

### Lezione 3

#### Topismo

Il topismo in chimica si riferisce allo studio di parti dell'oggetto, un confronto interno, che si contrappone ad un confronto esterno che ci permette di differenziare molecole con stessa formula bruta ma organizzazione degli atomi costituenti diversa.

Il topismo studia il confronto interno tra parti della stessa molecola. Questo è interessante perché parti diverse di molecole possono avere proprietà diverse. Il confronto parte dall'interno e cerca di confrontare le parti con un confronto esterno, come se queste fossero due oggetti separati.

La prima cosa è controllare se le due parti che analizziamo sono sovrapponibili. Se lo sono, queste parti sono la stessa cosa, ed avranno proprietà uguali. Saranno quindi *omotopiche*.

Se le parti non sono sovrapponibili ma speculari, queste saranno tra loro degli enantiomeri, e saranno definite parti *enantiotopiche*.

Se le parti non sono né sovrapponibili né speculari, saranno parti *diastereotopiche*.

Conoscere in dettaglio la correlazione tra parti di molecole è fondamentale per capire l'esito di trasformazioni chimiche e biotrasformazioni, perché l'esito della reazione può cambiare a seconda della parte che si va a modificare. Serve a comprendere e prevedere se nella struttura di partenza ci sono parti che dopo la trasformazione possono dar luogo a prodotti diversi.

Parlando di molecole, parliamo di:

- Subunità omotopiche  
Indistinguibili sia da un punto di vista chimico che fisico. Hanno proprietà identiche e porteranno, dopo modifica, sempre ad oggetti con identiche proprietà.
- Subunità enantiotopiche  
Sono distinguibili solo in intorni chirali o da agenti chirali
- Subunità diastereotopiche  
Sono sempre distinguibili sia da un punto di vista chimico che fisico.

È quindi importante individuare la relazione strutturale tra le subunità, per dedurre le proprietà e prevedere l'andamento delle reazioni che le coinvolgono.

Abbiamo bisogno di descrittori assoluti della disposizione spaziale dei sostituenti.

Useremo la rappresentazione di Fischer, ed i descrittori pro-R e pro-S.

I descrittori pro-R e pro-S si ottengono nel seguente modo:  
(svolto su quaderno blu)

1. Si identifica la molecola di cui si vuole capire se in seguito ad una sostituzione si possono creare enantiomeri.

2. Si sostituiscono i due sostituenti uguali, uno per volta, con il loro isotopo più pesante

3. Si valuta se si formano enantiomeri. Se non si formano allora è indifferente, la reazione darà comunque il prodotto che cerchiamo. Se si formano enantiomeri, classifichiamoli secondo Cahn Ingold Prelog.

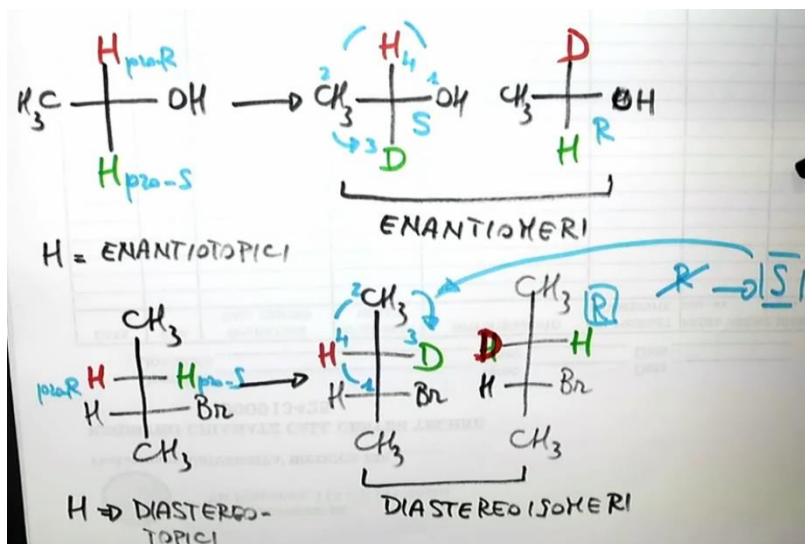
L'enantiomero levogiro sarà il pro-S.

L'enantiomero destrogiro sarà il pro-R

Se nella configurazione studiate l'atomo a priorità più bassa non si allontana dall'osservatore (secondo proiezione di Fischer) va invertita la classificazione di Cahn-Ingold-Prelog.

R diventa S ed S diventa R.

4. Ovviamente il prodotto che risulta alla fine della trasformazione che si effettua nella realtà andrà di nuovo valutato e riclassificato secondo Cahn Ingold Prelog.



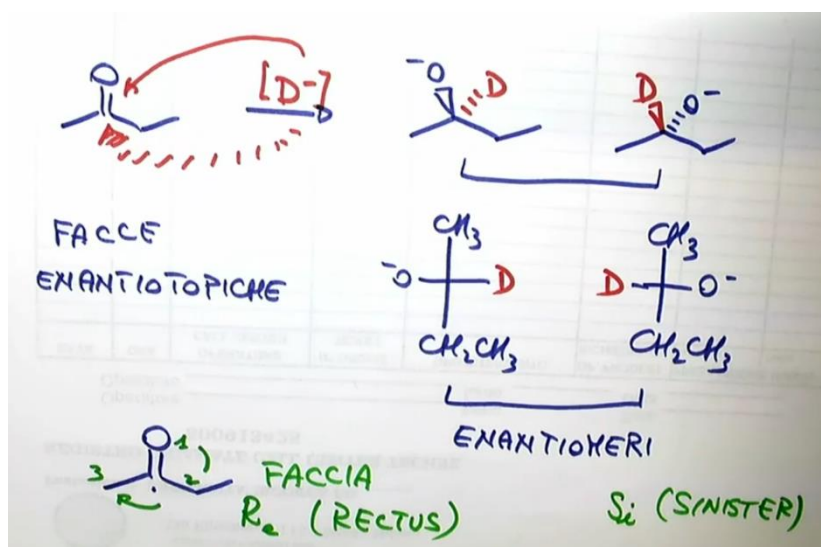
Il carbonio che causa la comparsa di enantiomeri o diastereoisomeri si chiama **pro stereogenico**.

Abbiamo visto come si valuta la stereoisomeria su atomi di carbonio ibridati sp<sup>3</sup>.

Vediamo ora come funziona su carbonio ibridato sp<sup>2</sup>.

Negli atomi di carbonio ibridati sp<sup>2</sup> (doppio legame C-C) i costituenti sono posizionati su un piano, dobbiamo quindi confrontare le facce del piano.

A seconda che si modifichi l'una o l'altra faccia del piano, la situazione può cambiare.



Rispetto a questo caso, vedremo gli enzimi della classe delle **alcol deidrogenasi**, che sono in grado di distinguere facce enantiotopiche.

Nelle strutture con carbonio  $sp^2$  facciamo riferimento alla faccia, non al costituente. Quindi noi cerchiamo la modifica di una faccia. Le facce prendono il nome di Re ed Si, che sono i descrittori delle molecole nel caso dei carboni  $sp^2$ .