

STEREOCHIMICA

due concetti fondamentali

CHIRALITA'

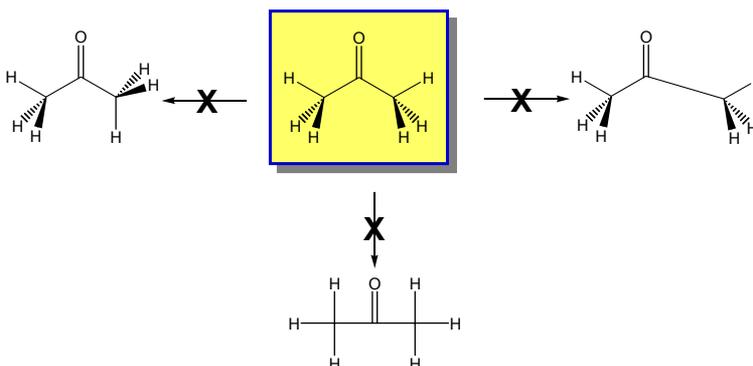
STEREOGENICITA'



SIMMETRIA

Valutazione della Simmetria di una Molecola

- ✓ La molecola deve essere rappresentata da un modello molecolare **ICONICO**, che ha la forma della molecola ma non le sue dimensioni né le sue funzioni
- ✓ Il modello molecolare deve essere **rigido ed immutabile**
- ✓ Il modello molecolare deve rappresentare la molecola nella conformazione a **più elevata simmetria**, compatibilmente con le sue caratteristiche strutturali

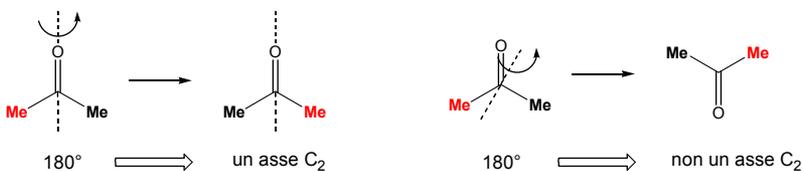


Elementi di Simmetria

Gli elementi di simmetria sono entità geometriche definite da rette, piani, punti

Elementi di Simmetria	Operazioni	Simbolo
Asse di Rotazione Semplice o Asse Proprio	Rotazione	C
Piano di Simmetria	Riflessione	σ
Asse di Roto-Riflessione o Asse Improprio	Rotazione/Riflessione	S
Centro di Inversione	Inversione	i

Un modello possiede un certo **elemento di simmetria** se eseguendo un'**operazione di simmetria** si ottiene un modello del tutto indistinguibile dall'originale



L'operazione di simmetria deve dare un modello **ISOMETRICO**



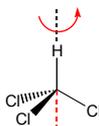
L'Operazione di Simmetria è un'**ISOMETRIA**

Asse di Rotazione Semplice o Asse Proprio C_n $1 < n < \infty$

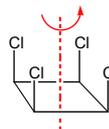
Un **asse di rotazione proprio** (C_n) è un asse che passa per l'oggetto in esame tale per cui una rotazione di $360^\circ/n$ intorno a quell'asse fornisce un modello dell'oggetto indistinguibile dall'originale



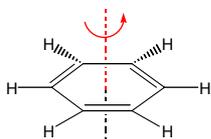
C_2



C_3



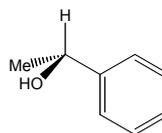
C_4



C_6



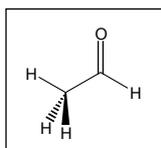
C_∞



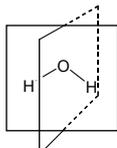
C_1

Piano di Riflessione σ

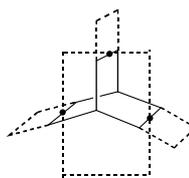
Un **piano di riflessione** (σ) è un piano che divide l'oggetto in modo che la metà del modello da una parte del piano si riflette esattamente nell'altra metà dall'altra parte del piano



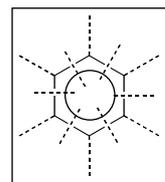
1σ



2σ

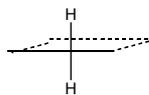


4σ

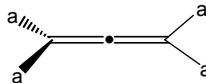


7σ

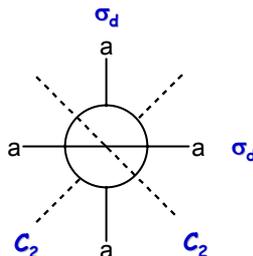
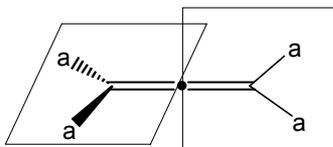
Piano di Riflessione σ



$1 + \infty \sigma$

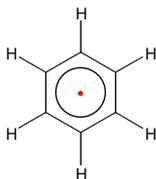


2σ

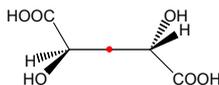


Centro di Inversione i

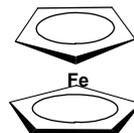
Un **centro di inversione** (i) è un punto di una molecola tale per cui muovendosi su una retta in direzioni opposte partendo da quel punto si incontrano gli stessi atomi ad uguali distanze



i nel vuoto



i su un legame

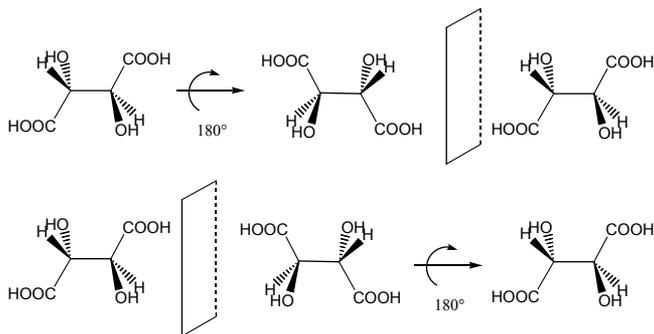


i su un atomo

Asse di Roto-Riflessione S_n

Un **asse di roto-riflessione** (S) è la combinazione di due operazioni distinte: **rotazione** rispetto ad un asse C_n seguita da una **riflessione** attraverso un piano σ_h rispetto all'asse stesso.

S_2



Asse di Roto-Riflessione S_n

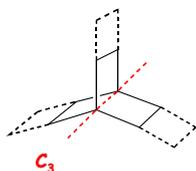
se $n=1$ $S_1 = \sigma$

se $n=2$ $S_2 = i$

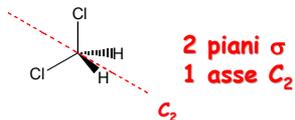
Per cui con un asse S_n si possono definire sia piani di simmetria (S_1) e centri di inversione (S_2)

Relazione tra gli elementi di simmetria

Se una molecola ha n piani di simmetria che si intersecano con un angolo di $180^\circ/n$ avrà anche un asse C_n co-lineare con l'intersezione

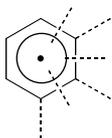


3 piani σ
1 asse C_3

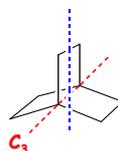


2 piani σ
1 asse C_2

Se una struttura ha n assi C_2 che si intersecano a angoli di $180^\circ/n$ allora avrà anche un asse C_n perpendicolare ai C_2 che passa sempre per l'intersezione



6 assi C_2
1 asse C_6



3 assi C_2
1 asse C_3

Le varie combinazioni possibili sono stati codificati in gruppi di elementi di simmetria che sono detti gruppi puntuali

Elementi di simmetria del primo ordine (C_n)

Elementi di simmetria del secondo ordine (σ , S_n , i)

CHIRALITA'

Una molecola è **chirale** quando non è sovrapponibile alla sua immagine speculare

Immagine speculare = entità distinta

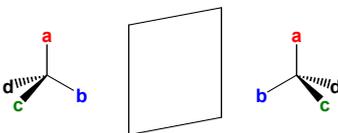
Forme Enantiomorfe:

due forme non sovrapponibili di una struttura chirale

STRUTTURA ACHIRALE

Strutture sovrapponibile alla sua immagine speculare

Consideriamo due modelli enantiomorfi:

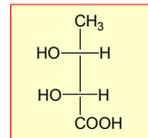


- Stessa composizione chimica
- Stessa connettività
- Le strutture possono essere scambiate riflessione
- Sono **isometriche** (identiche per forma e dimensione)
- Possono anche essere definite **isomere** (fatte delle stesse parti)

Due isomeri enantiomorfi sono detti enantiomeri

Relazioni di Isomeria

Due strutture isomere
sono isometriche?



SI

NO

Sono correlate da un'isometria del
primo ordine?

Hanno la stessa
costituzione?

SI

NO

SI

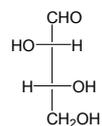
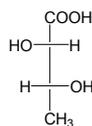
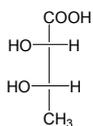
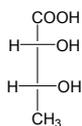
NO

omomeri

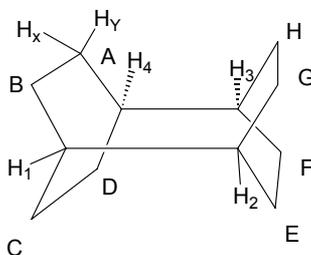
enantiomeri

diastereoisomeri

isomeri
costituzionali



Relazioni di Topicità



D_{2h}
 $3C_2, \sigma_h, 2\sigma, i$

1H NMR

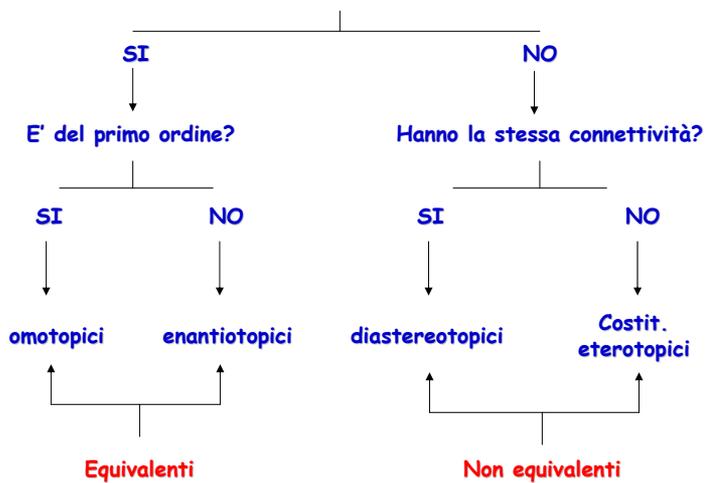
1 segnale per CH (4)
1 segnale per CH_x (8)
1 segnale per CH_y (8)

^{13}C NMR

1 segnale per CH (4)
1 segnale per CH_2 (8)

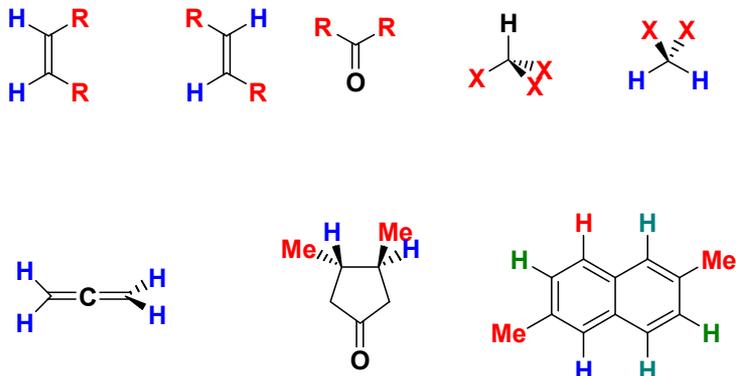
Relazioni di Topicità

Due atomi o gruppi di atomi in una molecola sono correlati da un'operazione di simmetria?



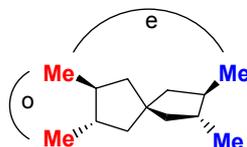
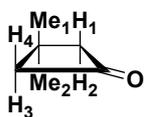
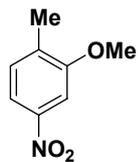
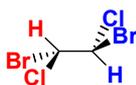
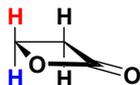
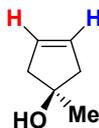
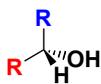
Gruppi Omotopici

Devono essere presenti assi C_n ($n > 1$) - no C_1 , S_1 , S_2



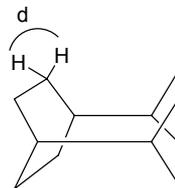
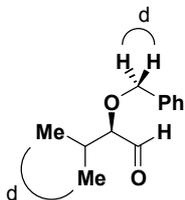
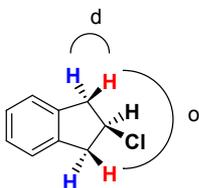
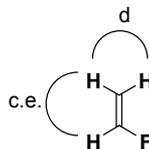
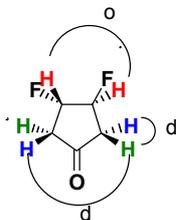
Gruppi Enantiotopici

Devono essere presenti elementi di simmetria del II ordine



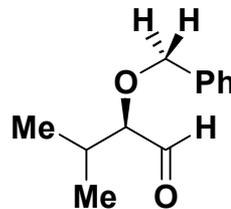
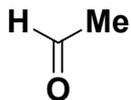
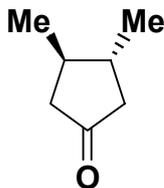
Gruppi Diastereotopici

Comprendono tutti i gruppi puntuali



Intorno di Molecole

Carbonili



Topicità relativa

Criterio di simmetria

Gruppi puntuali
non compatibili

Omotopicità

$C_n (1 < n < \infty)$

$C_{\infty v}, C_1, C_s, C_i$

Enantiotopicità

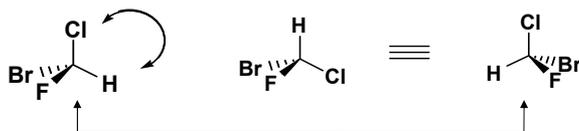
S_n

$C_{\infty v}, D_{\infty h}$ e gruppi chirali

Diastereotopicità

Non sono scambiati
da alcun elemento

$C_{\infty v}, D_{\infty h}$



Una permutazione di due leganti all'atomo di carbonio della struttura originale ha generato una struttura non coincidente con l'originale e da essa distinguibile

Non è un isomero costituzionale, ha le stesse connettività ma diversa disposizione nello spazio

ENANTIOMERI O DIASTREOISOMERI

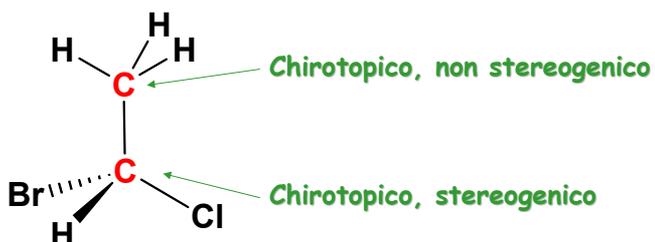


STEREOISOMERI

isomeri per disposizione spaziale

UNITA' STEREOGENICA

E' una struttura semplice per la quale una permutazione di leganti trasforma la struttura in un suo stereoisomero



STEREOCENTRI O CENTRI STEREOGENICI

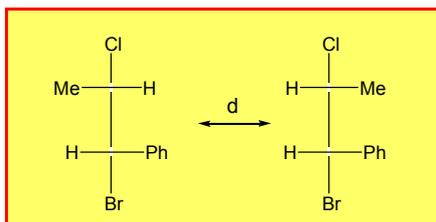


Atomi di carbonio tetrasostituiti in maniera diversa

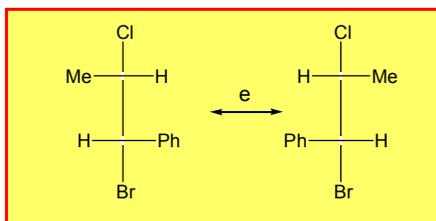
Altri elementi che possono essere stereocentri:

Si, Ge, Sn, Pb tetrasostituiti

N, P, As, Sb, S, Se trisostituiti



EPIMERI



In presenza di n stereocentri:

2ⁿ STEREOISOMERI

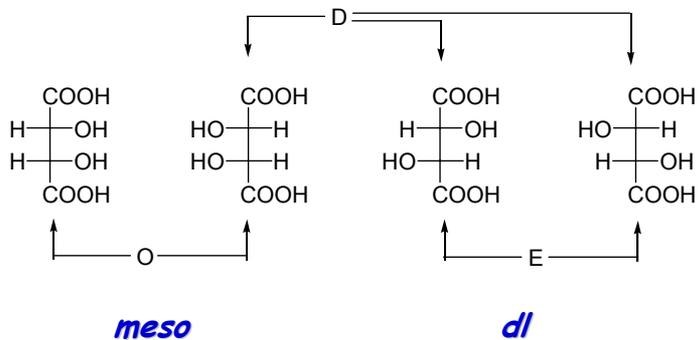
Una molecola *meso* è una molecola in cui è presente un piano di simmetria che correla i carboni con quattro sostituenti diversi

Struttura *meso* è uno stereoisomero achirale di un set di stereoisomeri che ne contiene di chirali

2^{n-1}
n dispari

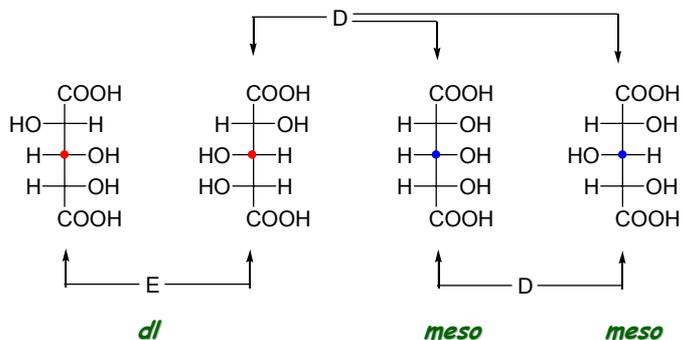
$2^{n-1} + 2^{(n-2)/2}$
n pari

ACIDO TARTARICO



Due stereocentri - tre stereoisomeri

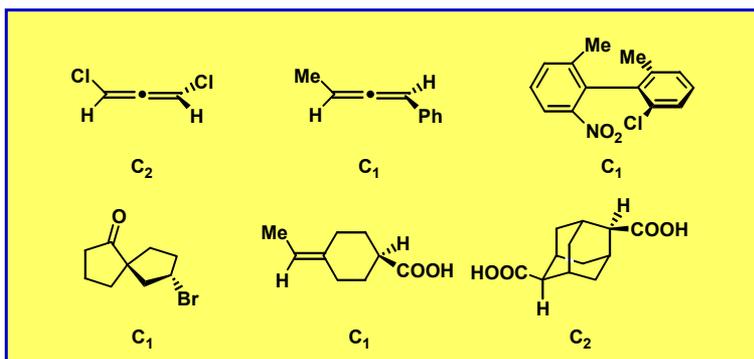
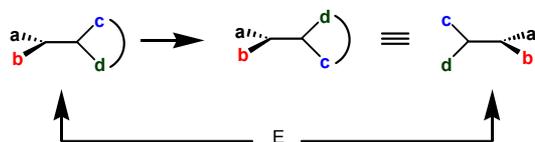
ACIDO TRIIDROSSIGLUTARICO



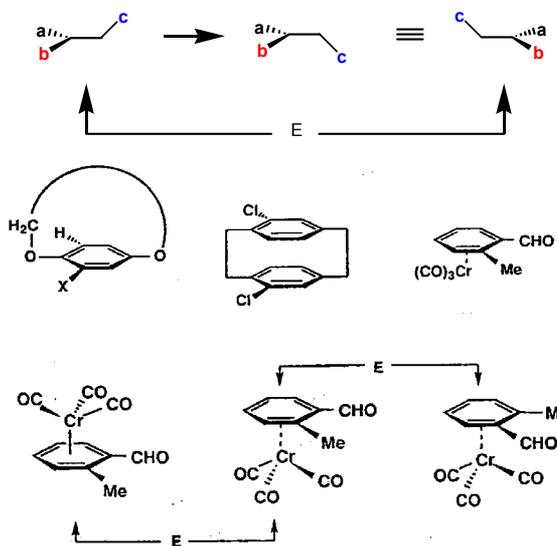
Tre stereocentri - quattro stereoisomeri

- **chirotopico, non stereogenico**
- **achirotopico, stereogenico**

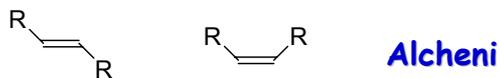
ALTRI ELEMENTI STEREOGENICI



ALTRI ELEMENTI STEREOGENICI



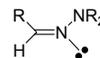
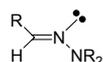
ELEMENTI STEREOGENICI che generano solo diastereoisomeri



Ossime



Immine

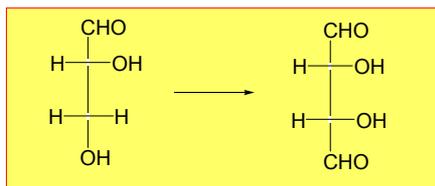
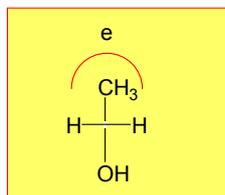
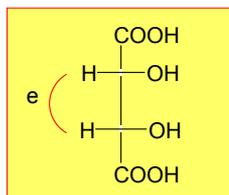


Idrazoni



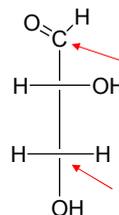
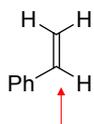
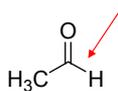
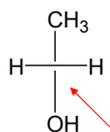
Cicloesani sostituiti

PROSTEREOGENICITA'

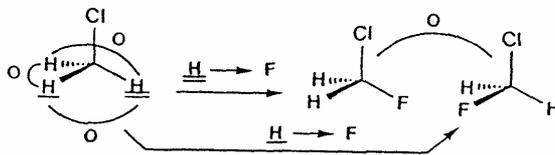


Unita' Prostereogeniche

Una struttura che può venire convertita in unità stereogenica per opportuna sostituzione di un suo legante



Gruppi Omotopici

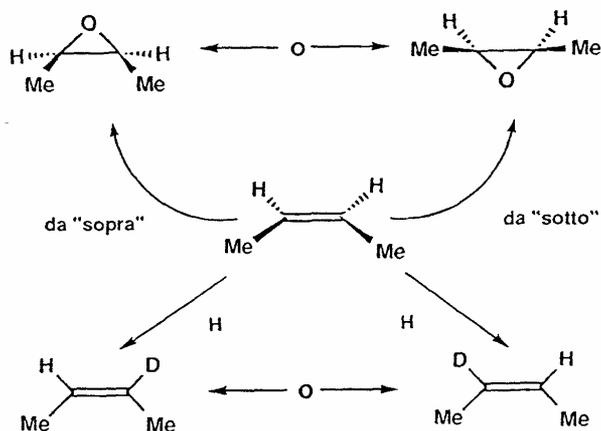


La sostituzione non genera isomeri

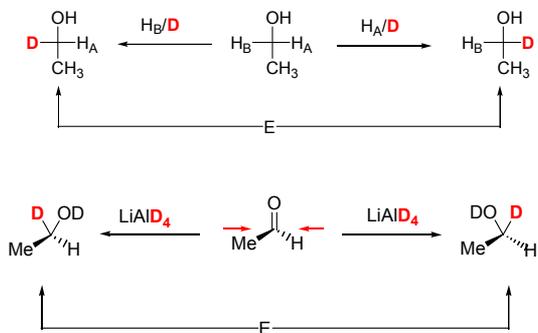


Non cambia il livello di stereogenicità
Si abbassa semplicemente la simmetria della molecola

Gruppi Omotopici



Gruppi Enantiotopici

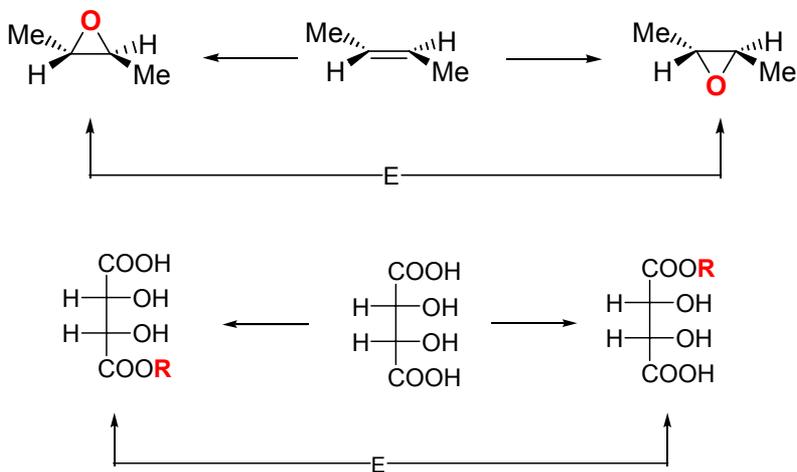


La sostituzione genera enantiomeri

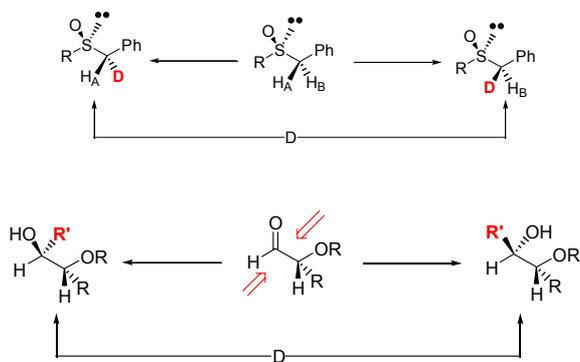


Trasforma unità prostereogeniche in stereogeniche

Gruppi Enantiotopici



Gruppi Diastereotopici



La sostituzione genera diastereoisomeri



Trasforma unità **prostereogeniche** in **stereogeniche**
Se possibile abbassa la simmetria del sistema

Gruppi Diastereotopici

