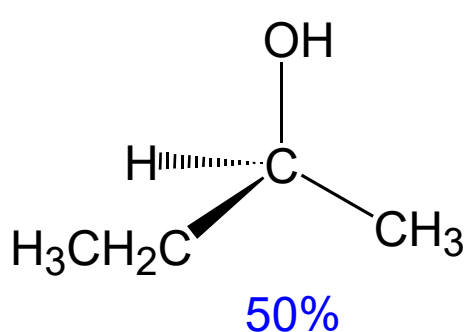
$$[\alpha]_D^{25} = -13,5$$

levogiro

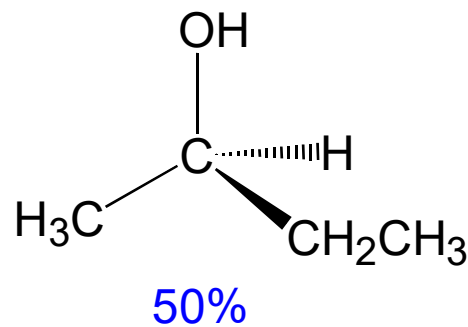
Non c'è alcuna relazione tra il potere rotatorio specifico (si può conoscere solo attraverso la misura sperimentale) e i descrittori (R,S) della configurazione dello stereocentro, che dipende solo dalla priorità dei gruppi

Miscela racemica

Una **miscela equimolecolare dei due enantiomeri** è detta **miscela racemica** ed è caratterizzata dall'essere otticamente inattiva cioè non fa ruotare il piano della luce polarizzata quindi ha un $[\alpha]_D = 0$



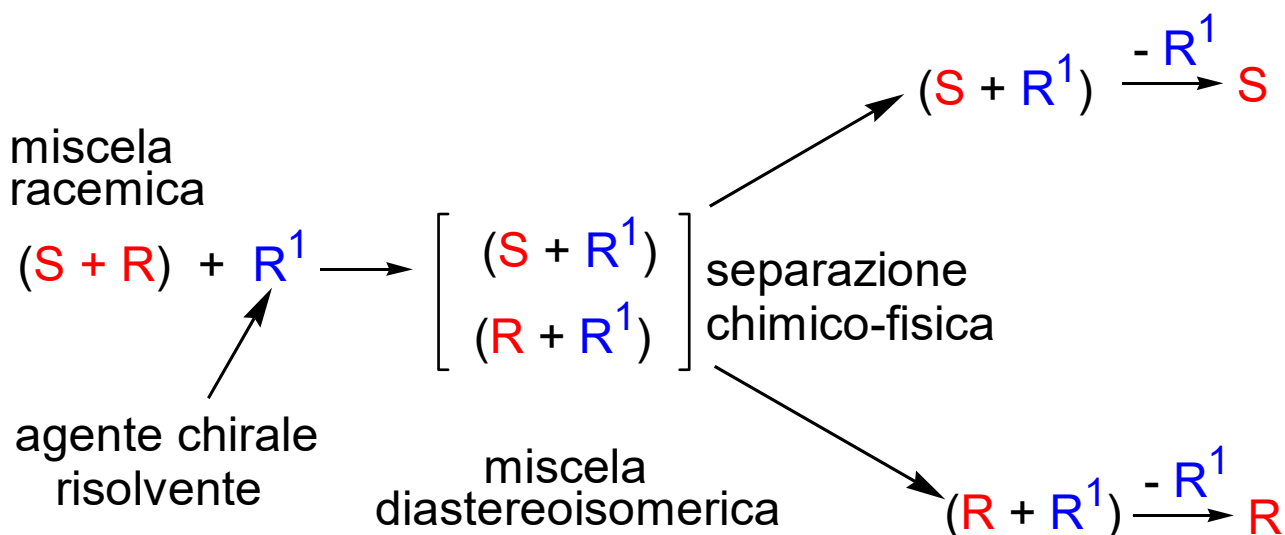
(S)-(+)-2-butanolo



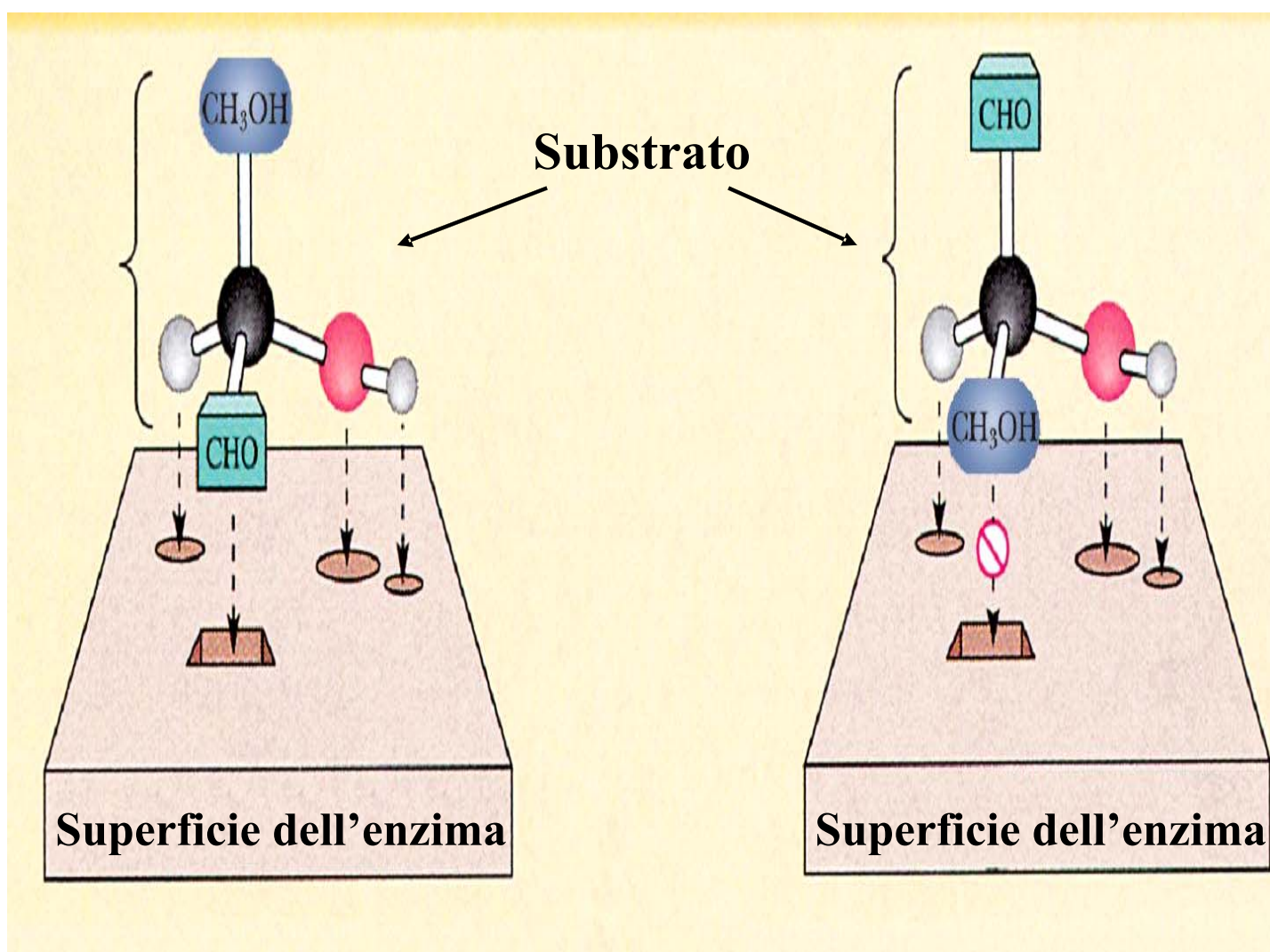
(R)-(-)-2-butanolo

La separazione dei componenti di una miscela racemica è detta **risoluzione**

La strategia consiste nel fare reagire la miscela con un agente chirale che la trasformerà in una miscela di diastereoisomeri, questi avendo proprietà chimico-fisiche diverse, potranno essere separati e quindi ritrasformati nei singoli enantiomeri



Perché gli enzimi hanno la capacità di distinguere gli enantiomeri e quindi di reagire con uno solo di questi?



**Tre interazioni
corrette**

**Due
interazioni
corrette**