

## STEREOISOMERIA

### 1. – Un po' di ottica.

La luce si può rappresentare come un'onda elettromagnetica che si propaga in una direzione vibrando all'interno di un piano. Un raggio di luce monocromatica si può considerare perciò come un fascio di onde di uguale lunghezza d'onda, in fase tra loro, che si propagano lungo una stessa direzione. In Fig.1 si vede un fascio di onde di questo tipo che passa attraverso un **filtro polarizzatore**, che assorbe tutte le onde tranne quella che vibra in un certo piano. La luce che emerge dopo il filtro è detta **luce polarizzata verticalmente**. Se sul suo cammino incontra un **filtro analizzatore**, analogo al filtro polarizzatore, riuscirà ad attraversarlo solo se i due filtri sono disposti in modo da lasciar passare le onde vibranti nello stesso piano. Nel caso in Fig.1, il filtro 2 dovrebbe venire ruotato di  $90^\circ$  per lasciar passare la radiazione.

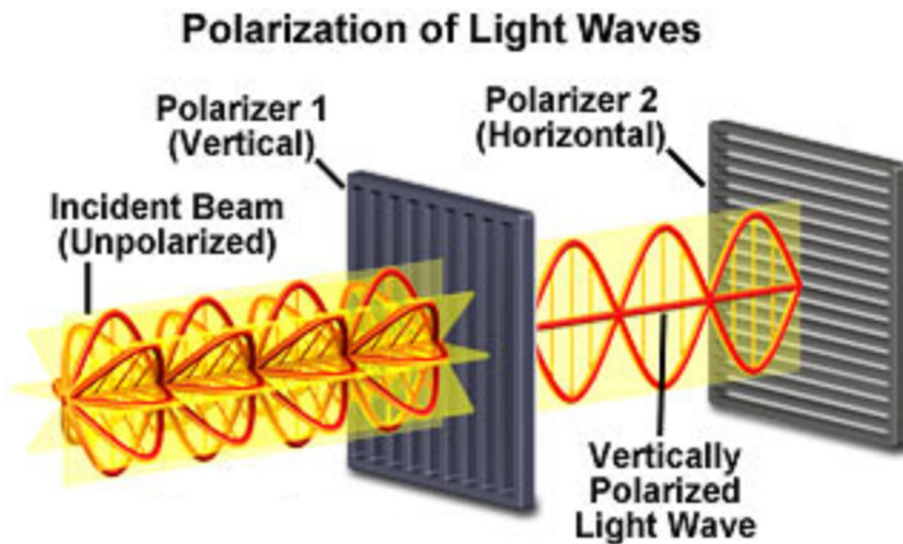
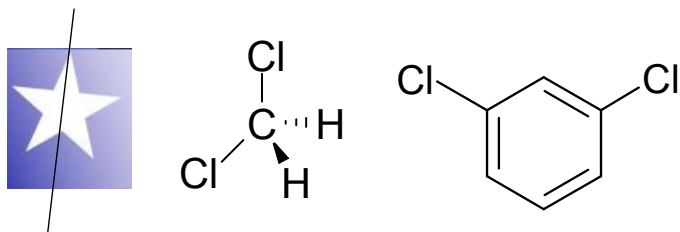


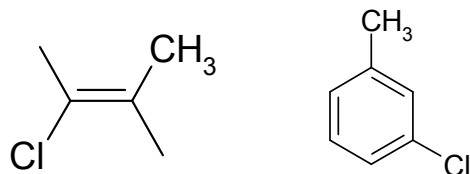
Figura 1 – Polarizzazione della luce

In una molecola, gli elettroni non sono liberi di oscillare ugualmente in tutte le direzioni (la polarizzabilità delle molecole è anisotropa). Quando la luce attraversa una soluzione o un cristallo, le molecole che ne fanno parte influenzano il campo elettromagnetico tramite i loro elettroni. Interagendo con gli elettroni oscillanti, le radiazioni elettromagnetiche polarizzate ruotano sempre lievemente il proprio piano di oscillazione; in un grande insieme di molecole, però, per ogni molecola che incontra la luce ce n'è una identica, orientata come la sua immagine speculare, che annulla esattamente il suo effetto. Occorre infatti dire che ogni cosa ha una propria immagine speculare, alla quale però non è sempre identica. Un oggetto dotato di un piano di simmetria è perfettamente sovrapponibile alla propria immagine speculare (Fig. 2):

**Figura 2 – Oggetti identici alla propria immagine speculare.**



Oggetti planari, come un guanto da forno o le seguenti molecole:



sono sovrapponibili alla propria immagine speculare per semplice ribaltamento:

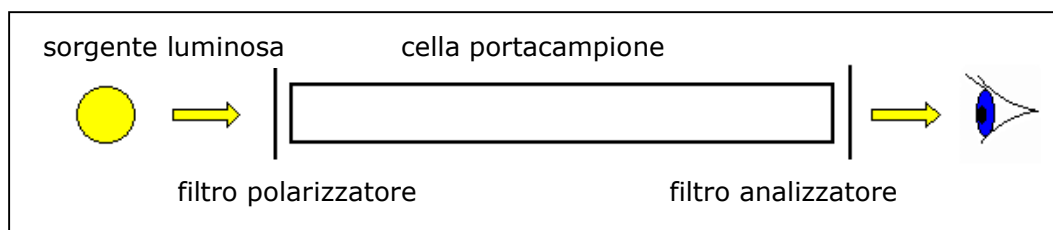


Oggetti o molecole tridimensionali, invece, in assenza di un piano di simmetria, possono non essere identici alla propria immagine speculare:



E' il caso di molecole organiche in cui un atomo di carbonio, ibridizzato  $sp^3$ , è legato a quattro atomi o gruppi diversi tra loro. La molecola e la sua immagine speculare sono fra loro **enantiomere** e la miscela in parti uguali dei due enantiomeri è detta **racemo**.

La luce polarizzata che attraversa una miscela racema non subisce spostamento del piano di vibrazione, perché l'effetto di ogni molecola è sempre esattamente compensato da quello della sua immagine speculare. Ma se la luce attraversa una soluzione contenente un solo enantiomero (o una miscela dei due in quantità diverse) gli effetti non si elidono completamente, si ha una differenza fra gli indici di rifrazione delle due componenti e come risultato il piano di propagazione della luce viene ruotato di un angolo  $\alpha$ .



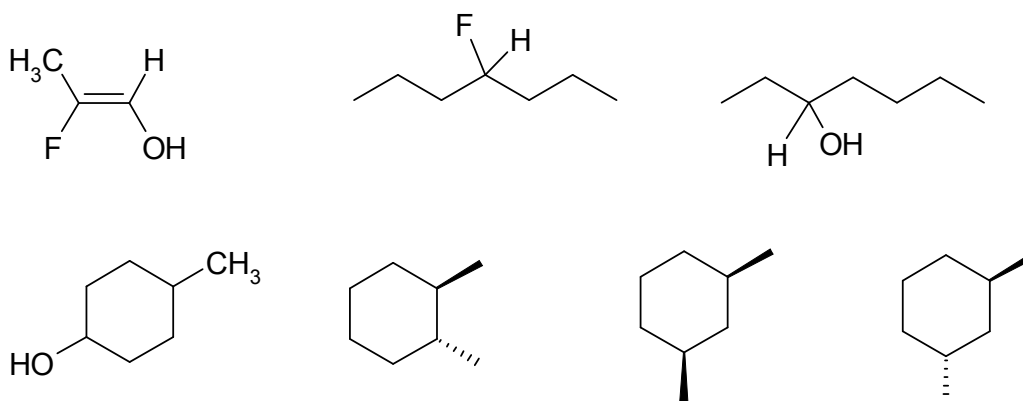
**Figura 3 – Schema di un polarimetro.**

In Fig. 3 è rappresentato lo strumento (**polarimetro**) in grado di misurare questo effetto: se all'inizio i due filtri, polarizzatore e analizzatore, sono paralleli, e se nella cella c'è una sostanza **chirale** (dal greco  $\chi\epsilon\iota\rho\omicron\sigma$  = mano) non racema, l'osservatore non vede luce: per poterla vedere deve ruotare il filtro analizzatore finché la direzione attraverso la quale il filtro lascia passare la luce collima con il nuovo piano di vibrazione. Il dato che si ottiene, cioè l'angolo di rotazione, è proporzionale al numero di molecole otticamente attive che la luce incontra sul proprio cammino, e quindi dipende sia dalla **lunghezza** della cella di misura che dalla **concentrazione** della soluzione. **rotazione specifica**  $[\alpha]_D = \alpha / \ell c$

$\ell$  = lunghezza della cella (dm);

$c$  = concentrazione della soluzione ( $\text{g cm}^{-3}$ ).

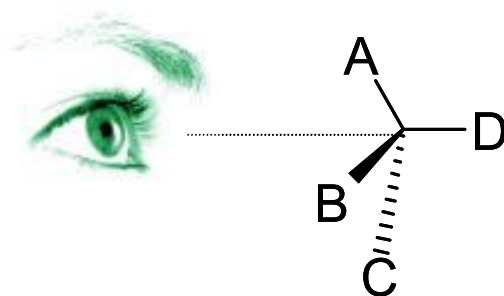
La rotazione specifica dipende dal solvente, da T e dalla  $\lambda$  della luce polarizzata (D indica la lunghezza d'onda della linea D di emissione del sodio, pari a 5893 Å). Per sostanze pure,  $c$  corrisponde alla densità. Se un enantiomero ruota il piano di un certo angolo verso destra, l'altro lo ruota dello stesso angolo verso sinistra. Se è presente un solo enantiomero il campione è detto **otticamente puro**. Se è presente una miscela dei due enantiomeri, ma in quantità diverse, l'angolo di rotazione della luce dipenderà dall'entità dell'eccesso dell'enantiomero presente in maggior quantità.



**Problemi:** Riconoscere, fra le seguenti molecole, quelle che contengono un centro di asimmetria. Scrivere la formula di struttura del più piccolo alcano chirale.

### Nomenclatura delle sostanze chirali.

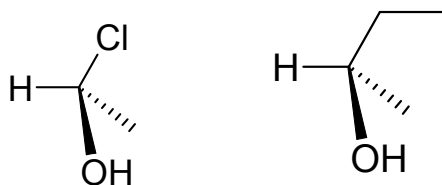
Il primo problema che si presenta è allora quello di distinguere, nel nome, un enantiomero dall'altro. Vi sono vari tipi di convenzioni, messe a punto in momenti diversi. Attualmente, la nomenclatura sistematica accettata internazionalmente prevede di numerare i gruppi legati al C asimmetrico in ordine di priorità (si considera la massa atomica del primo atomo legato, se è uguale si procede al secondo e così via, come nell'ordine alfabetico di una lista di nomi), poi di disporre la molecola col gruppo a minor priorità dietro rispetto all'osservatore, e vedere se gli altri gruppi, andando dal più grande al più piccolo, si susseguono in senso orario (R = rectus) o antiorario (S = sinister), come in Fig.4.



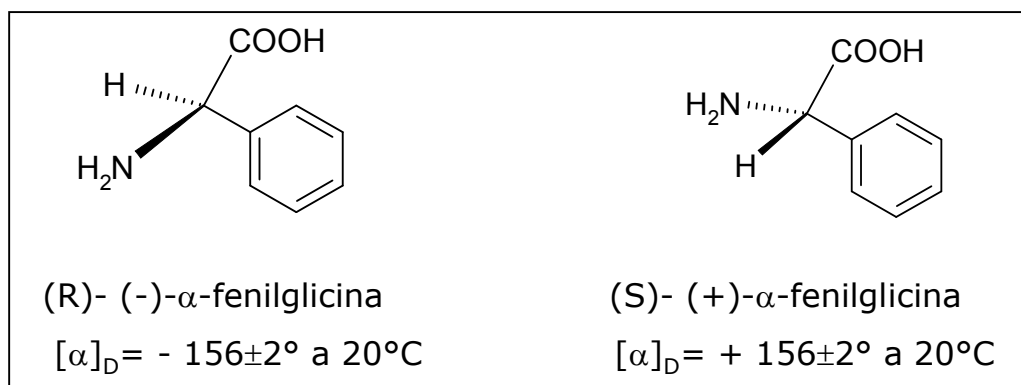
**Figura 4 – Come definire se un carbonio asimmetrico è R oppure S**

Nell'esempio indicato, se la priorità, dal più grande al più piccolo, è  $A > B > C > D$ , i primi tre si susseguono in senso orario e l'enantiomero è R.

**Problema.** Dare il nome corretto alle due molecole seguenti:

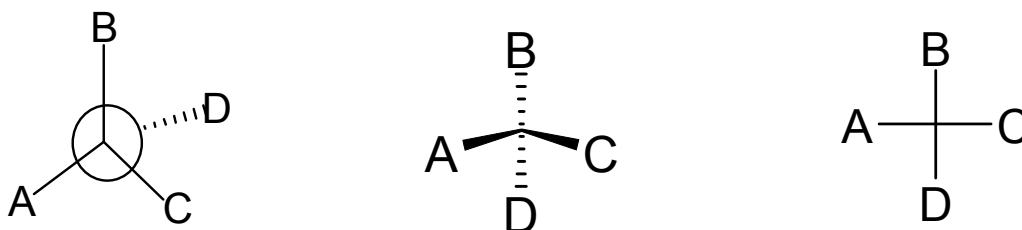


Nel caso degli zuccheri e molecole correlate, viene ancora talvolta usata una nomenclatura più vecchia, che usa le lettere D e L, e che verrà brevemente indicata nel relativo capitolo. Comunque, il fatto che la **configurazione assoluta** di una data molecola sia R o S **non ha alcuna relazione** col verso di rotazione del piano della luce polarizzata, che non è prevedibile a priori in base alla struttura. Gli amminoacidi naturali che costituiscono le proteine hanno tutti configurazione S; non è detto però che ruotino tutti il piano della luce polarizzata dalla stessa parte. Si indica con (+) l'enantiomero che ruota verso destra il piano della luce, con (-) quello che lo ruota a sinistra.



**Figura 5 – Un amminoacido naturale. R e S indicano la configurazione assoluta, mentre (+) e (-) indicano il verso di rotazione della luce polarizzata.**

L'altro problema è quello di rappresentare schematicamente i diversi enantiomeri in un disegno a due dimensioni. Uno dei metodi più usati è quello delle **proiezioni di Fischer**, in cui le linee orizzontali rappresentano legami diretti verso l'osservatore e quelle verticali legami diretti lontano dall'osservatore, come in Fig. 6.

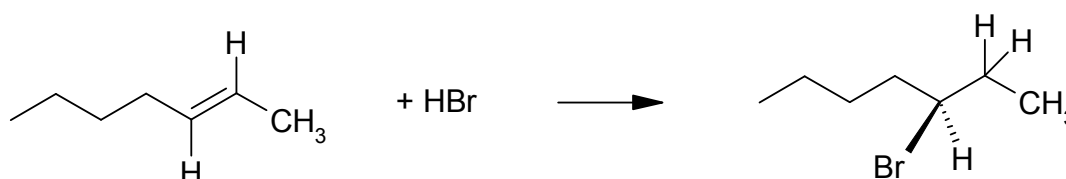


**Figura 6. La struttura a sinistra va vista con il cerchio che rappresenta l'atomo di C chirale, con A, B e C che puntano verso l'osservatore. Questa struttura (enantiomero R) viene leggermente ruotata in maniera da avere i sostituenti B e D che puntano indietro mentre A e C vengono in avanti. A questo punto si "schiaccia" la molecola sul piano del foglio.**

Per trasformare una proiezione di Fischer in un'altra equivalente dello **stesso enantiomero** si possono scambiare fra loro **due coppie** di sostituenti a piacere. **Scambiandone una sola si ottiene l'altro enantiomero.**

### Proprietà chimiche.

Due enantiomeri sono, chimicamente, la stessa molecola; ciò significa che hanno le stesse proprietà fisiche (punto di fusione e di ebollizione, densità, tensione di vapore a una data T, indice di rifrazione ecc.) e lo stesso comportamento chimico, così come due viti uguali ma con filettatura opposta hanno lo stesso peso, le stesse proprietà magnetiche e, una volta in opera, "tengono" ugualmente bene. **L'unico modo per differenziare due enantiomeri è quello di usare un mezzo chirale.** Così, due enantiomeri avranno diversa solubilità in un solvente chirale (non racemo) e reagiranno con diversa velocità con un reagente chirale. Allo stesso modo, un guanto destro non si infila ugualmente bene sulla mano destra e sulla mano sinistra. Se si fa avvenire una reazione chimica, in seguito alla quale si forma un nuovo atomo di C asimmetrico, come ad es. la reazione di Fig.7:

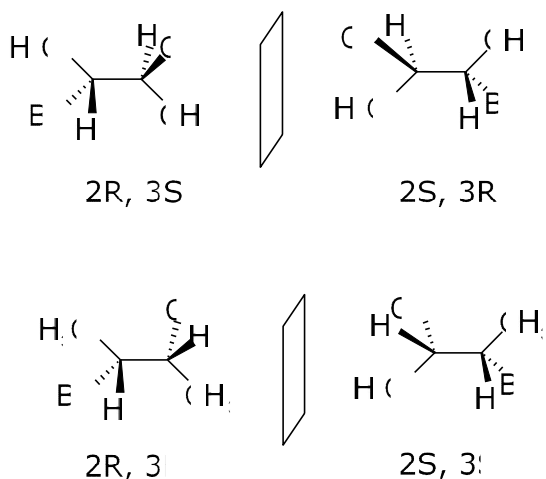


**Figura 7 – Somma di HBr a 2-eptene: il C in posizione 3 del prodotto è asimmetrico.**

il prodotto sarà racemo, a meno che la reazione sia stata realizzata usando un solvente o un catalizzatore chirale, che abbiano reso preferenziale la formazione di un enantiomero rispetto all'altro.

### Diastereoisomeri

Una molecola può avere più di un atomo di carbonio asimmetrico. Nel caso ad esempio che ve ne siano due, come in Fig.8:



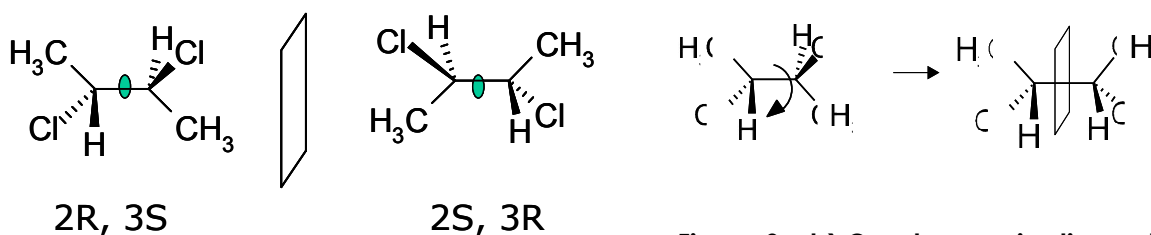
i due isomeri superiori sono enantiomeri fra loro, dato che **entrambi** i C asimmetrici sono immagini speculari fra loro. Così pure i due isomeri inferiori.

Le molecole che si trovano una sopra l'altra, invece, hanno un C uguale e l'altro speculare, quindi non sono ne' uguali ne' enantiomere, ma sono **sostanze diverse** a tutti gli effetti.

**Figura 8 – Gli isomeri del 2-bromo-3-clorobutano**

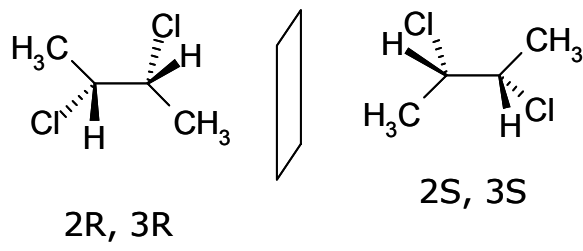
Due molecole che hanno sia centri chirali uguali, sia speculari si dicono **DIASTEREOISOMERI**, e sono sostanze diverse, anche per le proprietà fisiche (ad es. T. di ebollizione diversa, anche se probabilmente molto simile). Si possono quindi separare fra loro con normali metodi fisici o chimici, senza l'aiuto di mezzi chirali.

Il massimo numero di stereoisomeri possibili per un composto che ha n atomi asimmetrici è  $2^n$ . Vi può essere anche un numero di stereoisomeri minore del massimo possibile, qualora alcuni siano uguali fra loro, il che avviene se sono presenti elementi di simmetria, come nel caso del 2,3-diclorobutano (Fig. 9)



**Figura 9 – a)** La coppia di enantiomeri  $2R,3S$  /  $2S,3R$  è intrinsecamente inattiva per la presenza di un centro di simmetria all'interno della molecola.

**Figura 9 – b)** Questa coppia di enantiomeri viene detta forma *meso*, e non presenta attività ottica: le due immagini speculari sono identiche per la presenza di un piano di simmetria: una metà è speculare all'altra metà.



**Figura 9 - c) L'altra coppia di enantiomeri costituisce invece un racemo (se in ugual quantità): le due molecole speculari qui non sono uguali.**