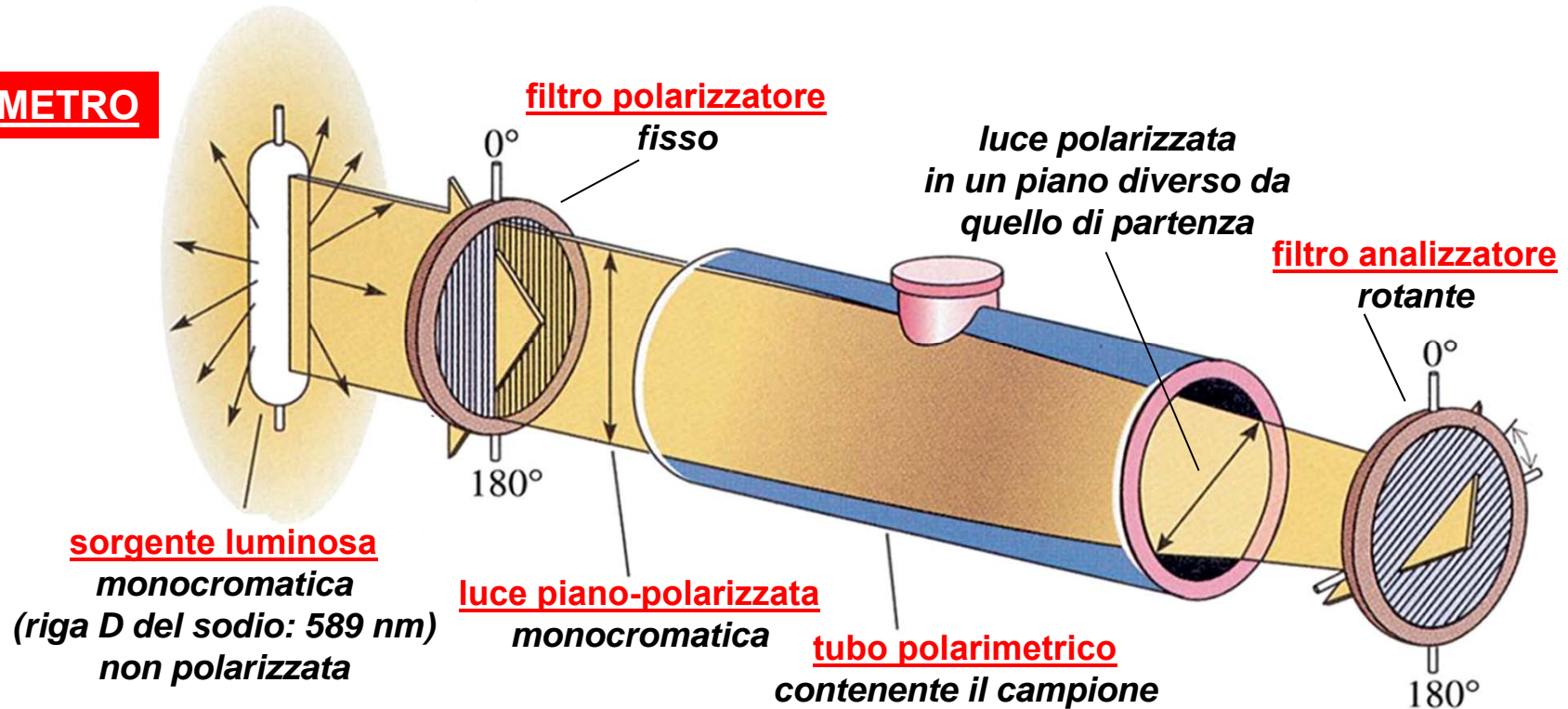


DISTINGUERE DUE ENANTIOMERI

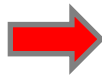
Gli enantiomeri interagiscono in maniera diversa solo con la luce polarizzata e con altre molecole chirali, cioè solo con molecole o in ambienti asimmetrici

POLARIMETRO



Rotazione dell'angolo della luce piano-polarizzata dipende da:

- natura del campione
- concentrazione del campione
- lunghezza del tubo polarimetrico
- temperatura (di solito si fissa a 298K)
- sorgente luminosa (riga D del sodio)



Potere rotatorio specifico $[\alpha]$ = rotazione del piano della luce polarizzata espressa in gradi (α), causata da un grammo di campione sciolto in 100 mL di soluzione in un tubo polarimetrico lungo 1 decimetro

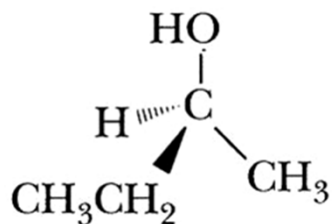
$$[\alpha] = \frac{\alpha}{l \times c}$$

α = rotazione osservata

l = lunghezza tubo polarimetrico (dm)

c = concentrazione campione (g/100 mL)

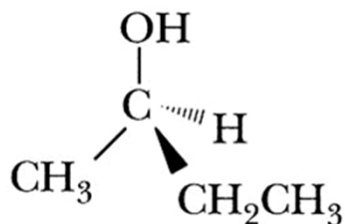
coppia di enantiomeri



(S)-(+)-2-butanolo

$$[\alpha]_D^{298} = +13.52$$

destrogiro

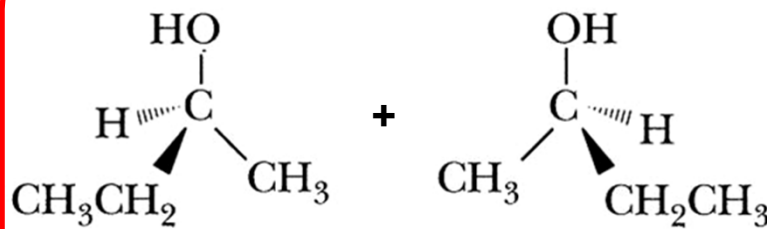


(R)-(-)-2-butanolo

$$[\alpha]_D^{298} = -13.52$$

levogiro

miscela racemica



50%

(S)-(+)-2-butanolo

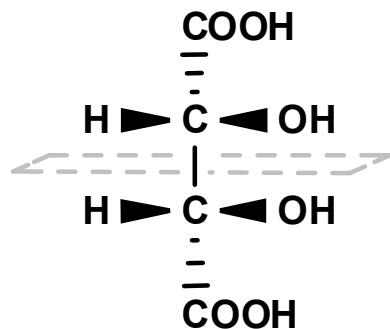
50%

(R)-(-)-2-butanolo

(±)-2-butanolo

$$[\alpha]_D^{298} = 0$$

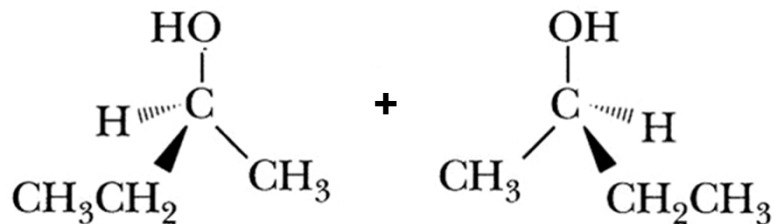
forma meso



acido meso-tartarico

$$[\alpha]_D^{298} = 0$$

miscela di enantiomeri (non racemica)



75%

(S)-(+)-2-butanolo

25%

(R)-(-)-2-butanolo

$$[\alpha]_D^{298} = +6.76$$

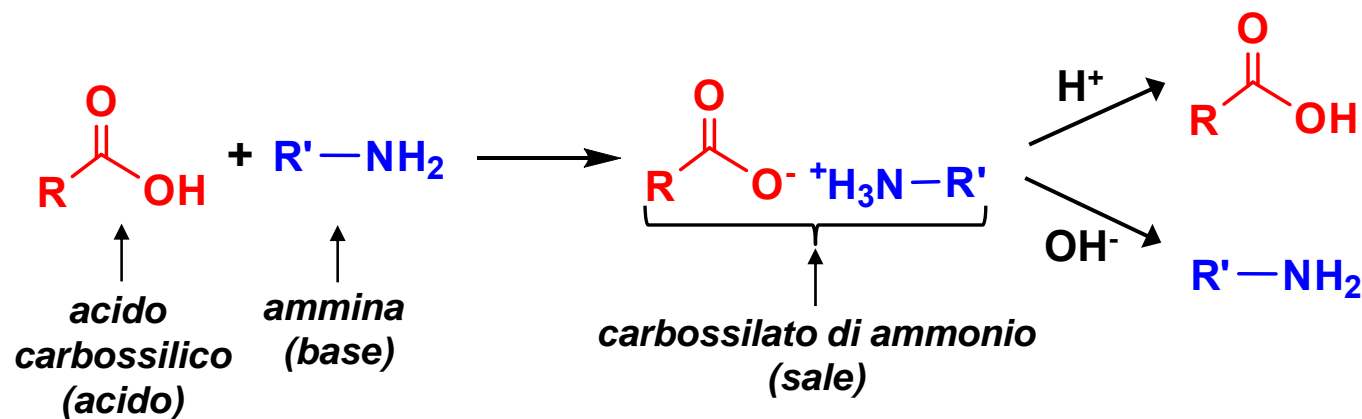
Purezza ottica (p.o.) = percentuale di un enantiomero puro in miscela con un racemo

$$\%p.o. = 100 \times \frac{\text{potere rotatorio specifico della miscela}}{\text{potere rotatorio specifico dell'enantiomero puro}}$$

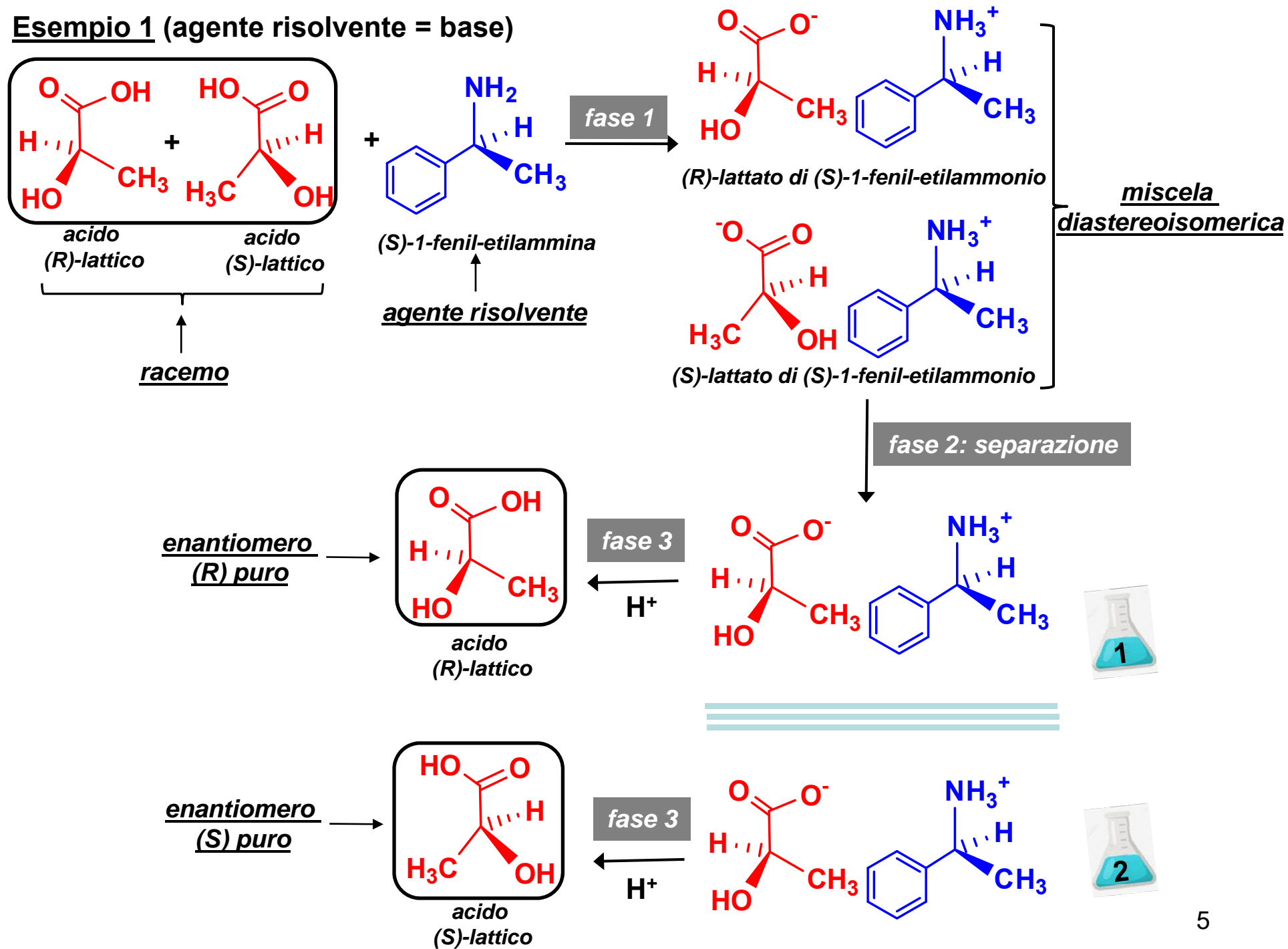
$$\% \text{ enantiomero nella miscela} = \%p.o. + (100 - \%p.o.)/2$$

Una reazione utile alla risoluzione chimica è la formazione di sali

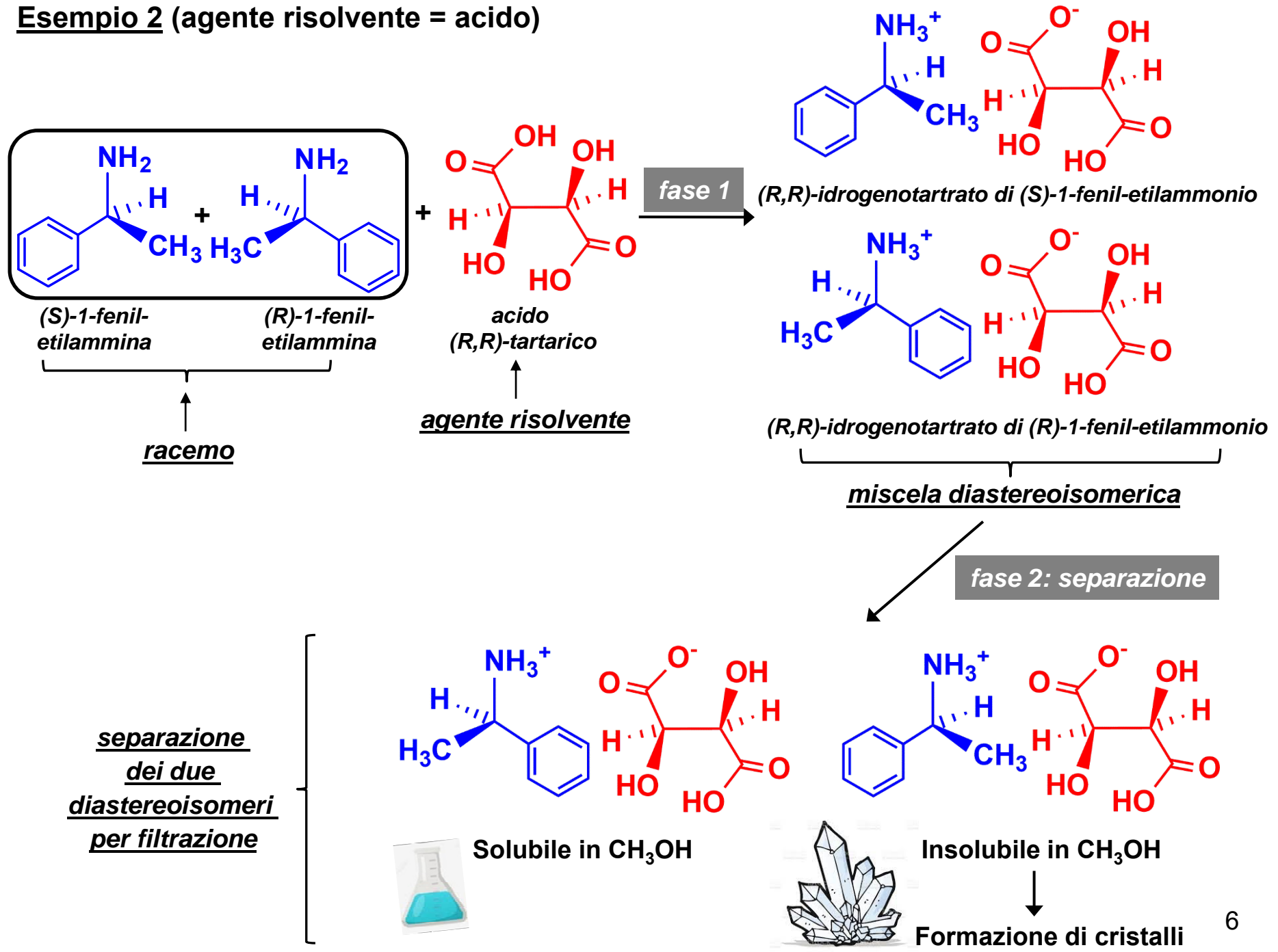
- ✓ Le reazioni di salificazione sono spesso quantitative e molto rapide
- ✓ Si usano composti chirali acidi o basici di origine naturale
- ✓ I sali diastereomerici hanno alcune proprietà (solubilità, cristallizzazione) spesso nettamente diverse
- ✓ Gli enantiomeri separati si recuperano facilmente per neutralizzazione

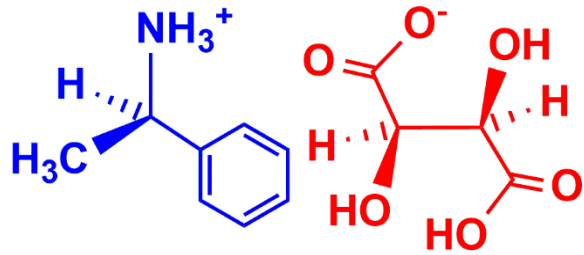


Esempio 1 (agente risolvante = base)

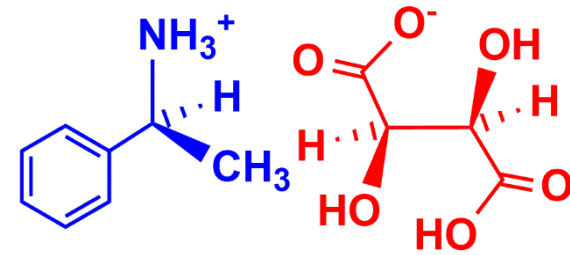


Esempio 2 (agente risolvante = acido)



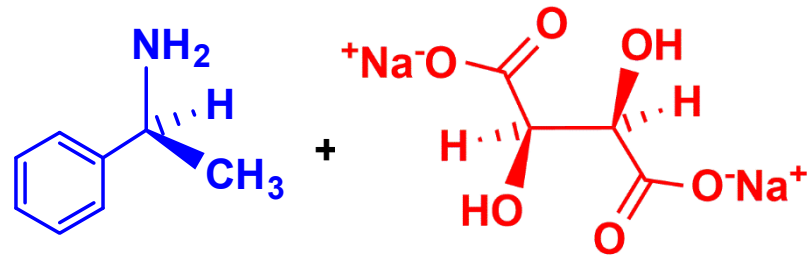


(R,R)-idrogenotartrato di *(S)*-1-fenil-etilammonio



(R,R)-idrogenotartrato di *(R)*-1-fenil-etilammonio

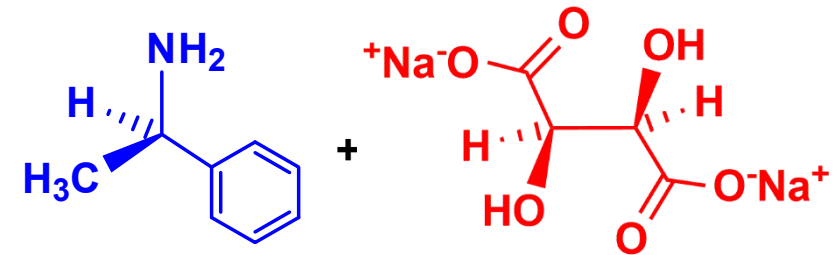
fase 3 ↓ NaOH



(S)-1-fenil-etilammina

(R,R)-tartrato disodico

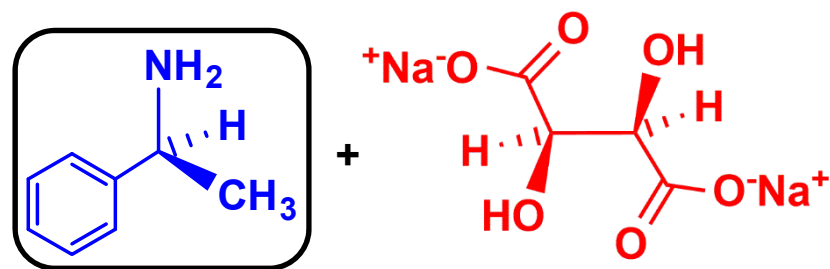
fase 3 ↓ NaOH



(R)-1-fenil-etilammina

(R,R)-tartrato disodico

estrazione liquido-liquido



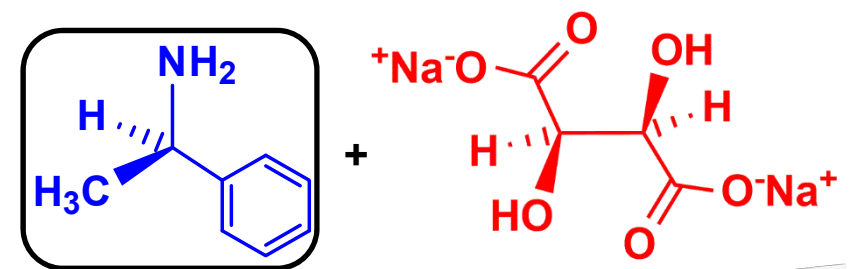
enantiomero
(S) puro

(in fase organica)

sale di tartrato
(in fase acquosa)



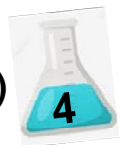
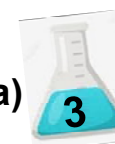
estrazione liquido-liquido

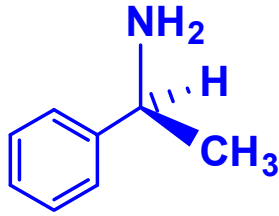


enantiomero
(R) puro

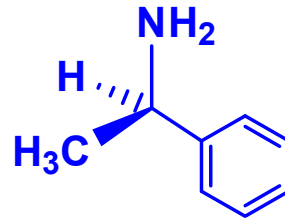
(in fase organica)

sale di tartrato
(in fase acquosa)





(S)-1-fenil-etilamina pura
 $[\alpha]_D^{298} = -40.3$



(R)-1-fenil-etilamina pura
 $[\alpha]_D^{298} = +40.3$

dato di letteratura



(S)-1-fenil-etilamina
 purificata nell'esercitazione
 $[\alpha]_D^{298} = -38.0$

(R)-1-fenil-etilamina
 purificata nell'esercitazione
 $[\alpha]_D^{298} = +38.0$

dato sperimentale
 dall'esercitazione



Purezza ottica (p.o.) = percentuale di un enantiomero puro in
 miscela con un racemo

$$\%p.o. = 100 \times \frac{\text{potere rotatorio specifico della miscela}}{\text{potere rotatorio specifico dell'enantiomero puro}}$$

$$\% \text{ enantiomero nella miscela} = \%p.o. + (100 - \%p.o.) / 2$$

Purezza ottica = 94%

%enantiomero = %enantiomero = 97%
 S in

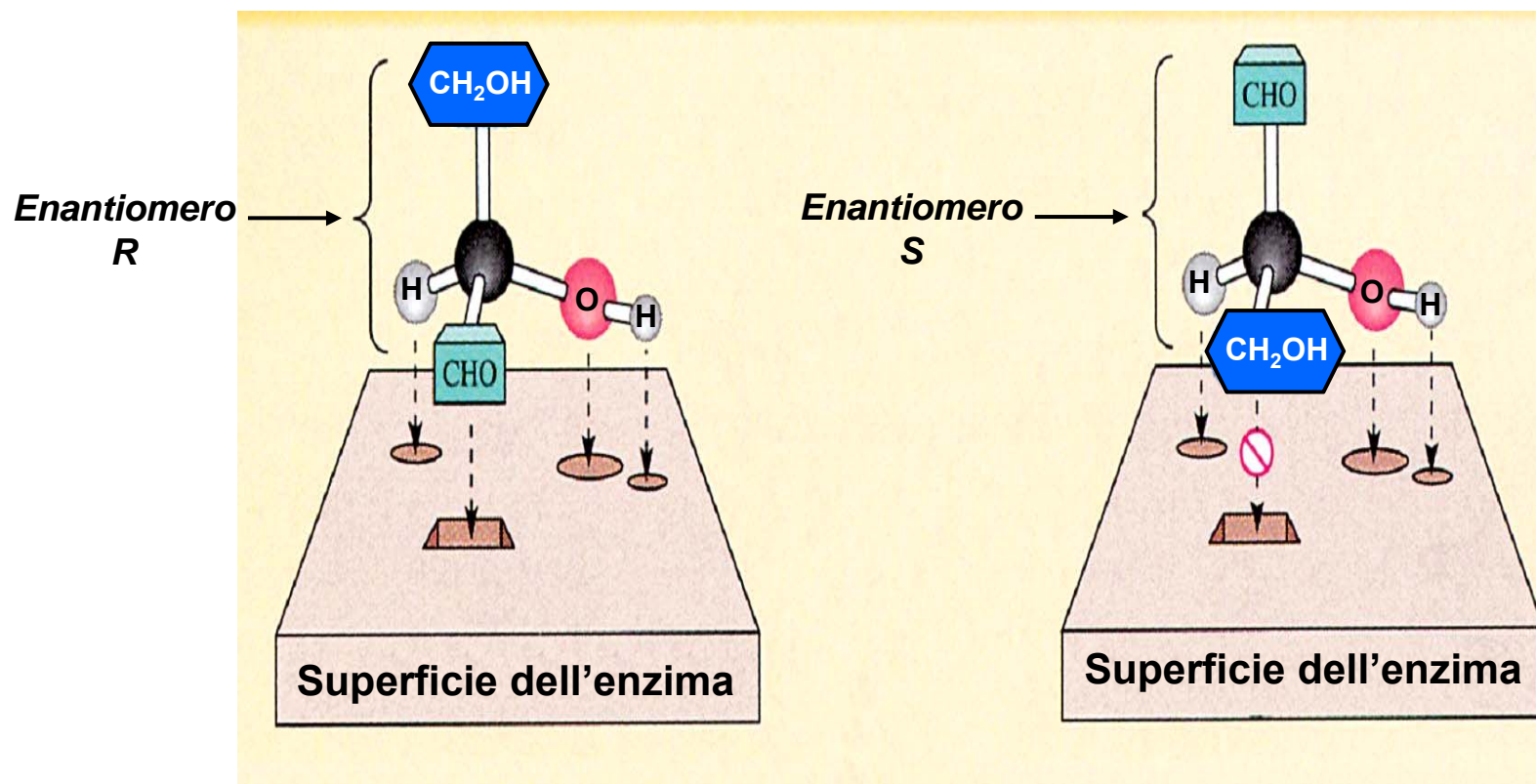


R in



RISOLUZIONE ENZIMATICA

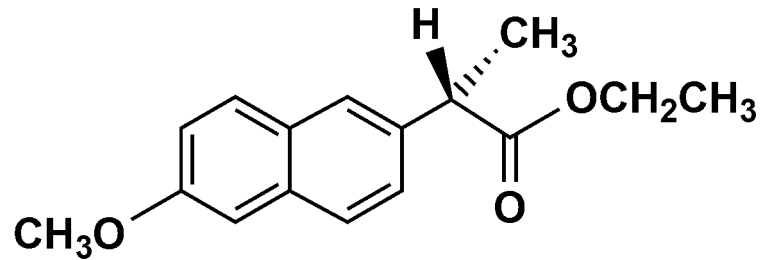
- Enzimi come agenti risolvanti
- Gli enzimi sono catalizzatori biologici a struttura proteica, chirali
- Gli enzimi interagiscono con i due enantiomeri in modo diverso, reagendo con velocità differente (spesso reagiscono con uno solo dei due)



Questo enantiomero si adatta
a tre siti specifici dell'enzima
tre interazioni corrette

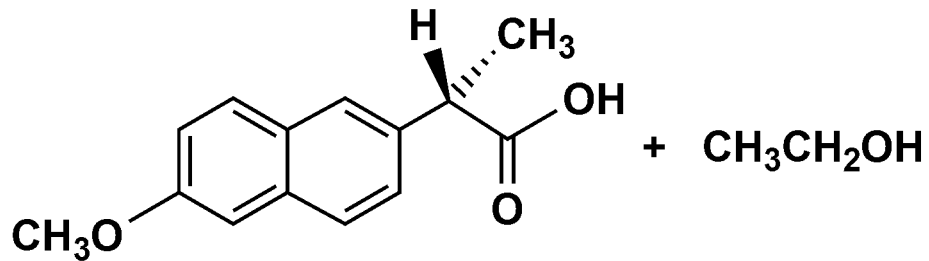
Questo enantiomero si adatta
a due siti specifici dell'enzima
solo due interazioni corrette

Il sale sodico del (S)-naprossene è il principio attivo di numerose preparazioni di farmaci anti-infiammatori non steroidei

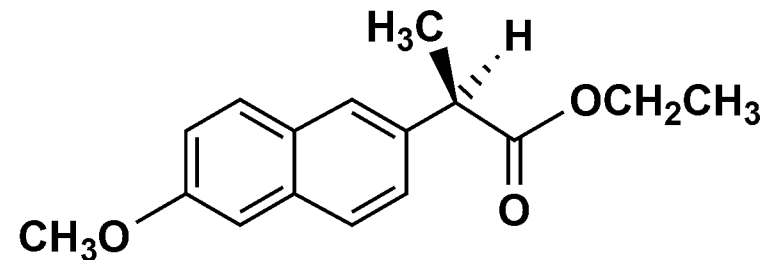


Estere etilico dell' (S)-naprossene
(idrolizzabile dall'enzima esterasi)

esterasi



(S)-naprossene

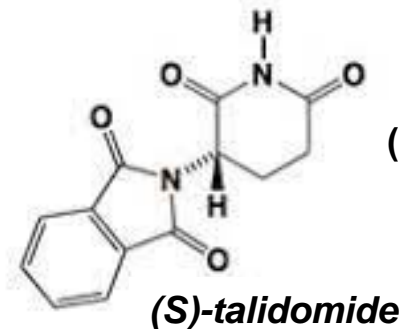
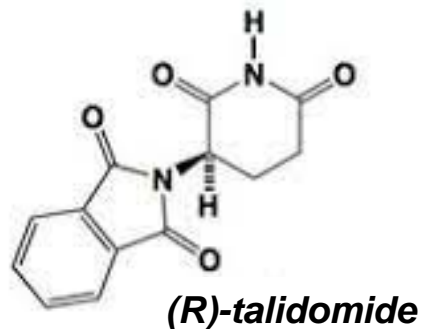


Estere etilico dell' (R)-naprossene
(non idrolizzabile dall'enzima esterasi)

esterasi

(no reazione)

sedativo, anti-nausea



teratogeno
(~10000 casi di neonati
focomelici o amelici
negli anni 1950-60)