Selettività

DUE TIPI DI SELETTIVITA' IN CHIMICA

1. SELETTIVITA' RISPETTO AL SUBSTRATO = SPECIFICITA':

A
$$\xrightarrow[k_A]{}$$
 X

 $k_A \neq k_B$

A e B, X e Y isomeri

B $\xrightarrow[k_B]{}$ Y

2. SELETTIVITA' RISPETTO AL PRODOTTO:

$$A \longrightarrow X + Y + Z + \dots \qquad [X] \neq [Y] \neq [Z]$$

Stereospecificità

Reazione **Stereospecifica** è una reazione in cui il meccansimo fa sì che la stereochimica del composto di partenza determina la stereochimica del prodotto finale

Es: SN₂ è una reazione STEREOSPECIFICA

Solo un prodotto possibile, come conseguenza del meccanismo

Stereoselettività

Reazione **Stereoselettiva** è una reazione in cui si forma uno stereoisomero del prodotto preferenzialmente rispetto ad un altro. Il meccansimo non impedisce la formazione di due (o più stereoisomeri) ma uno predomina.

ADDIZIONE AL C=O: può essere STEREOSELETTIVA

2 prodotti possibili, uno predomina

Stereoselettività

STEREOSELETTIVITA' discriminazione fra gruppi o facce di una molecola con formazione preferenziale di un prodotto stereoisomero (di diversi possibili) a partire da un singolo substrato.

DIASTEREOSELETTIVITA' discriminazione fra gruppi diastereotopici o facce diastereotopiche di una molecola con formazione preferenziale di un DIASTEREOISOMERO di più possibili

ENANTIOSELETTIVITA' discriminazione fra gruppi enantiotopici o facce enantiotopiche di una molecola con formazione preferenziale di un ENANTIOMERO

Stereoselettività

Se i possibili prodotti sono due, X e Y:

r = [X]/[Y] rapporto dei prodotti

$$e = \frac{[X]-[Y]}{[X]+[Y]}$$

Eccesso del prodotto

ee se i prodotti sono enantiomeri

de se i prodotti sono diastereoisomeri

Diastereoselettività

Implica la formazione di molecole con due o più centri stereogenici, con formazione di diastereoisomeri

 Viene creato un nuovo centro stereogenico a partire da una molecola chirale e un reagente achirale con formazione preferenziale di un diastereoisomero.

Addizione a facce diastereotopiche

Controllo della stereochimica relativa

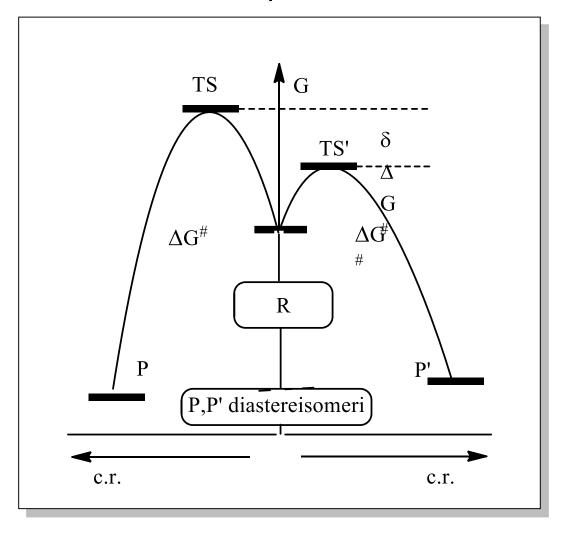
Diastereoselettività

 Vengono creati due nuovi centri stereogenici a partire da substrato e reagente achirale con formazione preferenziale di un diastereoisomero

Controllo della stereochimica relativa

Diastereoselettività

Controllo cinetico: Formazione favorita del diastereosimero che si forma attraverso SdT a più bassa

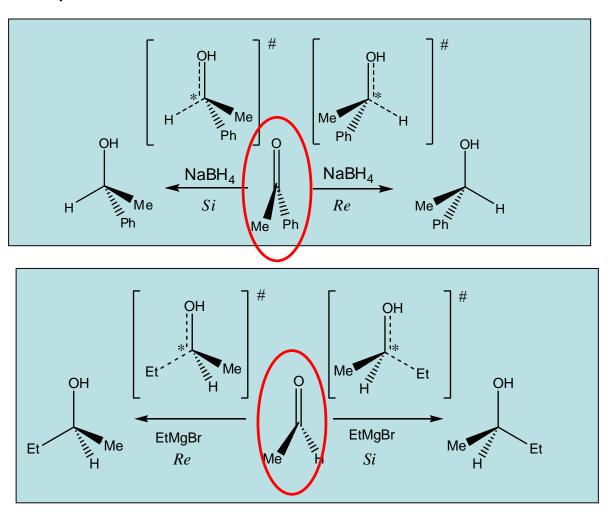


Enantioselettività

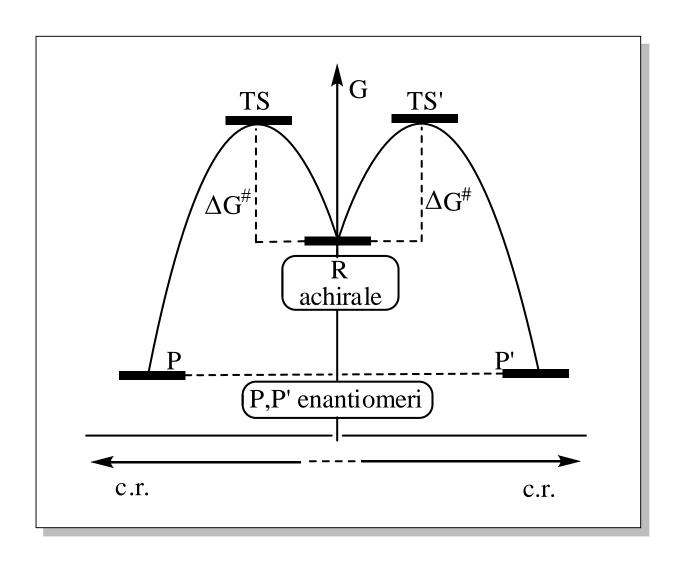
Implica la formazione di molecole con un centro stereogenico (o più centri stereogenici) a partire da un substrato prochirale con formazione di enantiomeri.

Formazione di racemi

Reazione fra substrato achirale con facce enantiotopiche (prochirale) + reagente achirale. Formazione NON enantioselettiva di uno stereocentro, generazione di prodotti racemi.



Centro chirale generato da un substrato prochirale + reagente achirale. Generazione di prodotti racemi



Enantioselettività

Viene creato un centro stereogenico a partire da un substrato prochirale

Addizione a facce enantiotopiche di un substrato prochirale mediante reattivo (o catalizzatore) chirale enantiomericamente puro

(-)-DAIB = (-)-(dimetilamino)isoborneolo

Centro chirale generato da un substrato achirale + reagente (o catalizzatore) chirale. Reazione enantioselettiva

