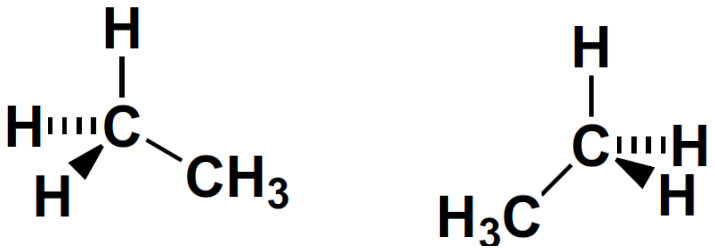
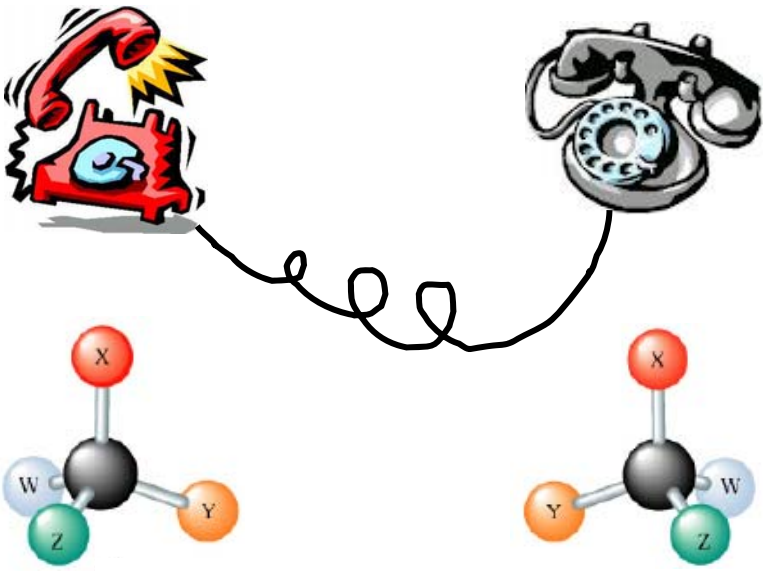
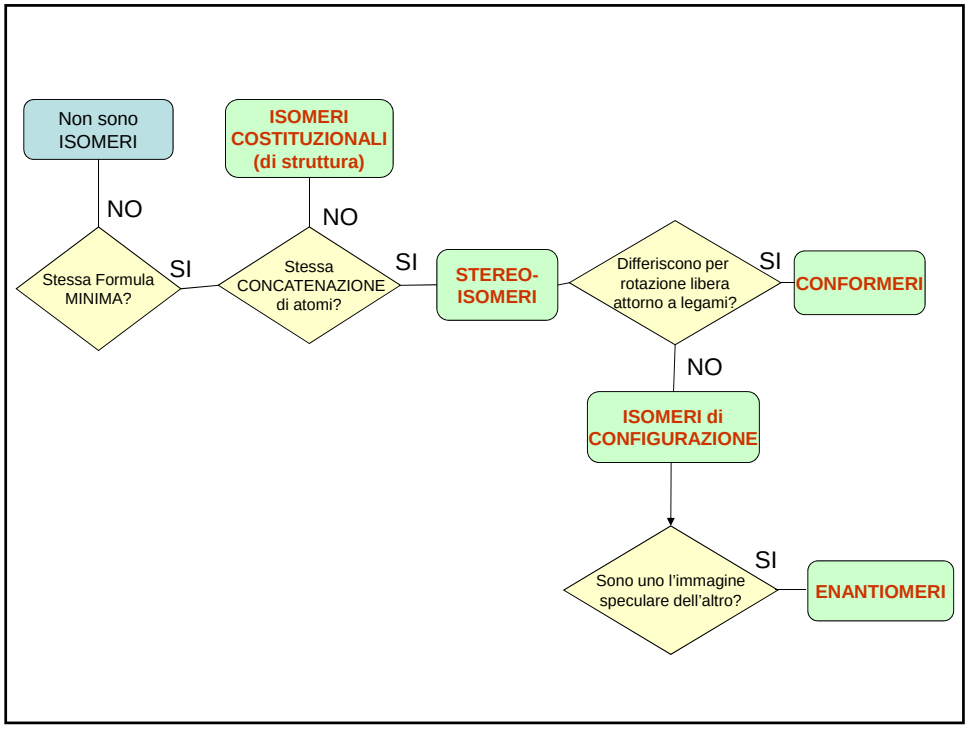
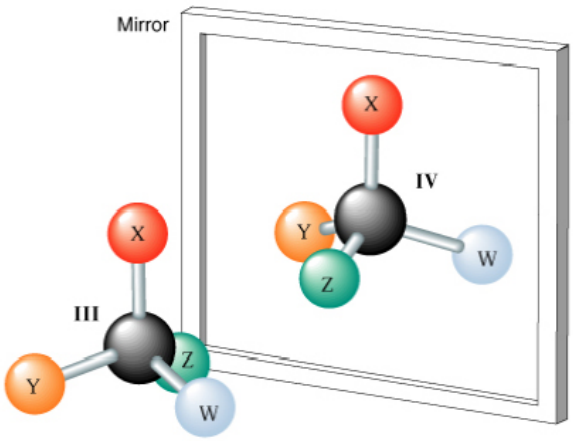

H
H
C
CH3
H
H
C
H
H3C
H


X
W
Y
Z
X
Y
W
Z

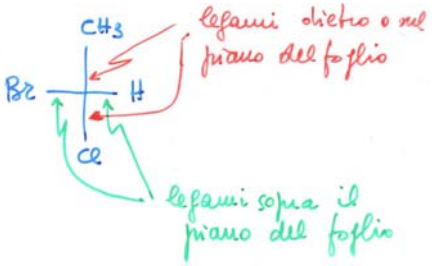


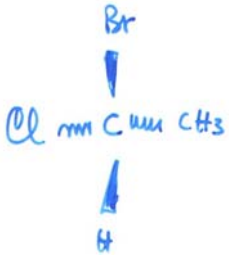
Enantiomeri

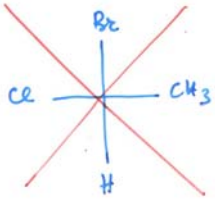


FORMULE PROIETTIVE DI FISCHER

(Nobel per la chimica 1902)







Hermann Emil Fischer, (1852-1919) Germany. 1902 recipient of the Nobel Prize in Chemistry.

La nomenclatura degli enantiomeri: il sistema (R.S)

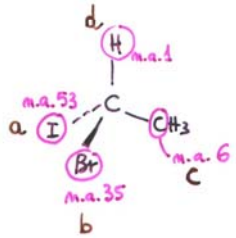
R.S. Cahn (Inghilterra) C.K. Ingold (Inghilterra) V. Prelog (Svizzera)

1. ORDINARE i quattro sostituenti dell'atomo asimmetrico in ordine di PRIORITA' mediante REGOLE DI SUCCESSIONE

REGOLA 1. la priorità è definita nella base del numero atomico.

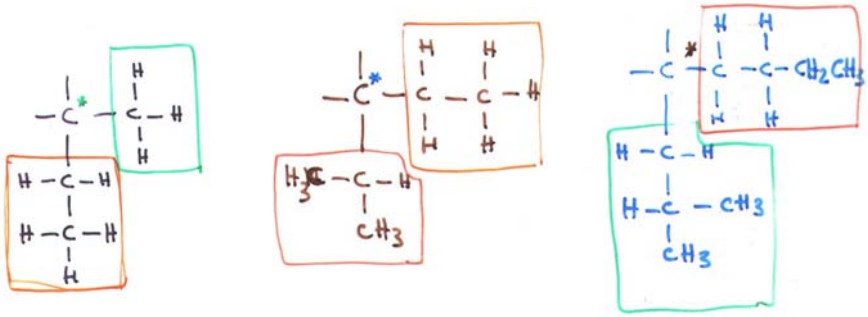
più alto il n.a., maggiore è la priorità.

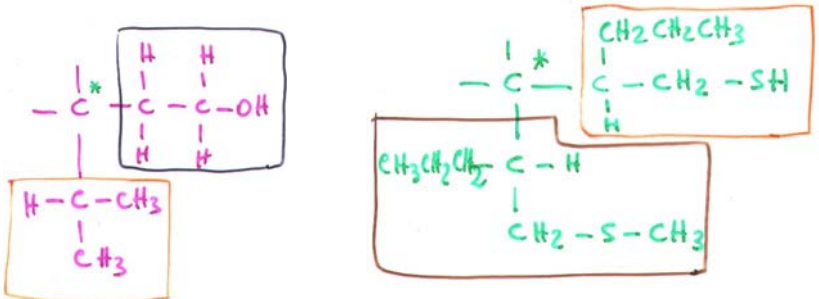
(a > b > c > d)

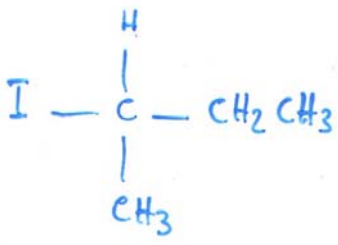


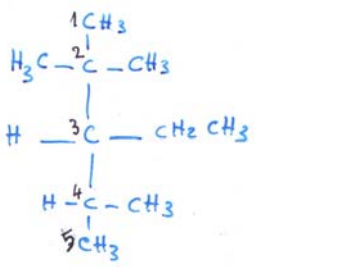
REGOLA 2. A parità di n. atomico, si prendono in considerazione i numeri atomici degli atomi successivi

La priorità si assegna al primo punto di differenza

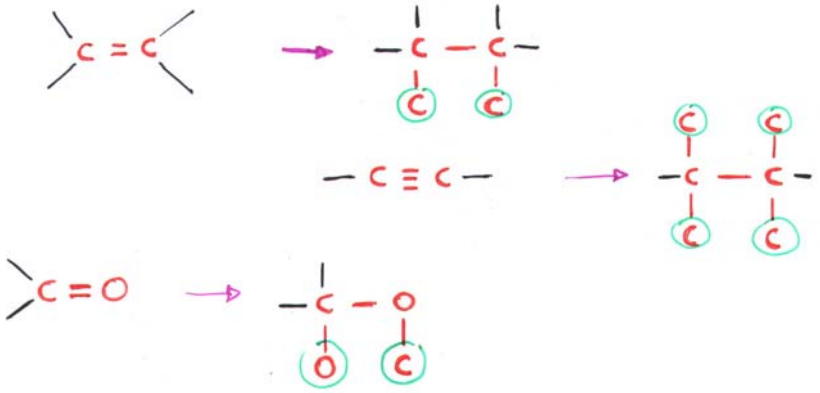


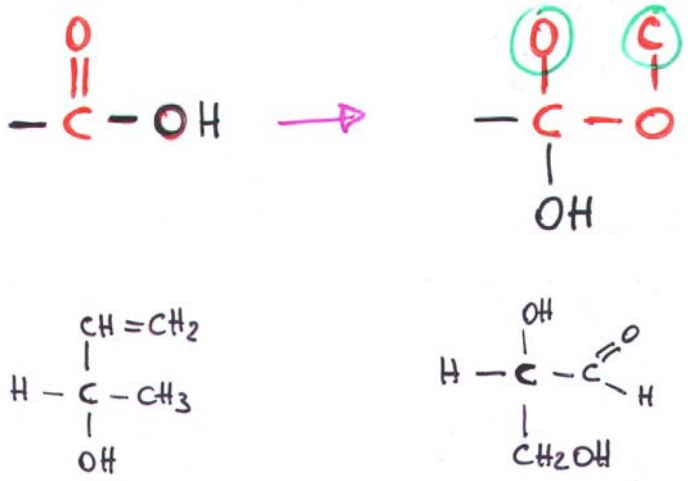






REGOLA 3. I doppi e i tripli legami si considerano come legami semplici raddoppiando o triplicando gli atomi che sono coinvolti.

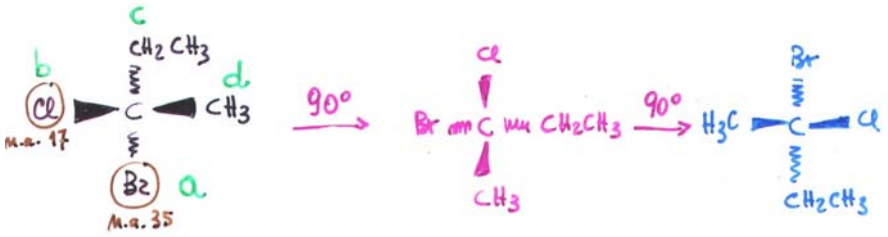


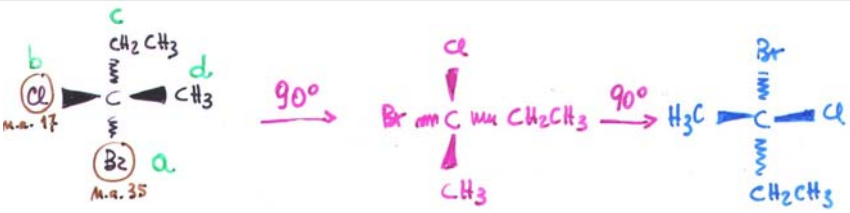


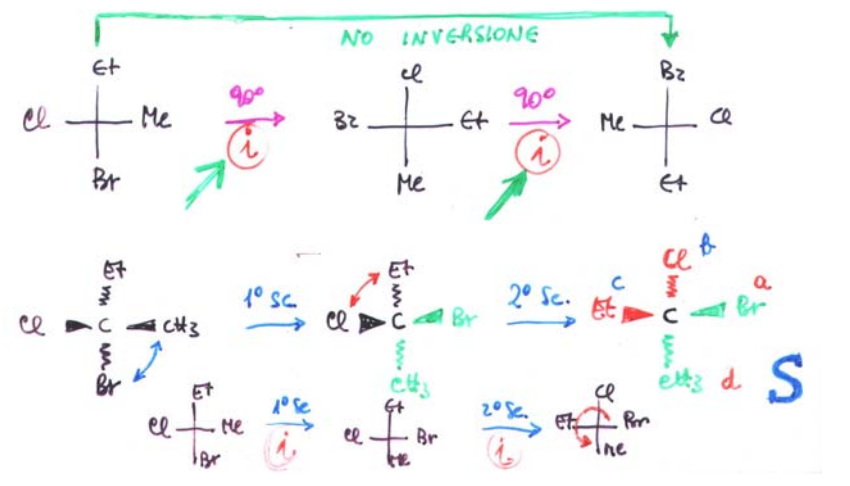
(2) Si dispone la molecola in modo che il sostituente a priorità più bassa si trovi lontano dall'osservatore (in alto o in basso nelle proiez. di Fischer).

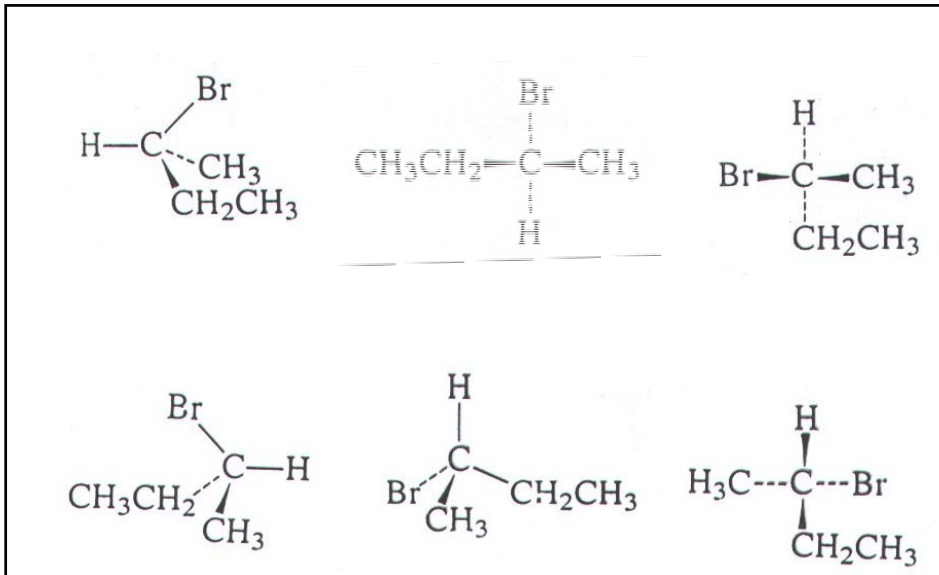
Se si passa da a b c in senso orario ⇒ R (rectus)

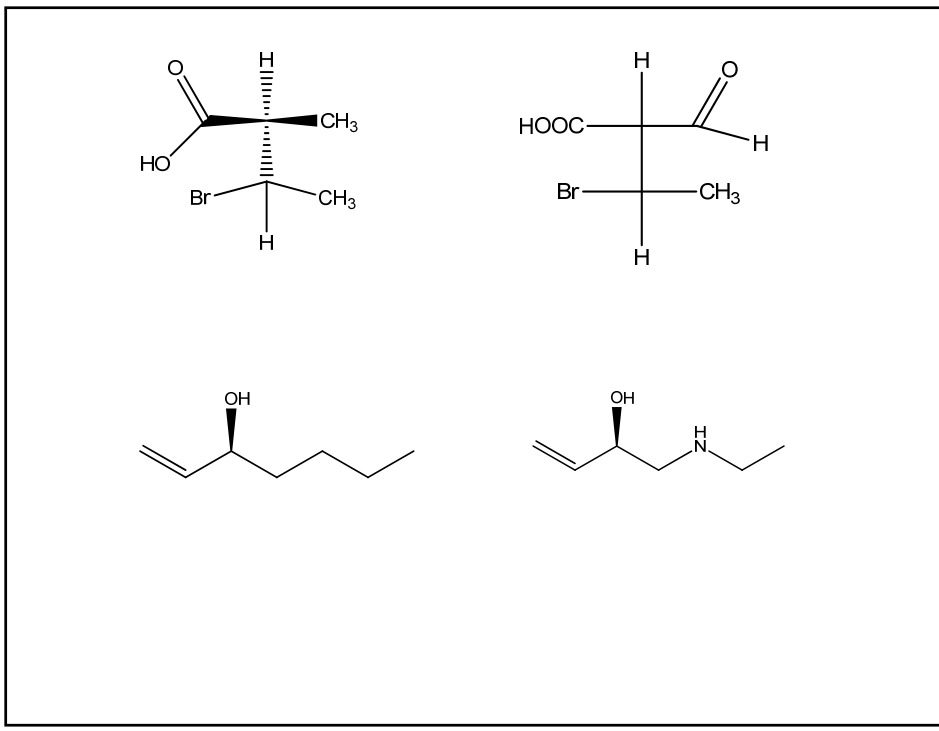
se in senso antiorario ⇒ S (sinister)

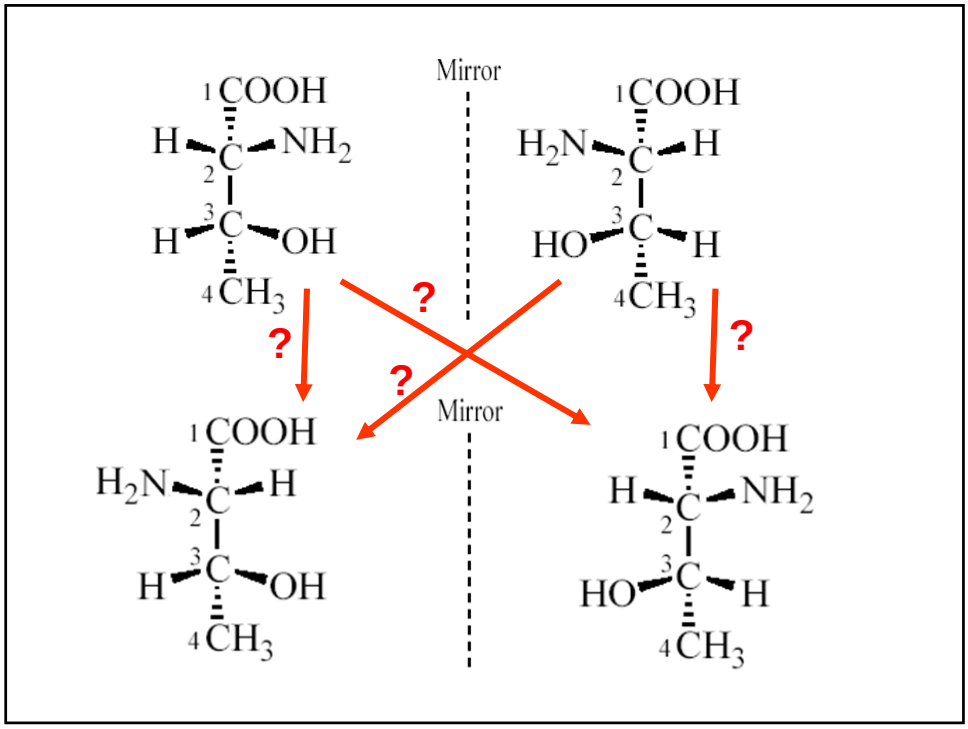


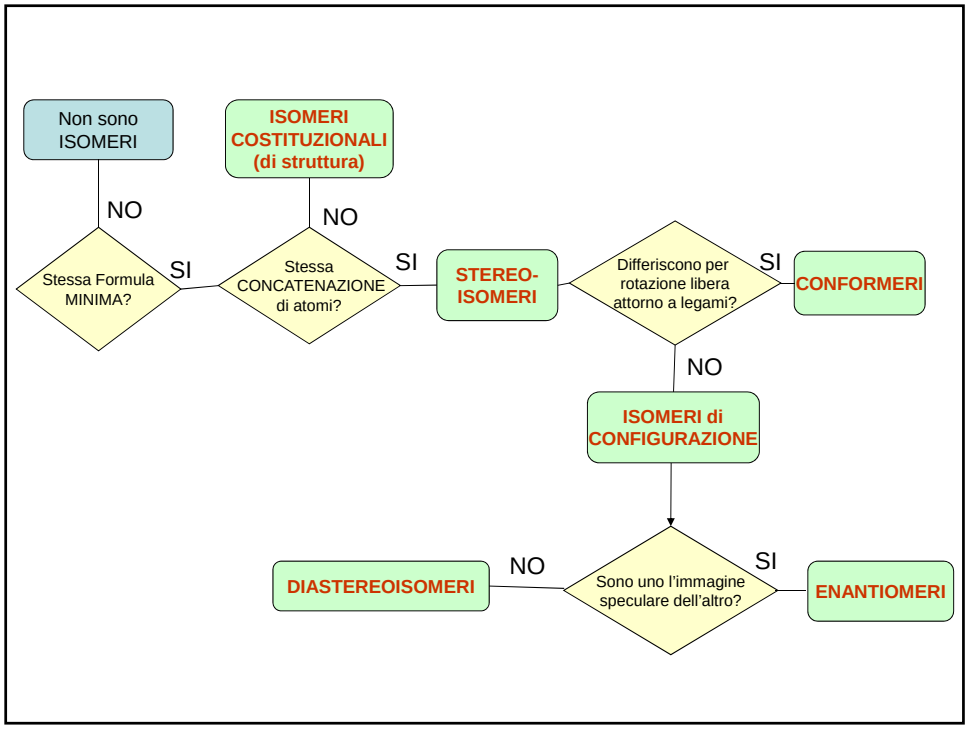





Br
H—C
CH3
CH2CH3
Br
CH3CH2—C—CH3
H
H
Br—C—CH3
CH2CH3
Br
C—H
CH3CH2
CH3
H
C
Br
CH2CH3
CH3
H
H3C---C---Br
CH2CH3

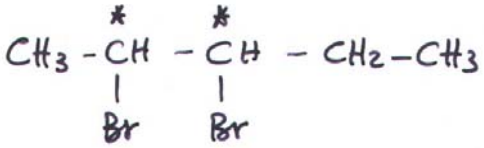

O
H
CH3
HO
Br
CH3
H
H
HOOC
O
H
Br
CH3
H
OH
OH
H
N

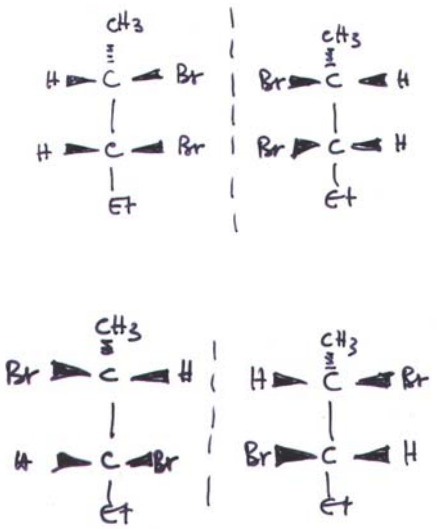

Mirror
Mirror
?
?
?
?


Non sono ISOMERI
ISOMERI COSTITUZIONALI (di struttura)
NO
NO
Stessa Formula MINIMA?
SI
Stessa CONCATENAZIONE di atomi?
SI
STEREO-ISOMERI
Differiscono per rotazione libera attorno a legami?
SI
CONFORMERI
NO
ISOMERI di CONFIGURAZIONE
DIASTEREOISOMERI
NO
Sono uno l'immagine speculare dell'altro?
SI
ENANTIOMERI

MOLECOLE CON PIU' DI UNO STEREOCENTRO:

I DIASTEREOISOMERI





4 stereoisomeri

4 diastereoisom.

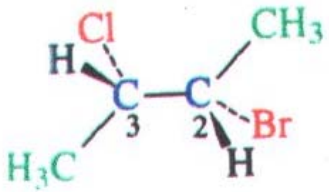
2 coppie di enantiom

n. stereoisomeri *di configurazione*

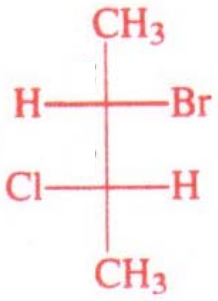
1 C* = 2^1 = 2^1

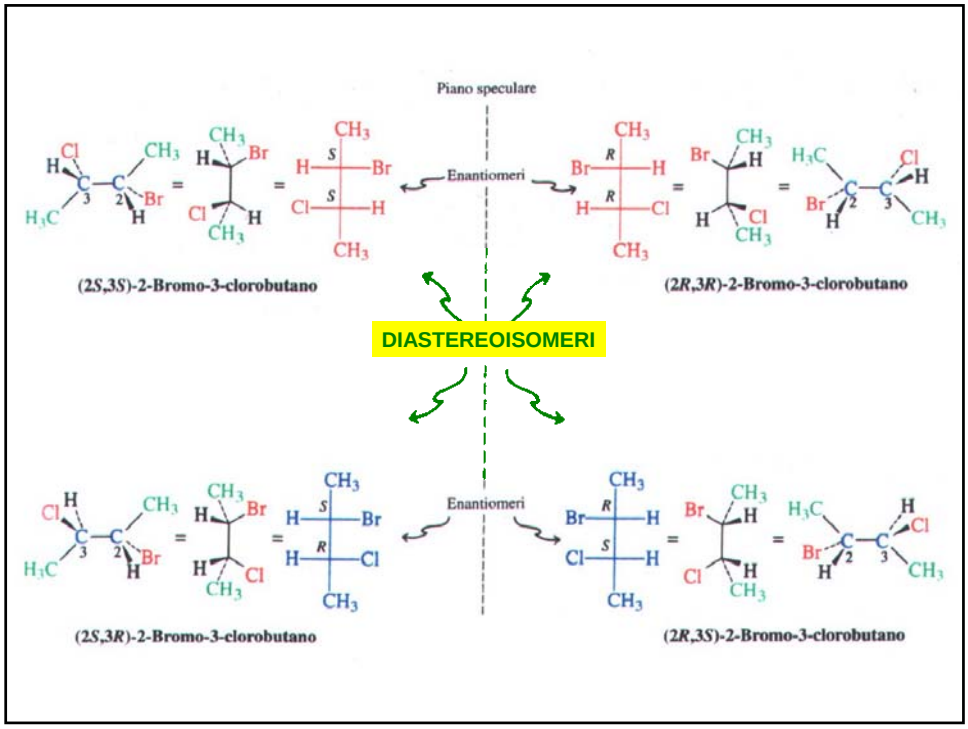
2 C* = 4 = 2^2

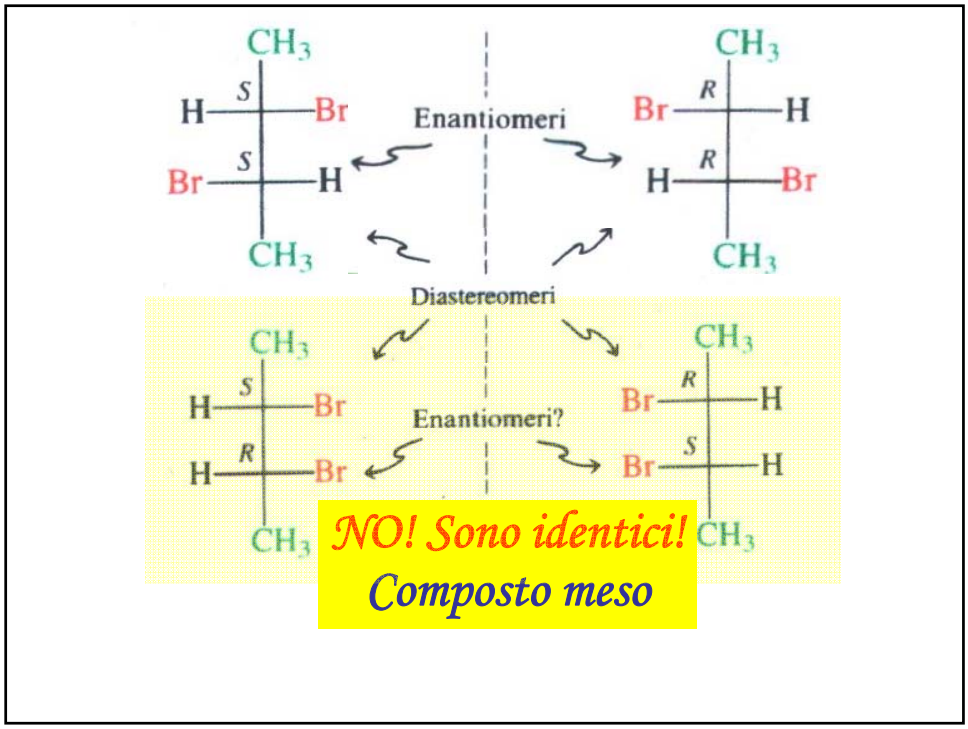
.... 2^n n. stereoisomeri max



=



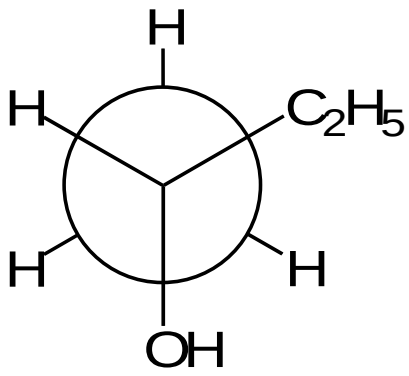

Piano speculare
Enantiomeri
(2S,3S)-2-Bromo-3-clorobutano
(2R,3R)-2-Bromo-3-clorobutano
DIASTEREOISOMERI
Enantiomeri
(2S,3R)-2-Bromo-3-clorobutano
(2R,3S)-2-Bromo-3-clorobutano

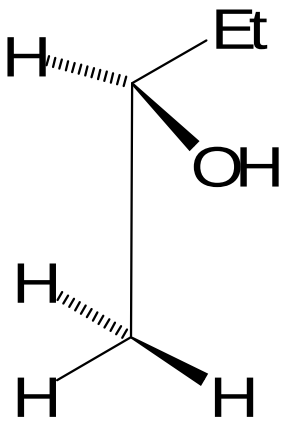

Enantiomeri
Diastereomeri
Enantiomeri?
NO! Sono identici!
Composto meso

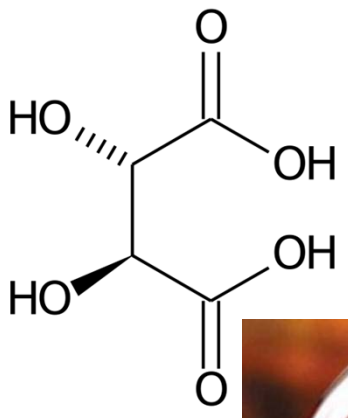
Due stereocentri che rechino gli stessi sostituenti danno origine

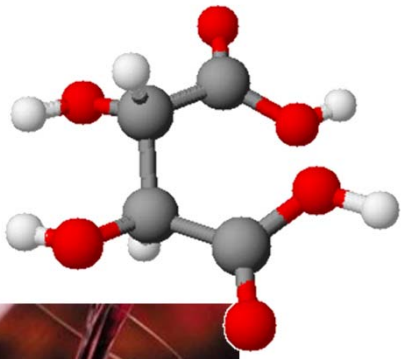
solo a tre stereoisomeri

una coppia di enantiomeri e una forma meso

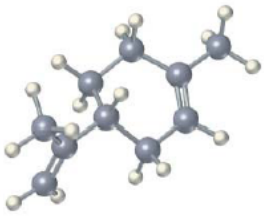


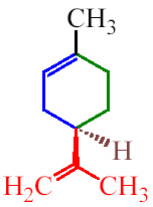




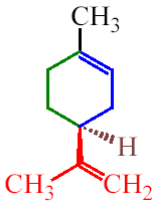


Enantiomeri in natura

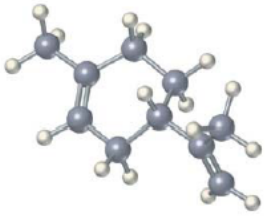




(+)-Limonene
(nelle arance)

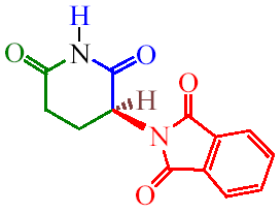


(−)-Limonene
(nei limoni)

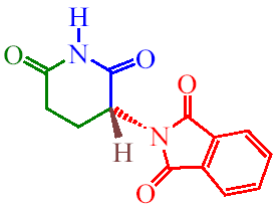


Enantiomeri in medicina

Talidomide



teratogeno



sedativo

Enantiomeri in natura

cumino

menta

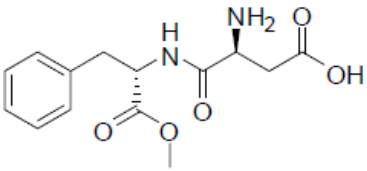
S

carvone

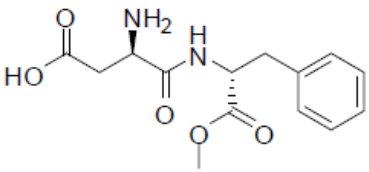
R

Enantiomeri di uso comune

Aspartame

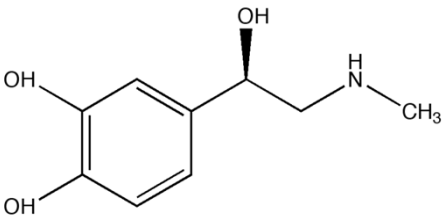


160 volte più dolce dello zucchero



amaro

Enantiomeri .... nel nostro corpo



Adrenalina R o S ?

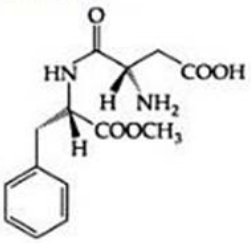
Questa molecola ha affinità 100 volte maggiore rispetto al suo enantiomero perché questo orientamento del gruppo OH favorisce l'interazione con la porzione recettoriale

Enantiomeri di uso comune

CHEMISTRY AT WORK

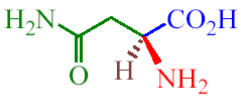
IN THE MARKETPLACE

Artificial Sweeteners



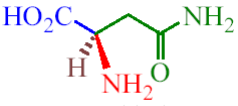
Aspartame (NutraSweet)

Scoperto nel 1965; 110 volte più dolce del saccarosio.



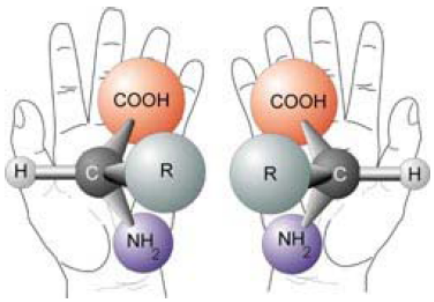
bitter taste

Asparagine

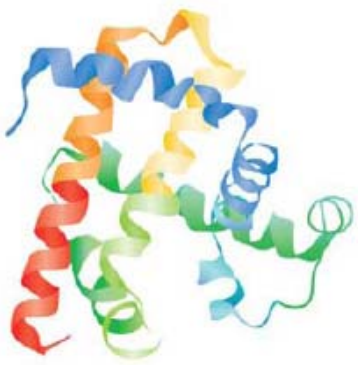


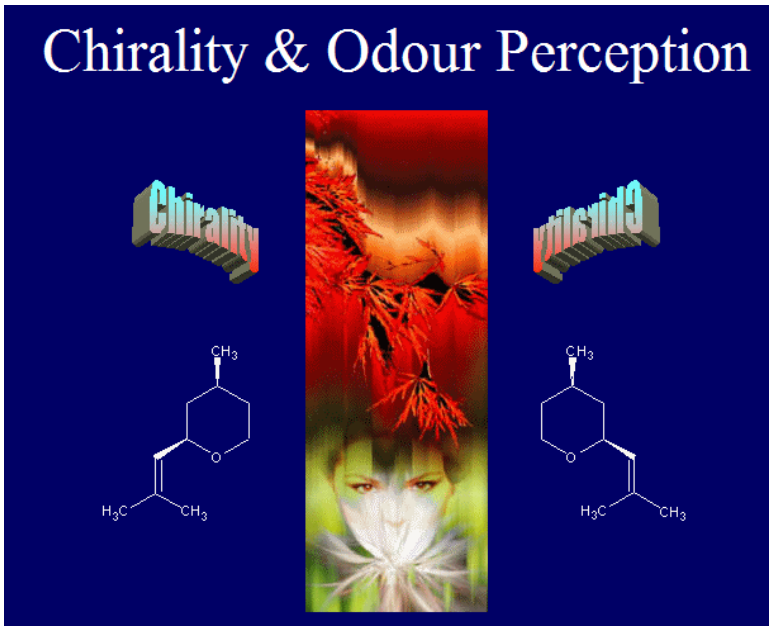
sweet taste

Enantiomeri nelle proteine



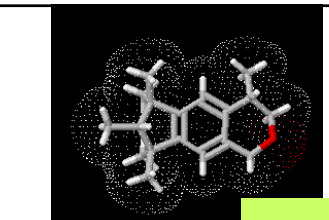
Gli Amino Acidi sono **chirali**



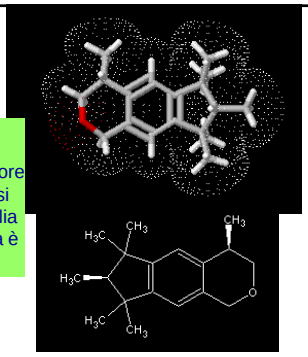


http://www.leffingwell.com/chirality/chirality.htm

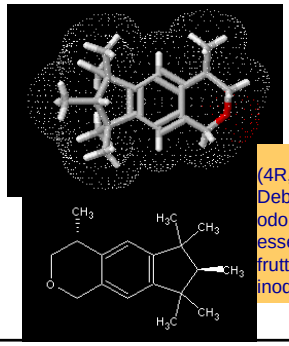
I galaxolidi



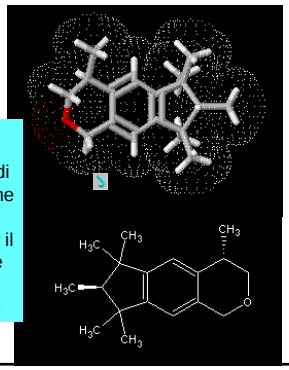
(4S,7R)
Potente odore di muschio, piacevole e pulito. La soglia olfattiva nell'aria è 0.00063 ppb



(4R,7S)
Debolissimo odore di muschio quasi inodore. La soglia olfattiva nell'aria è 0,13 ppb.



(4R,7R)
Debolissimo odore essenzialmente di frutta, per molti inodore.



(4S,7S)
Forte odore di muschio come (4S-7R) ma differisce per il suo carattere secco, per molti inodore

- MOLECOLA CHIRALE

  non è sovrapponibile alla sua immagine speculare. Condizione necessaria e sufficiente per l'esistenza di enantiomeri.

- STEREOCENTRO (ATOMO ASIMMETRICO)

  Atomo (generalmente C sp^3) che lega quattro sostituenti differenti

  - Le molecole dotate di uno stereocentro sono CHIRALI
  - Una molecola chirale ha almeno uno stereocentro

- ENANTIOMERI

  stereoisomeri che sono l'uno immagine speculare dell'altro.

  ↳ propr. chimico-fisiche identiche ad eccezione del senso di rotaz. della luce polarizzata.

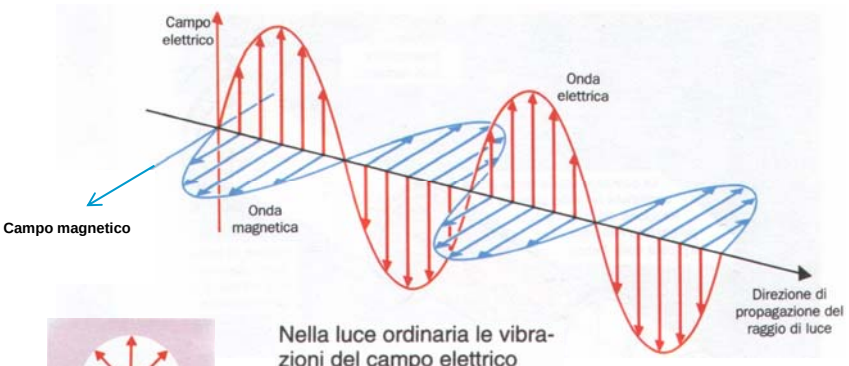
- DIASTEREOISOMERI

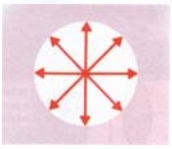
  stereoisomeri che NON SONO l'uno immagine speculare dell'altro

  ↳ pr. chimico-fisiche differenti. (pto fus; ebull; solub.

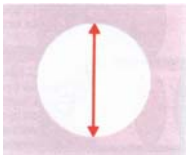
- RACEMO: miscela di due enantiomeri in parti uguali. Attiv. ottica?

- MESO: molec. sovrapponib. alla loro immagine speul. pur avendo centri chirali

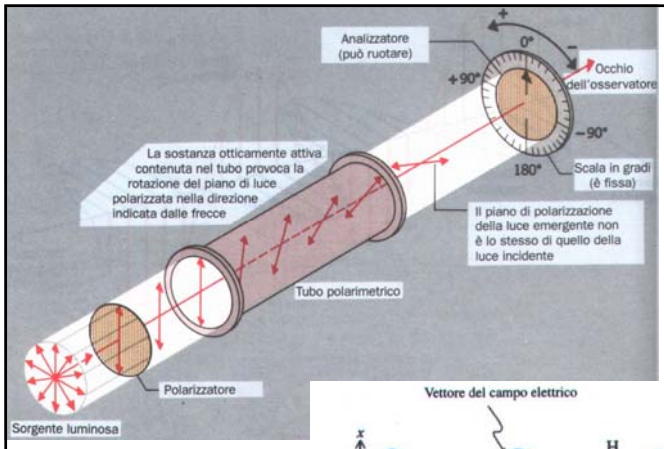


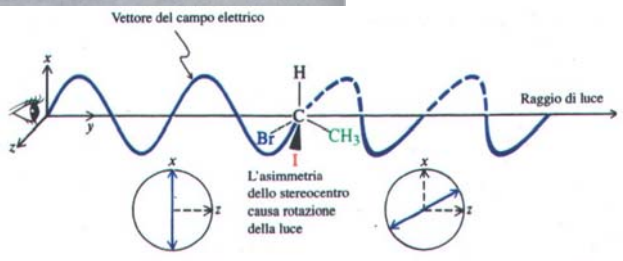


Nella luce ordinaria le vibrazioni del campo elettrico avvengono in tutti i piani perpendicolari alla direzione di propagazione del raggio.

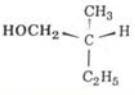


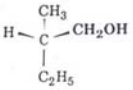
Il piano di vibrazione del campo elettrico nella luce polarizzata. In questo esempio il piano di polarizzazione è verticale.



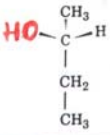


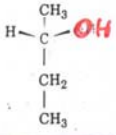
Il campo elettrico oscillante della luce polarizzata linearmente interagisce in modo ineguale con una molecola polare. La disuguaglianza fra destra e sinistra fa ruotare il piano di polarizzazione e la molecola si dice otticamente attiva.



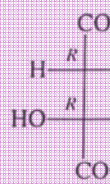


	(R)-(+)-2-metil-1-butanolo	(S)-(-)-2-metil-1-butanolo
Potere rotatorio specifico $[a]_D^{25}$	+ 5.90°	- 5.90°
Punto di ebollizione	128.9°C	128.9°C
Densità (g/ml a 20°C)	0.8193	0.8193
Indice di rifrazione (20°C)	1.4107	1.4107
Odore	fermented, fatty	ethereal, fresh

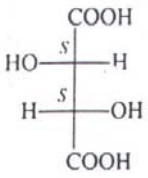




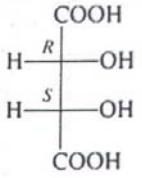
	(R)-2-butanolo	(S)-2-butanolo
Potere rotatorio specifico $[a]_D^{25}$	- 13.52°	+ 13.52°
Punto di ebollizione	99.5°C	99.5°C
Densità (g/ml a 20°C)	0.808	0.808
Indice di rifrazione (20°C)	1.397	1.397



Acido (+)-tartarico



Acido (-)-tartarico



Acido *meso*-tartarico

	Acido (+)-tartarico	Acido (-)-tartarico	Acido *meso*-tartarico
Potere rotatorio specifico $[a]_D^{20}$	+ 12.0°	- 12.0°	0°
Punto di fusione	168 - 170°C	168 - 170°C	146 - 148°C
Densità (g/ml a 20°C)	1.7598	1.7598	1.666