

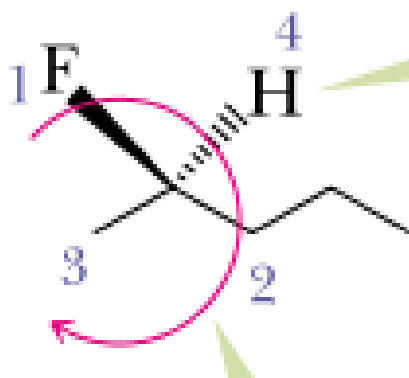
# Lezione 16

# Come stabilire la configurazione R o S senza ruotare le molecole

Prima possibilità: Il gruppo a priorità minore è **già diretto lontano da te**.

Si possono leggere gli altri tre gruppi nell'ordine dalla priorità più alta a quella più bassa.

La configurazione osservata è quella corretta.



il gruppo a priorità minore è già diretto lontano da te

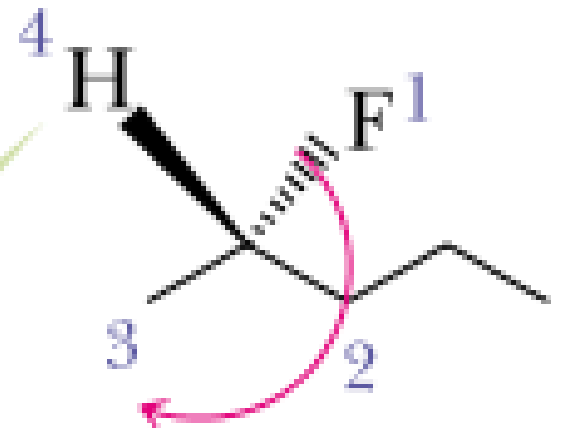
(*R*)-2-Fluoropentano

## Seconda possibilità: Il gruppo a priorità minore è diretto verso di te.

La formula prospettica presenta il gruppo a priorità più bassa legato allo stereocentro tramite un cuneo pieno

Leggi la priorità degli altri tre gruppi, ma **assegna la configurazione opposta** a quella che si ricava dalla lettura.

il gruppo a priorità minore è diretto verso di te

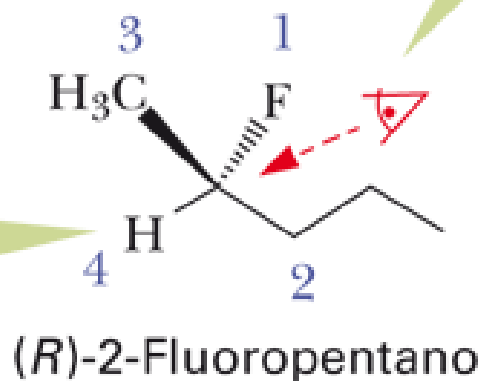


## Terza possibilità: Il gruppo a priorità minore è **sul piano della pagina**.

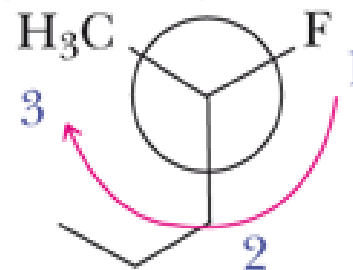
- 1) guarda il carbonio chirale dal lato opposto all'atomo con priorità più bassa.
- 2) Disegna la proiezione di Newman

guarda verso il basso il legame con il gruppo che si allontana da te e disegna una proiezione di Newman della molecola. Leggi la configurazione R/S nella proiezione di Newman

il gruppo a minore priorità è sul piano della pagina

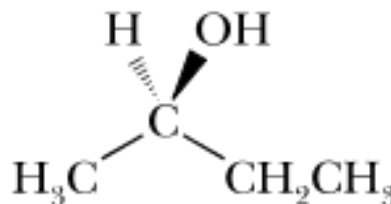
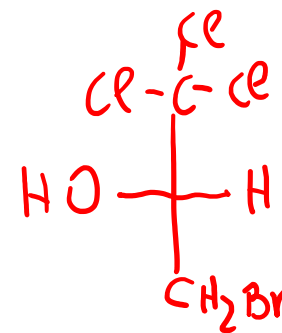


l'H è sul retro della proiezione di Newman

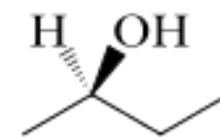


# Rappresentazione di FISHER

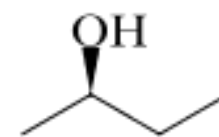
- Rappresentazione tetraedrica
  - Cuneo pieno
  - Cuneo tratteggiato



(2)

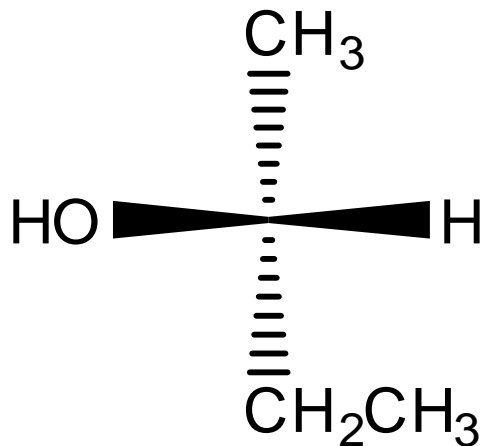


(3)

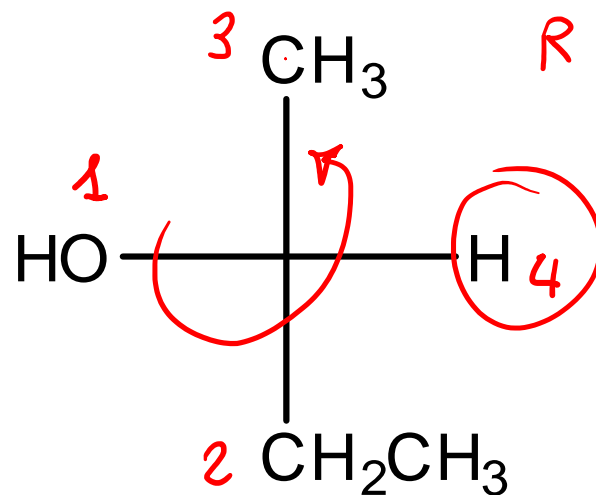


(4)

Oppure  
**La croce di Fisher**

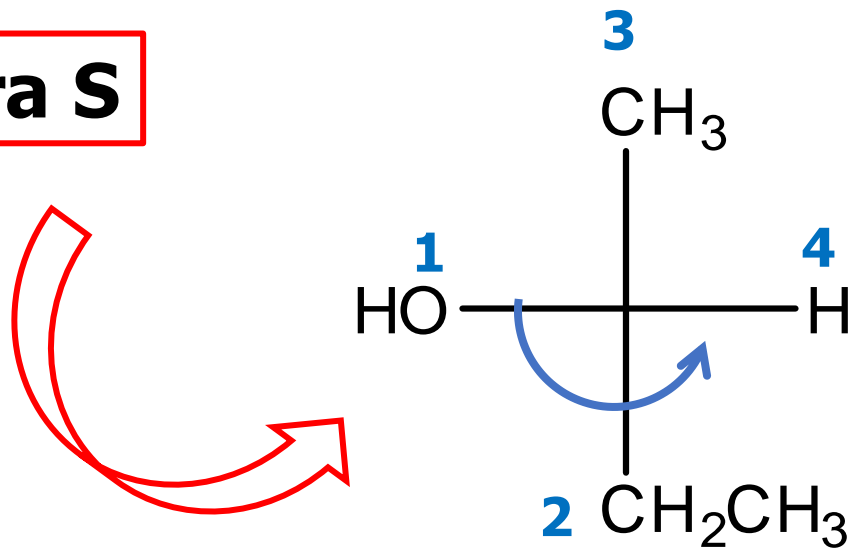


≡



- Dare la priorità ai sostituenti e **annotare se il gruppo a priorità 4** è sulla linea orizzontale o verticale
- Se «4» è **sulla linea verticale**: la configurazione R o S è data dal senso della lettura «1-2-3»
- Se «4» è **sulla linea orizzontale**: punta verso l'alto (**verso di noi**): la configurazione R o S è **l'opposto** del senso della lettura «1-2-3»

**Sembra S**



**....ma è R**

# Composti con più centri chirali

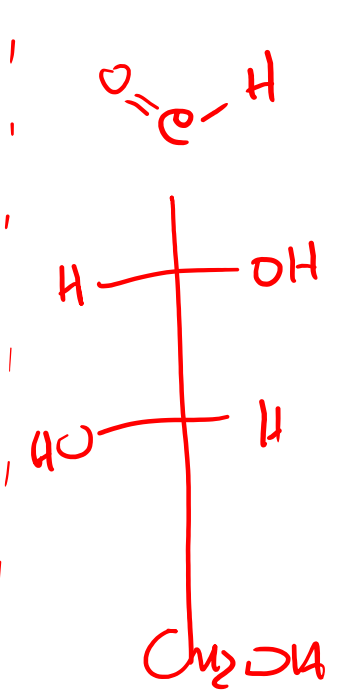
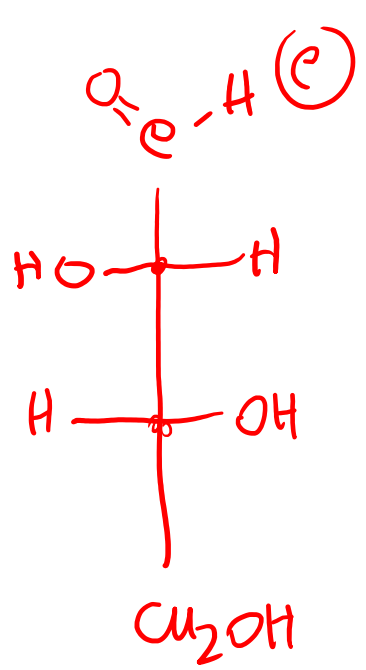
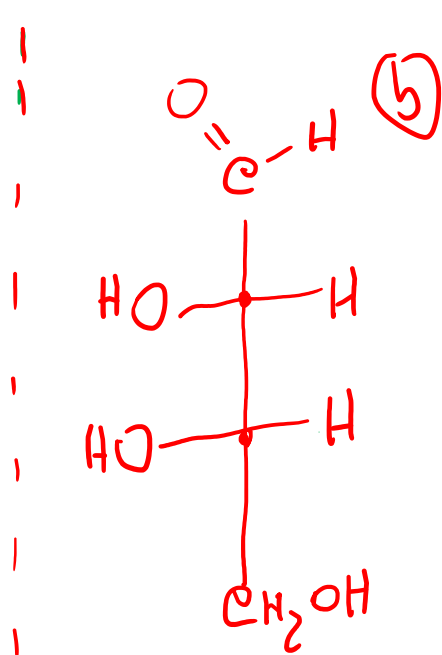
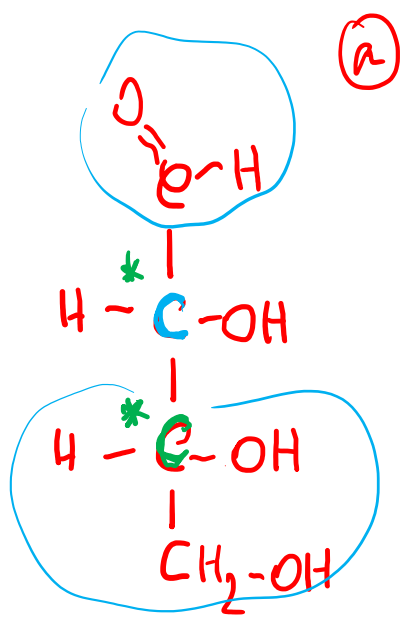
## la regola $2^n$

Per una molecola con  $n$  stereocentri, il numero massimo di stereoisomeri possibili è  $2^n$ .

Infatti:

- una molecola con un solo stereocentro:  $2^1 = 2$  stereoisomeri (una coppia di enantiomeri  $R,S$ ).
- una molecola con due stereocentri:  $2^2 = 4$  stereoisomeri.
- una molecola con tre stereocentri, sono possibili  $2^3 = 8$  stereoisomeri ....

Gli stereoisomeri sono suddivisi in Enantiomeri e Diastereoisomeri

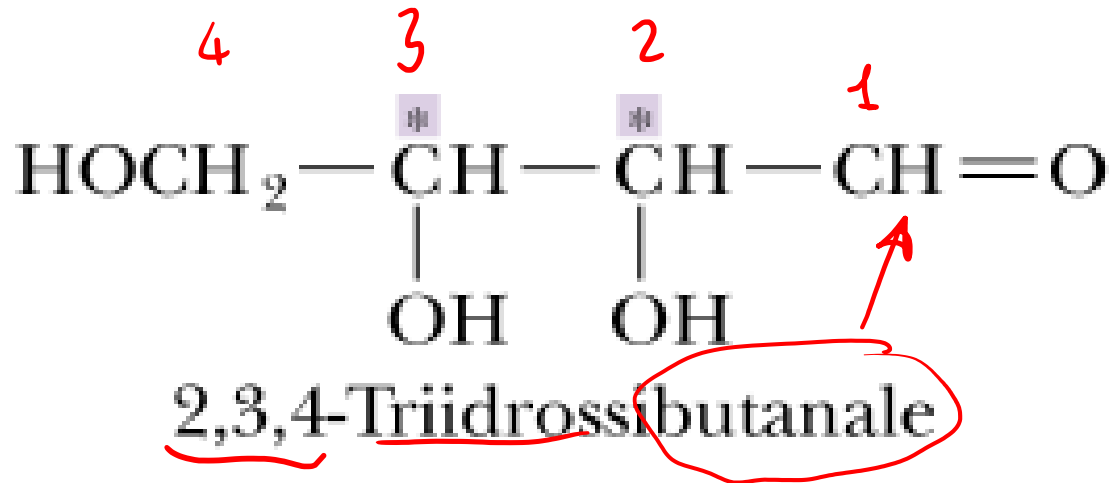


ENANTIOMEROS      DIASTEREOISOMEROS      ENANTIOMEROS  
 DIASTEREOMEROS

## Composti con più centri chirali

Esempio: il 2,3,4-triidrossibutanale.

Due stereocentri \*

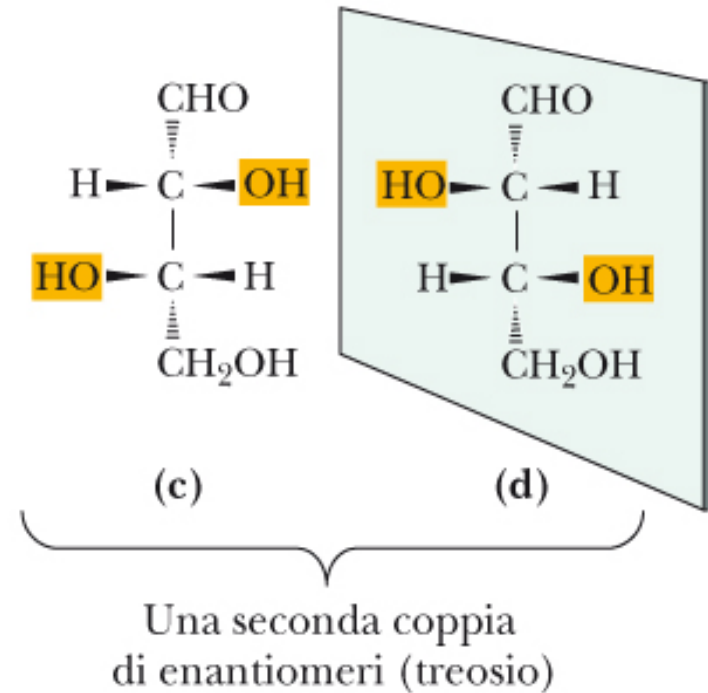
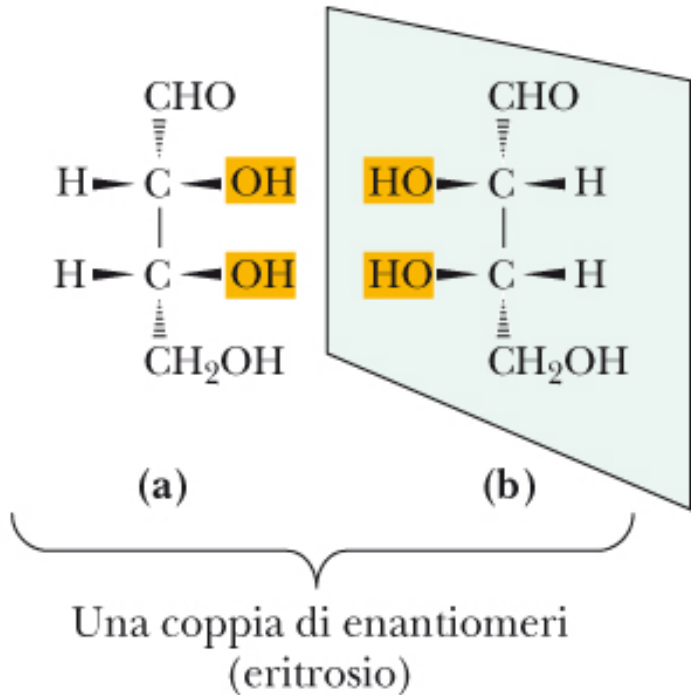


Numero possibile di stereoisomeri è  $2^2 = 4$

Quali sono?

# Composti con più centri chirali

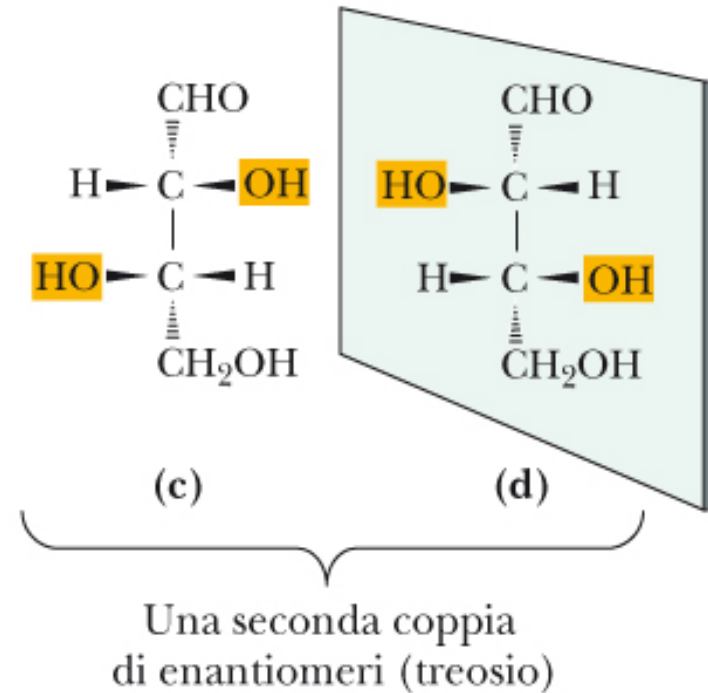
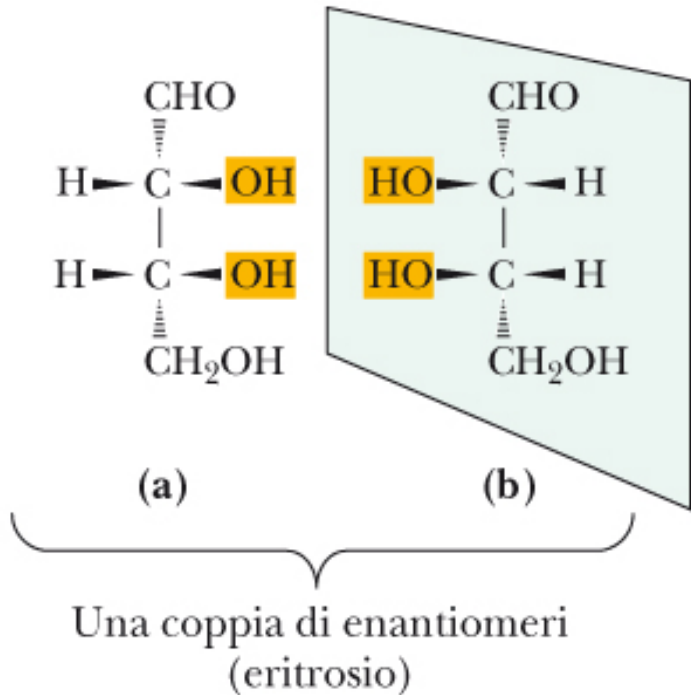
Esempio: il 2,3,4-triidrossibutanale.



**(a)** e **(b)**  $\Rightarrow$  coppia di enantiomeri.

**(c)** e **(d)**  $\Rightarrow$  coppia di enantiomeri.

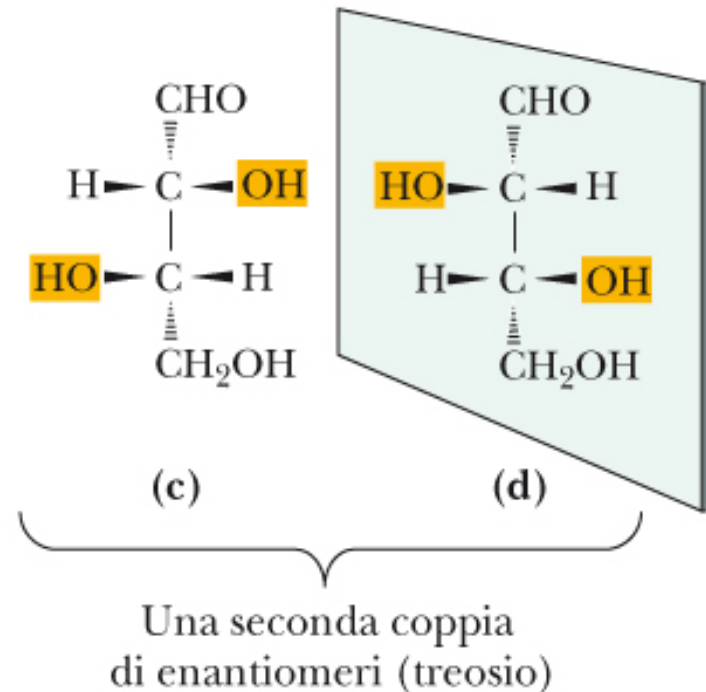
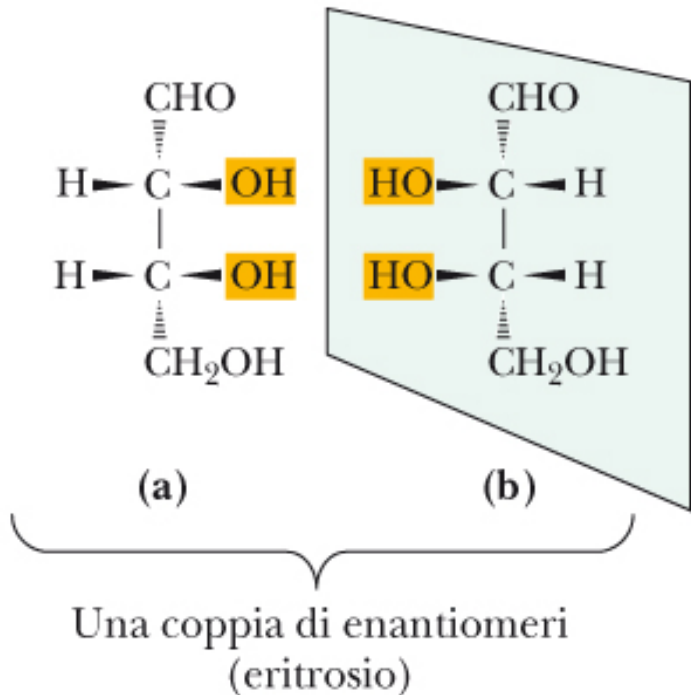
# Composti con più centri chirali



**(a) è diastereoisomero di (c) o (d)**

**(c) è diastereoisomero di (a) o (b)**

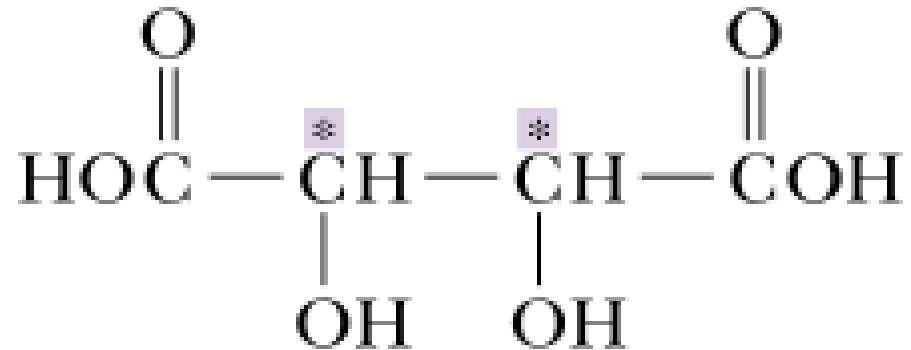
## Composti con più centri chirali



**I diastereoisomeri** non sono enantiomeri:  
differiscono per un (o più) centro chirale  
e non sono immagini speculari

## Composti con più centri chirali

Esempio: l'acido tartarico



Acido 2,3-diidrossibutandioico  
(Acido tartarico)

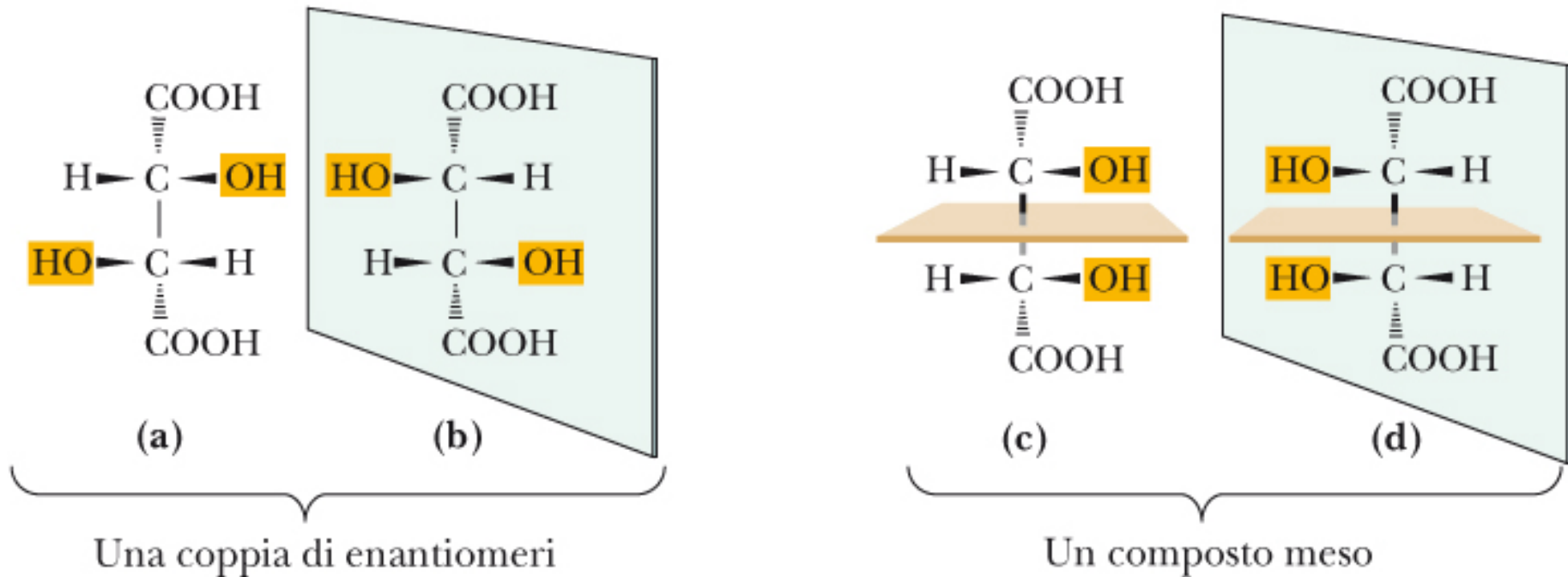
Regola  $2^n$ ,

Massimo numero possibile di stereoisomeri è  $2^2 = 4$ .

In realtà **ne esistono solo tre!**

## Composti con più centri chirali

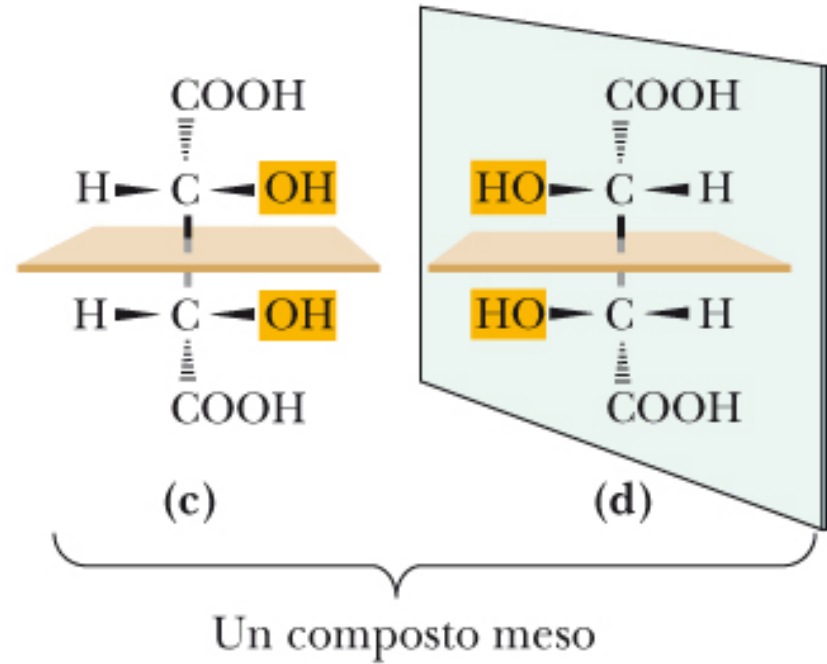
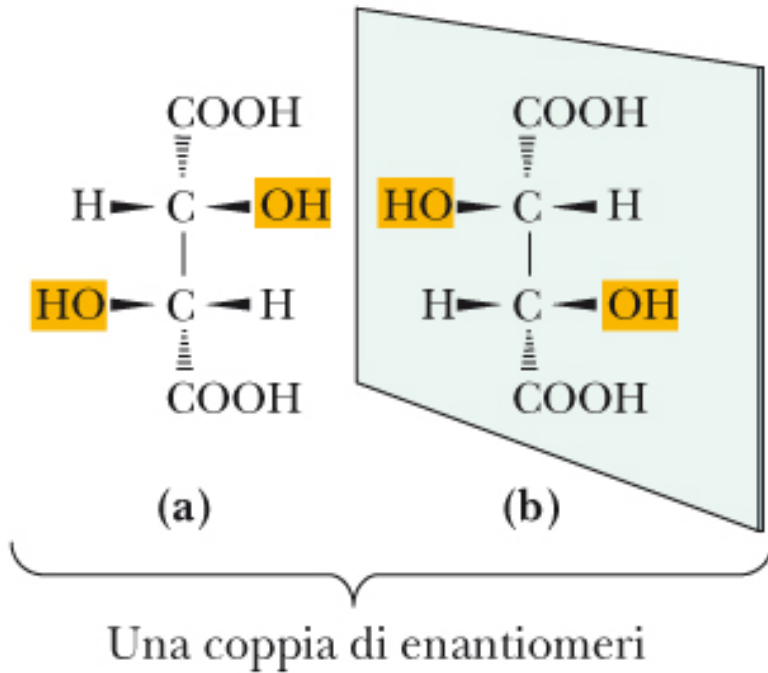
Esempio: l'acido tartarico



Le strutture (a) e (b) sono immagini speculari **non sovrapponibili**: sono una coppia di enantiomeri.

Le strutture (c) e (d) sono immagini speculari, **ma sono sovrapponibili**. Basta ruotare (d) di  $180^\circ$  ed è identica a (c).

## Composti con più centri chirali

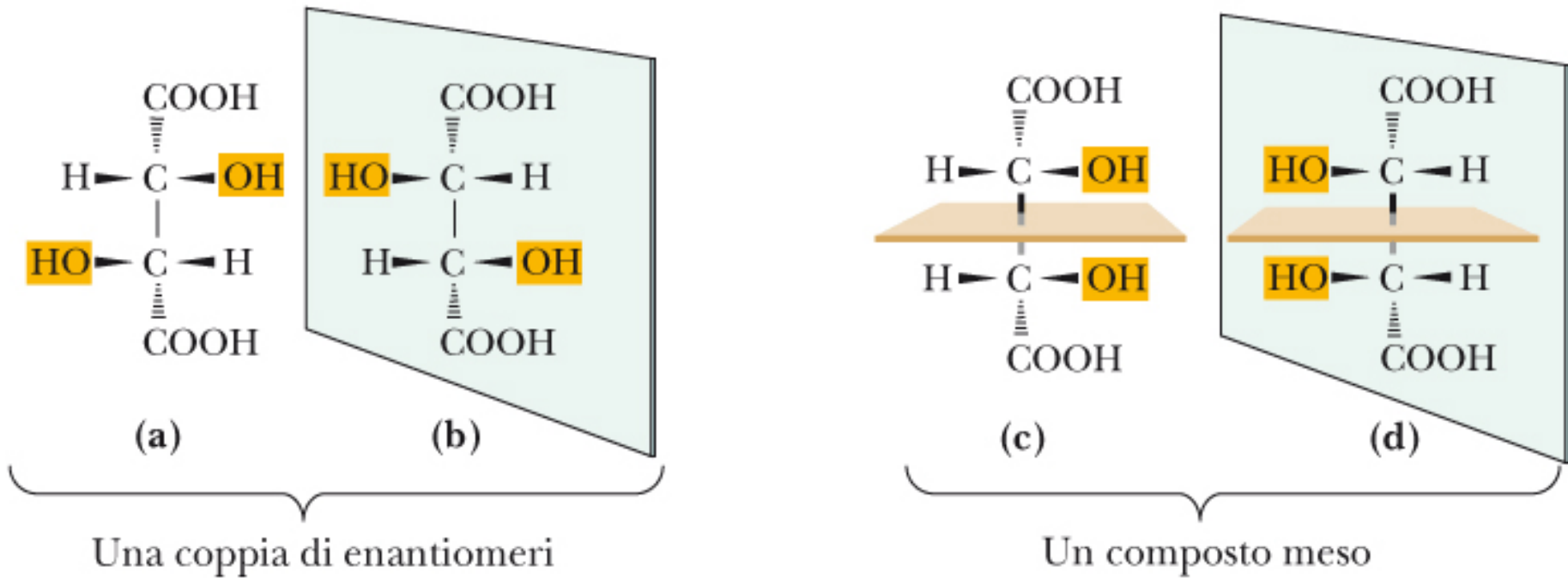


(c) è **achirale** perché possiede un **piano di simmetria** che divide la molecola in due parti

(c) o (d) è chiamato **composto meso**.

# Composti con più centri chirali

Esempio: l'acido tartarico



**Un composto meso è un composto achirale pur possedendo due o più stereocentri.**

## Quali sono le proprietà degli stereoisomeri?

Gli **enantiomeri** hanno identiche proprietà chimiche e fisiche nell'ambiente achirale.

Gli enantiomeri dell'acido tartarico hanno:  
stesso punto di fusione,  
stesso punto di ebollizione,  
stessa solubilità in acqua e altri solventi comuni,  
stesso valore di  $pK_a$  (costante di ionizzazione acida)  
stesse reazioni acido-base.

**Per cosa differiscono?**

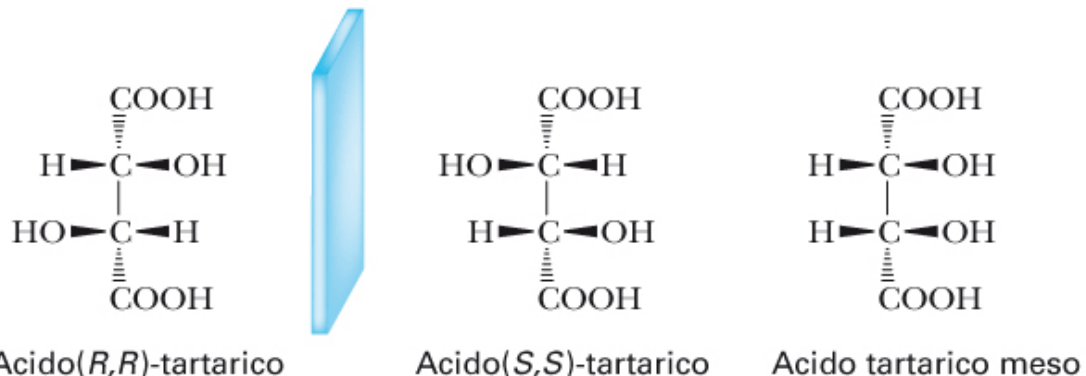
# Quali sono le proprietà degli stereoisomeri?

Gli **enantiomeri** differiscono per **l'attività ottica**: la capacità di ruotare il piano della luce polarizzata.

I **diastereomeri** hanno **sempre** proprietà chimiche e fisiche differenti

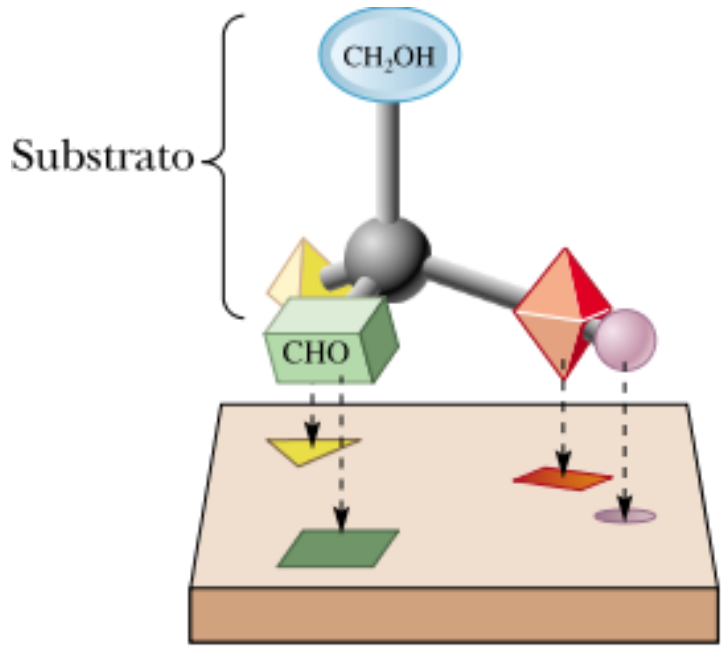
# Quali sono le proprietà degli stereoisomeri?

**TABELLA 6.1** Alcune proprietà fisiche degli stereoisomeri dell'acido tartarico



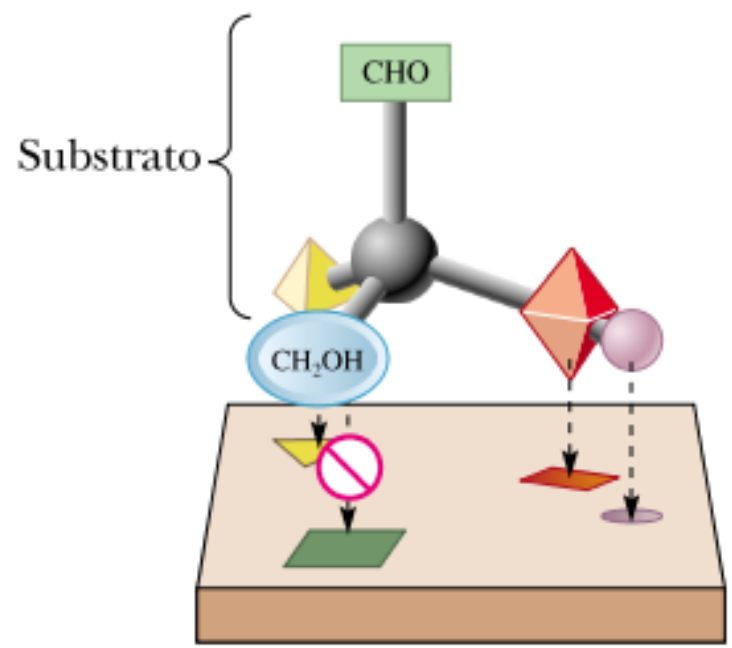
Rotazione specifica*	+12.7	-12.7	0
Punto di fusione (°C)	171-174	171-174	146-148
Densità a 20°C (g/cm <sup>3</sup> )	1.7598	1.7598	1.660
Solubilità in acqua a 20°C (g/100 mL)	139	139	125
p <i>K</i> <sub>1</sub> (25°C)	2.98	2.98	3.23
p <i>K</i> <sub>2</sub> (25°C)	4.34	4.34	4.82

- Gli enzimi sono catalizzatori chirali
- Interazioni tra il substrato e il sito di legame
- Un enzima può distinguere tra una molecola ed il suo enantiomero



Superficie enzimatica

Questo enantiomero della gliceraldeide interagisce con i tre siti specifici di legame sulla superficie dell'enzima.



Superficie enzimatica

Questo enantiomero della gliceraldeide non riesce ad interagire con tutti e tre i siti di legame.