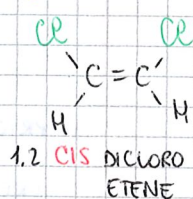
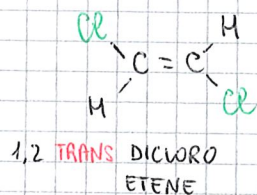
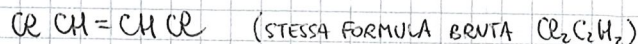


CAPITOLO 4 - Stereochimica

L'isomeria geometrica è limitata agli ALENEN e ai COMPOSTI CICLICI perché risulta dalla rigidità delle molecole: infatti, è causa dell'E richiesta per spezzare un doppio legame, gli atomi legati ad un legame π hanno posizione ben definita.



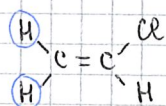
entrambi descrivibili come



non sono isomeri di struttura perché entrambi hanno gli atomi disposti nello stesso ordine e hanno la stessa formula molecolare.

Sono STEREOISOMERI ossia molecole con la stessa struttura ma diverse disposizione degli atomi nello SPAZIO.

Perché vi siano stereoisomeri è necessario che siano diversi gli atomi legati ai C π .



non porta ad alcun isomero geometrico.

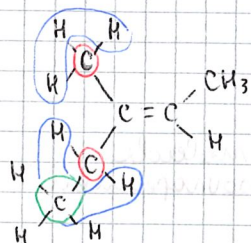
Nomenclature (E), (Z)

Mel caso in cui gli atomi (o i gruppi) legati ai C π siano 4 diversi? Come si stabilisce se è cis o TRANS la molecola?

Il sistema (E)(Z) assegna delle priorità ai gruppi disposti attorno ogni atomo e da queste se le priorità sono cis si dice (Z), se invece sono trans si dice (E).

La priorità viene assegnata in base a:

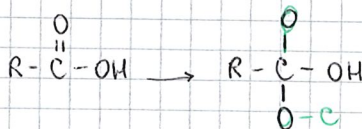
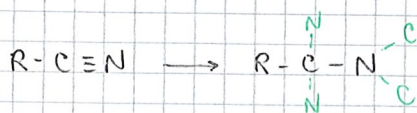
- il numero atomico: il Cl è prioritario rispetto al F
- il numero isotopico: la massa più elevata ha priorità maggiore $\text{T} > \text{D} > \text{H}$; $\text{C}_{14} > \text{C}_{12}$
- se due atomi sono identici la priorità deriva dagli atomi vicini ad essi secondo ①



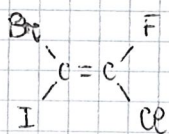
Il secondo C assegna la priorità al C in basso rispetto al legame π formando così uno stereoisomero (E).

(E) 3 metil 2 pentene

- atomi con doppi o tripli legami si considerano legati allo stesso numero di atomi con legami semplici



Questo sistema di nomenclature si chiama Cahn-Ingold-Prelog



le priorità sono: a destra per Cl e a sinistra per I. La molecola è quindi

(Z) 1 cloro 1 fluoro 2 iodo 2 bromo etene

(Z) 1 bromo 2 cloro 2 fluoro 1 iodo etene

- Isomeria geometrica nei composti ciclici

La stereoisomeria abbiamo detto essere dovuta all'impedimento della rotazione attorno al legame π ; nel caso dei composti ciclici, dove possono non esserci doppi legami, esiste ugualmente la stereoisomeria perché i sostituenti sono impossibili da ruotare intorno ai legami σ . Quindi se due gruppi sostituenti si trovano rispetto al piano del ciclo sopra o sotto otteniamo forme *cis* e *trans* di un anello.



questo è il *trans* 2 metil 1 cicloesano

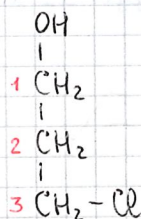
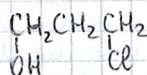


cis 2 metil 1 cicloesano

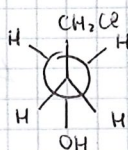
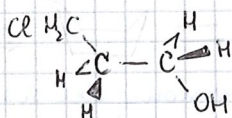
- Conformazioni dei composti ciclici

In questi composti è possibile la rotazione lungo il legame σ e quindi le posizioni possibili sono moltissime. Per rappresentarle si impiegano 3 tipi di formule: 3d, e sfere e bastoncini, proiezioni di Newman. La proiezione di Newman è la proiezione frontale di due soli atomi di una molecola.

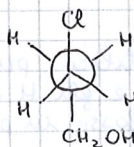
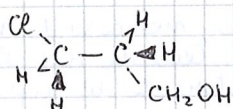
Descriviamo il 3 cloro 1 propanolo



descriviamo prima
1 e 2



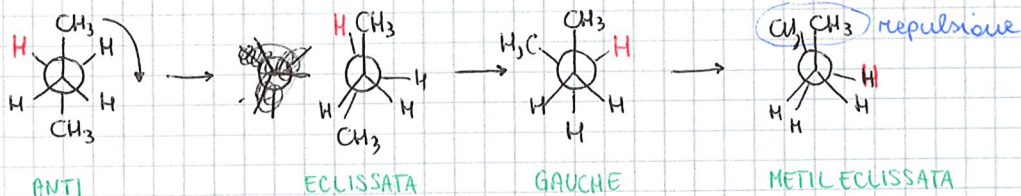
e quindi 2 e 3



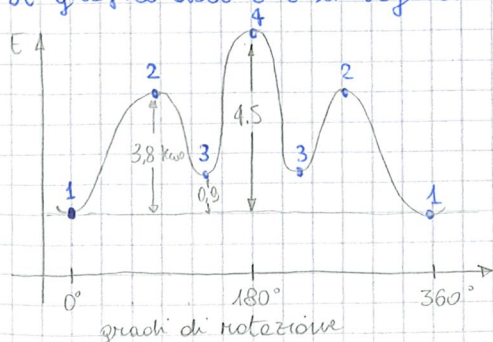
La rotazione intorno al legame σ porta a numerose conformazioni; le strutture che si formano si chiamano *conformazioni*.

I conformeri appena disegnati sono quelli sfalsati, ma ne esistono anche di altri tipi.

Consideriamo il butano $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$ lungo una sua rotazione sul legame $\text{C}_2 - \text{C}_3$.



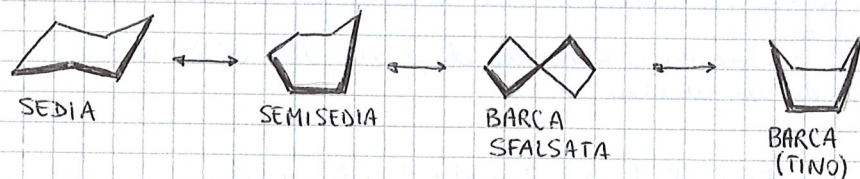
Il grafico dell'E è il seguente



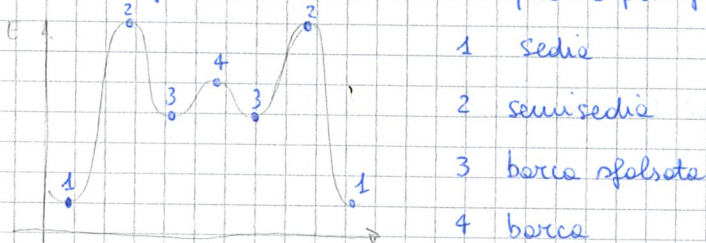
- 1 configurazione ANTI
- 2 configurazione ECLISSATA
- 3 configurazione GAUCHE
- 4 configurazione METILECLISSATA

- I conformeri del cicloesano

Il cicloesano (C_6H_{12}) ha 4 conformeri nei quali può flettersi e trasformarsi



La conformazione a sedia è quella più favorita e disegnando un grafico:

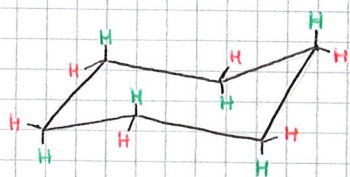


Poiché la conformazione a sedia è quella più stabile e' lento aspettarsi che le quasi totalità di molecole di cicloesano siano in questa forma.

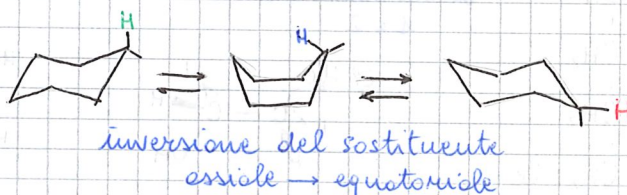
- Sostituenti equatoriali e assiali

Immaginiamo che la configurazione a sedia sia grossolanamente un piano e consideriamo gli atomi di H legati ad ogni carbonio: uno dei due sarà lungo il piano, l'altro perpendicolare. Il primo si chiama **idrogeno equatoriale**, il secondo **idrogeno assiale**. Nel passaggio da un conformero all'altro, le posizioni si invertono.

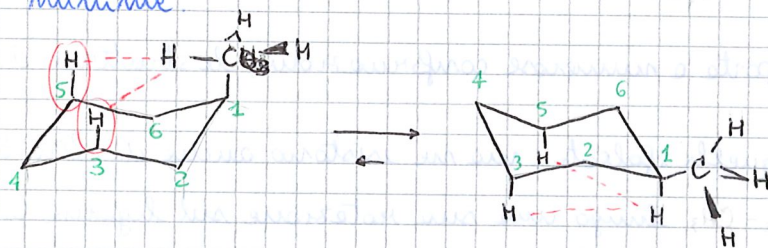
Graficamente



H idrogeni assiali
H idrogeni equatoriali



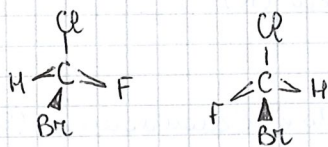
Se al posto di un H ci fosse un gruppo metilico, più voluminoso, nel caso di metile equatoriale le ci sarebbero repulsioni fra il metile e gli H assiali vicini. Queste repulsioni si chiamano **interazioni 1,3 diaassiali**; se il metile fosse in posizione equatoriale le repulsioni sarebbero minime.



Nel secondo disegno si mostrano le repulsioni equatoriali minori rispetto alle assiali

- Chiralità

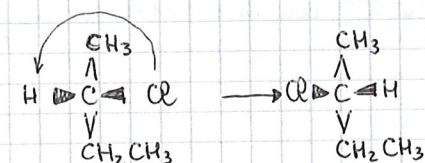
Un qualsiasi oggetto che non può sovrapporsi alla propria immagine si definisce **chirale**. Nel caso delle molecole, per essere chirali non devono avere un piano di simmetria. Una molecola e la sua immagine speculare sono lo stesso composto, mentre una coppia di molecole chirali una immagine dell'altra si definiscono **enantiomeri**.



Sono una coppia di enantiomeri

- carboni chirali -

La presenza di un atomo di C ibridato sp^3 legato a 4 atomi diversi è indice di chiralità. Un C di questo tipo si dice **carbonio stereogenico**. Scambiando di posto due gruppi legati al C stereogenico si cambia da un enantiomero all'altro.

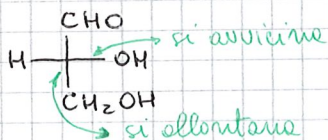


ENANTIOMERI

- Proiezioni di Fischer

Servono per rappresentare schematicamente la stereodisposizione degli atomi legati al C stereogenico.

Partiamo considerando la molecola stesa sul piano dove scriviamo e la disegniamo con tutti i gruppi eclissati mettendo, secondo un ordine di priorità, il gruppo principale in alto; ogni intersezione è un centro stereogenico e le linee orizzontali si considerano avvicinarsi all'osservatore e quelle verticali allontanarsi.



- Assegnazione delle configurazioni: il Sistema (R)-(S)

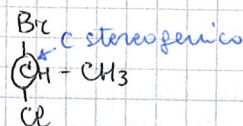
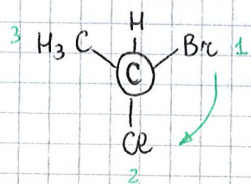
Due enantiomeri hanno le stesse proprietà fisico-chimiche tranne 2: l'interazione con altre molecole chirali e l'interazione con la luce polarizzata. Le molecole che derivano da una coppia di enantiomeri ruotano il piano della luce polarizzata di un valore uguale in modulo ma opposto in segno in modo che la miscela sia neutra.

Come assegnare ad un enantiomero la forma (+) o (-)?

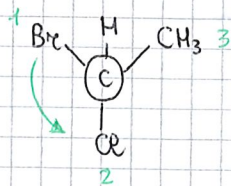
Si usa la scala di priorità del sistema (E) (Z) per gli stereoisomeri in questo modo:

- 1) Disporre i 4 atomi/gruppi secondo le priorità del sistema (E) (Z)
- 2) Presentare la molecola con il gruppo di minore priorità posto posteriormente
- 3) Identificare il gruppo con massima priorità e disegnare una freccia verso il gruppo immediatamente inferiore.
- 4) Se la freccia è in senso orario la configurazione è (R), altrimenti è (S)

Proviamo con il 1 bromo 1 cloro etano



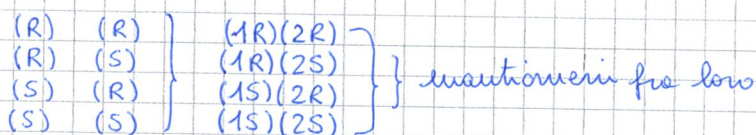
La freccia è oraria quindi questo è l'enantiomero (R).



La freccia è antioraria quindi questo è l'enantiomero (S).

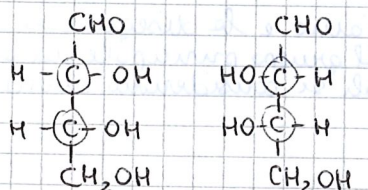
- composti con più carboni stereogenici

Mel caso in cui più atomi di C fossero stereogenici si avrebbero le combinazioni delle due soluzioni (R) e (S) con un massimo di coppie enantiomere pari a 2^n con $n = C$ stereogenici. Quindi per una molecola a 2 C stereogenici si avrà:



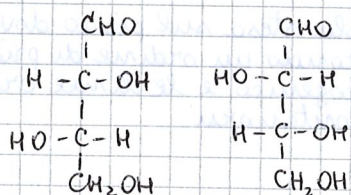
- diastereomeri

Il 2,3,4 triidrossibutanoale ha 4 stereoisomeri: (2R,3R) e (2S,3S) enantiomeri e (2R,3S) e (2S,3R) enantiomeri.



(2R,3R) (2S,3S)

enantiomeri



(2R,3S) (2S,3R)

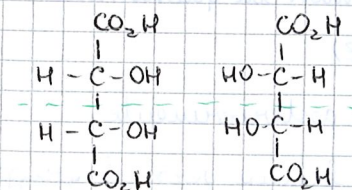
enantiomeri

Questa coppia non sono enantiomeri. Incrociando le coppie di stereoisomeri ad esempio (2S,3S) e (2S,3R) non si ottengono enantiomeri. Queste coppie si dicono **diastereomeri**.

Le coppie di stereoisomeri non enantiomeri sono diastereomeri e quindi anche gli isomeri di struttura sono diastereomeri.

- [composti meso]

Esistono casi in cui il numero di stereoisomeri è inferiore a 2^n perché una coppia di enantiomeri è in realtà uno stesso composto.



enantiomeri?

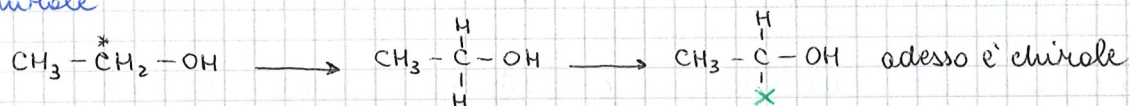
Se ruotiamo di 180° otteniamo lo stesso composto.

La molecola ha un piano di simmetria interno che rende riconoscibile la forma Meso.

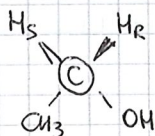
- Molecole Prochirali

In questo modo si definiscono tutte quelle molecole in cui la sostituzione di un gruppo porterebbe ad una molecola chirale.

L'etanol ha il C1 prochirale infatti sostituendo uno dei 2 H si otterrebbe una molecola chirale



La sostituzione di un H rispetto all'altro non e' indifferente perche' uno porterebbe allo enantiomero (R), l'altro all' (S) e quindi i due H sono indicati anche come H_S e H_R e si chiamano **enantiotopici**



- risoluzione di miscele racemiche

Una miscela racemica e' una miscela di enantiomeri in parti uguali. Per separarli la unica moda e' farli reagire con un'altra molecola chirale in modo che ottocini solo una forma e rimanga intatto l'altro.

Un esempio sono gli ENZIMI

Facendo reagire una molecola chirale con un'altre si formano dei diastereomeri che possono essere separati con metodi fisici